



HAL
open science

Vers une catalyse coopérative : conception de nouveaux édifices hétérobimétalliques supportés sur silice

Sébastien Lassalle

► To cite this version:

Sébastien Lassalle. Vers une catalyse coopérative : conception de nouveaux édifices hétérobimétalliques supportés sur silice. Catalyse. Université de Lyon, 2021. Français. NNT : 2021LYSE1039 . tel-03916739

HAL Id: tel-03916739

<https://theses.hal.science/tel-03916739v1>

Submitted on 31 Dec 2022

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.



N°d'ordre NNT :
2021LYSE1039

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON

opérée au sein de
l'Université Claude Bernard Lyon 1

Ecole Doctorale ED 206
Ecole Doctorale de Chimie de Lyon

Spécialité de doctorat : Chimie
Discipline : Chimie organométallique de surface et catalyse

Soutenue publiquement le 26/02/2021, par :
Sébastien LASSALLE

Vers une catalyse coopérative : conception de nouveaux édifices hétérobimétalliques supportés sur silice

Devant le jury composé de :

Dr. Narcis AVARVARI
Pr. Christophe COPÉRET
Pr. Abderrahmane AMGOUNE
Dr. Sylviane SABO-ETIENNE
Dr. Chloé THIEULEUX
Dr. Clément CAMP
Dr. Céline CHIZALLET

Rapporteur
Rapporteur
Président du jury
Examinatrice
Directrice de thèse
Co-directeur de thèse
Invitée

CNRS Angers
ETH Zürich
UCBL1
CNRS Toulouse
CNRS Lyon
CNRS Lyon
IFPEN

Université Claude Bernard – LYON 1

Administrateur provisoire de l'Université	M. Frédéric FLEURY
Président du Conseil Académique	M. Hamda BEN HADID
Vice-Président du Conseil d'Administration	M. Didier REVEL
Vice-Président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire	M. Philippe CHEVALLIER
Vice-Président de la Commission de Recherche	M. Jean-François MORNEX
Directeur Général des Services	M. Pierre ROLLAND

COMPOSANTES SANTE

Département de Formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine	Directrice : Mme Anne-Marie SCHOTT
Faculté d'Odontologie	Doyenne : Mme Dominique SEUX
Faculté de Médecine et Maïeutique Lyon Sud - Charles Mérieux	Doyenne : Mme Carole BURILLON
Faculté de Médecine Lyon-Est	Doyen : M. Gilles RODE
Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation (ISTR)	Directeur : M. Xavier PERROT
Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques (ISBP)	Directrice : Mme Christine VINCIGUERRA

COMPOSANTES & DEPARTEMENTS DE SCIENCES & TECHNOLOGIE

Département Génie Electrique et des Procédés (GEP)	Directrice : Mme Rosaria FERRIGNO
Département Informatique	Directeur : M. Behzad SHARIAT
Département Mécanique	Directeur M. Marc BUFFAT
Ecole Supérieure de Chimie, Physique, Electronique (CPE Lyon)	Directeur : Gérard PIGNAULT
Institut de Science Financière et d'Assurances (ISFA)	Directeur : M. Nicolas LEBOISNE
Institut National du Professorat et de l'Education	Administrateur Provisoire : M. Pierre CHAREYRON
Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1	Directeur : M. Christophe VITON
Observatoire de Lyon	Directrice : Mme Isabelle DANIEL
Polytechnique Lyon	Directeur : Emmanuel PERRIN
UFR Biosciences	Administratrice provisoire : Mme Kathrin GIESELER
UFR des Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives (STAPS)	Directeur : M. Yannick VANPOULLE
UFR Faculté des Sciences	Directeur : M. Bruno ANDRIOLETTI

En mémoire de mon grand-père, Philippe Lacan.

Dédiée à ma femme, Claire, et ma fille, Héloïse.

Résumé

La chimie organométallique a été étudiée principalement au prisme d'espèces moléculaires monométalliques. Nous pensons que la combinaison de deux métaux de nature différente, en interaction par une liaison métal-métal, et supportés sur une silice, ouvre la voie à de nouvelles perspectives, en tirant parti d'effets de coopération métal-métal et des avantages de l'isolement de site grâce à l'immobilisation sur un support. Pour ce faire, nous avons d'abord étudié la synthèse et la réactivité de complexes hétérobimétalliques moléculaires, en mettant à profit la réaction d'élimination d'alcane entre un alkyle précoce et un hydrure tardif, permettant notamment l'accès à des complexes basés sur les couples Ta-Ir et Hf-Ir. La recherche de modèles moléculaires des espèces greffées, en utilisant des dérivés phénoliques, silanols et polysilsesquioxanes, a été essentielle afin d'anticiper la réactivité de ces édifices polymétalliques avec le support. Deux méthodologies d'accès aux analogues supportés ont ensuite été développées. La première repose sur un greffage direct des complexes moléculaires conduisant à des édifices supportés bien définis. La deuxième est une approche séquentielle, qui repose sur le greffage d'un premier complexe monométallique, pouvant servir de centre réactif afin d'incorporer le second métal. Malgré des différences structurelles, ces approches ont permis l'accès à des édifices tardif-précoce bien définis, qui font partie des premiers complexes reportés hétérobimétalliques supportés sur silice, et préparés par une approche de chimie organométallique de surface. Ces matériaux polymétalliques ont montré des performances remarquables en catalyse d'échange H/D, comparés aux analogues monométalliques. Les études mécanistiques, notamment par DFT, soulignent l'importance de l'interaction métal-métal, et l'immobilisation sur un support, dans l'activation coopérative de liaison C-H.

Mots-Clés

Chimie organométallique de surface (COMS) ; complexes hétérobimétalliques ; tardif-précoce ; tantale ; hafnium ; iridium ; silanols ; échange isotopique H/D ; métathèse d'alcanes.

Laboratoire

Laboratoire de Chimie, Catalyse, Polymères & Procédés
C2P2 /COMS - UMR 5265 (UCB Lyon 1 - CNRS - CPE)
CPE Lyon - BP 2077
43 Bd du 11 Novembre 1918
69616 Villeurbanne Cedex - France

Towards cooperative catalysis: design of silica-supported heterobimetallic catalysts

Abstract

Organometallic chemistry has been studied mainly through the prism of monometallic molecular species. We believe that the combination of two metals of different natures, interacting through a metal-metal bond, and supported on silica, opens up new perspectives, taking advantage of metal-metal cooperative effects and the advantages of site isolation through immobilization on a support. To do so, we first studied the synthesis and reactivity of molecular heterobimetallic complexes, using an alkane elimination reaction between an early metal alkyl species and a late metal hydride species, allowing access to complexes based on Ta-Ir and Hf-Ir couples. The search for molecular models of the grafted species, using phenolic, silanols and polysilsesquioxanes derivatives, was essential in order to anticipate the reactivity of these polymetallic edifices with the support. Two methodologies for accessing the supported analogs were then developed. The first is based on the direct grafting of the molecular complexes leading to well-defined supported structures. The second is a sequential approach, based on the grafting of a first monometallic complex, which can serve as a reactive center to incorporate the second metal. Despite structural differences, these approaches provided access to early-late species, which are among the first heterobimetallic complexes supported on silica and prepared by a surface organometallic chemistry approach. These polymetallic materials have shown remarkable performances in H/D exchange catalysis compared to monometallic analogs. Mechanistic studies, notably by DFT, underline the importance of metal-metal interaction, and immobilization on a support, in the cooperative activation of C-H bonds.

Keywords

Surface Organometallic chemistry (SOMC); heterobimetallic complexes; early-late species; tantalum; hafnium; iridium; silanols; H/D isotope exchange; alkane metathesis.

Laboratory

Laboratory of Chemistry, Catalysis, Polymers and Processes
C2P2 /COMS - UMR 5265 (UCB Lyon 1 - CNRS - CPE)
CPE Lyon - BP 2077
43 Bd du 11 Novembre 1918
69616 Villeurbanne Cedex – France

Remerciements

Je tiens avant tout à remercier les membres du jury, M. Narcis Avarvari, M. Christophe Copéret, M. Abderrahmane Amgoune, Mme Sylvianne Sabo-Etienne et Mme Céline Chizallet qui ont accepté d'évaluer mes travaux de recherche.

Durant ces trois dernières années, j'ai eu la chance d'être accompagné par Chloé Thieuleux, directrice de thèse, et Clément Camp, co-directeur de thèse, qui m'ont guidé tout au long de mon parcours. Merci pour tous vos conseils avisés, votre goût pour la recherche scientifique et votre bienveillance qui m'ont permis de me challenger chaque jour un peu plus.

De nombreuses personnes ont gravité autour de ce projet. Merci à Laurent Veyre pour sa bonne humeur quotidienne et son support technique. Merci à Christine Lucas, Anne Baudouin et Emmanuel Chefdeville, pour leur aide précieuse en RMN, Erwann Jeanneau pour l'acquisition des données cristallographiques et Emmanuelle Foulhe pour le support humain et administratif.

Je souhaite également remercier l'ensemble de collaborateurs qui ont grandement contribué au développement de nos recherches, Emiliano Fonda du synchrotron Soleil, Iker del Rosal, Laurent Maron, Tania K. Todorova pour les études DFT, Jules Galipaud pour les études XPS, Anne Lesage, David Gajan, Ribal Jabbour pour la RMN multi-quanta. Merci à Pauline Schiltz et Julien Petit pour leur contribution apportée lors de leurs projets de fin d'étude.

Je souhaite également adresser mes remerciements à l'ensemble des membres du C2P2 et plus particulièrement à mes amis et collègues, Clément, Marc, Iurii, Tapisch, Ravi, Matthieu, Pooja, Vittoria, Martin, Léon, Vincent, Isis, Walid, Medet. Vous avez rendu ces 3 années mémorables.

J'ai eu la chance de grandir dans une famille qui m'a toujours soutenu et donnée l'opportunité de faire des études, mes chers parents merci.

Il y a une personne sans laquelle rien de tout cela n'aurait été possible, ma femme, Claire. Merci pour ton support constant, pour m'avoir épaulé dans toutes les phases qu'une thèse comporte, de ta perpétuelle confiance. Merci à ma fille Héloïse, véritable rayon de soleil et bouffée d'oxygène au quotidien.

Table des matières

I.	Introduction.....	17
I.1	Introduction générale.....	17
I.2	Complexes hétérobimétalliques : potentiel d'une chimie aux multiples facettes	20
I.2.1	Généralités	20
I.2.2	Méthodes d'accès à des complexes hétérobimétalliques tardifs-précoces moléculaires..	22
I.2.3	Potentiel des complexes hétérobimétalliques moléculaires en catalyse homogène.	27
I.3	Chimie organométallique de surface, un lien étroit entre site catalytique unique et complexe organométallique supporté bien défini	34
I.3.1	Généralités	34
I.3.2	Le support : élément essentiel de la chimie organométallique de surface	35
I.3.3	Immobilisation de complexes des métaux précoces sur silice déshydroxylée à 700°C : Groupes 4 à 6.....	37
I.3.4	Post-traitement sous H ₂ de complexes organométalliques supportés sur silice	41
I.3.5	Potentiel des composés monométalliques supportés en catalyse hétérogène	43
I.3.6	Immobilisation de complexes de métaux tardifs sur silice : exemple de l'iridium.	50
I.4	Préparation et réactivité d'édifices polymétalliques supportés sur silice	53
I.4.1	Introduction.....	53
I.4.2	Juxtaposition de deux sites réactifs.....	55
I.4.3	Utilisation d'un complexe de surface précoce comme site réactif pour incorporer un second centre métallique à proximité	58
I.5	Enjeux et objectifs du projet de thèse	62
II.	Préparation et réactivité de complexes hétérobimétalliques tardifs-précoces moléculaires.....	67
II.1	Contexte	67
II.2	Méthodologie d'accès à de nouveaux complexes polymétalliques contenant un métal précoce (Ta, Hf) et un métal tardif (Ir).....	71
II.2.1	Synthèse et caractérisation du complexe hétérobimétallique Ta-Ir (1).....	71
II.2.2	Synthèse et caractérisation du complexe hétérobimétallique Hf-Ir (2).....	80
II.2.3	Synthèse et caractérisation du complexe hétérotrimétallique Ta-Ir ₂ (3).....	85

II.2.4	Extension à d'autres métaux précoces : études préliminaires.....	90
II.3	Réactivité des complexes polymétalliques moléculaires	92
II.3.1	Réaction d'échange H/D.....	92
II.3.2	Réaction de réduction sous dihydrogène.....	92
II.3.3	Réaction avec des bases fortes	97
II.4	Conclusion et remarques	105
II.5	Partie expérimentale.....	107
III.	Étude de la réactivité des complexes hétérobimétalliques vis-à-vis de groupements hydroxyles mimant les silanols isolés de surface de matériaux siliciques	117
III.1	Contexte	117
III.2	Réactivité autour du tris(<i>tert</i>-butoxy)silanol HOSi(O^tBu)₃	121
III.2.1	Réaction avec [Ta(CH ₂ ^t Bu) ₃]{IrH ₂ (Cp*)}] 1.....	121
III.2.2	Réaction avec Hf(CH ₂ ^t Bu) ₃ (μ-H) ₃ IrCp* 2.....	124
III.2.3	Réaction avec [Ta(CH ₂ ^t Bu) ₂]{Ir ₂ H ₅ (Cp*) ₂ }] 3.....	126
III.3	Utilisation de dérivés phénoliques	129
III.3.1	Réactivité du phénol avec 1	129
III.3.2	Réactivité du xylénol avec 1	130
III.3.3	Réactivité de 1 avec le propofol et le BHT.....	135
III.3.4	Réactivité du complexe 1 avec le 2,6-diphénylphénol.....	136
III.4	Utilisation de ligands « Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane » (POSS)	139
III.4.1	Synthèse et caractérisation de la cage de Feher [(CH ₃) ₂ CHCH ₂] ₇ Si ₈ O ₁₂ OH.....	139
III.4.2	Utilisation de POSS-OH comme modèle de silice pour la formation de complexes polymétalliques en une étape	140
III.4.3	Utilisation de POSS-OH comme modèle de silice pour la formation de complexes polymétallique en deux étapes	140
III.5	Conclusion et remarques	148
III.6	Partie expérimentale.....	150
IV.	Méthodologies d'accès à des complexes hétérobimétalliques tardifs-précoces supportés sur silice mésoporeuse de type SBA-15	159
IV.1	Introduction.....	159
IV.1.1	Choix du support solide.....	159

IV.1.2	Stratégies de constructions d'édifices hétérobimétalliques supportés	163
IV.2	Préparation d'espèces supportées via greffage direct de complexes hétérobimétalliques :	
Route A.....	164
IV.2.1	Greffage du complexe $\{[Ta(CH_2^tBu)_3]\{IrH_2(Cp^*)\}\}$ (1)	164
IV.2.2	Greffage du complexe $Hf(CH_2^tBu)_3 (\mu-H)_3 IrCp^*$ (2)	174
IV.3	Préparation d'espèces hétérobimétalliques Ta/Ir supportées sur silice par une approche en deux étapes (route B)	180
IV.3.1	Étape 1: Préparation du complexe monométallique supporté sur silice $[≡SiOTa(CH^tBu)(CH_2^tBu)_2]$ 21	180
IV.3.2	Étape 2 : Formation de complexes polymétalliques $TaIr_x$ via la réaction de 21 avec Cp^*IrH_4 182	
IV.3.3	Étude du complexe hétérotrimétallique de surface $[≡SiOTa(CH_2^tBu)\{Ir_2H_5(Cp^*)_2\}]$ 23 ..	187
IV.3.4	Conclusions sur la structure des espèces de surface de $TaIr$ -MAT-B.....	192
IV.4	Préparation d'espèces hétérobimétalliques Hf/Ir supportées sur silice par une approche en deux étapes (route B)	195
IV.4.1	Formation du complexe monométallique supporté sur silice $[≡SiOHf(CH_2^tBu)_3]$ 22	195
IV.4.2	Réaction du complexe $[≡SiOHf(CH_2^tBu)_3]$ 22 avec Cp^*IrH_4	197
IV.5	Hydrogénation des systèmes polymétalliques supportés sur SBA-15₇₀₀	200
IV.5.1	Analyse par spectroscopie infrarouge.....	200
IV.5.2	Analyse par spectroscopie RMN.....	202
IV.5.3	Modélisation par DFT	205
IV.5.4	Étude par spectroscopie d'absorption des rayons X.....	206
IV.6	Conclusion	209
IV.7	Partie expérimentale.....	211
V.	Vers une catalyse coopérative	223
V.1	Contexte	223
V.2	Étude de la réaction d'échange isotopique H/D entre C_6H_5F et C_6D_6	227
V.2.1	Étude préliminaire.....	227
V.2.2	Catalyse d'échange isotopique H/D en phase homogène	228
V.2.3	Catalyse d'échange isotopique H/D en phase hétérogène	233
V.3	Étude de la réaction d'échange isotopique H/D avec D_2.....	243
V.4	Étude mécanistique par DFT de la réaction d'échange isotopique H/D	247

V.5	Activation du méthane	254
V.6	Métathèse du propane	257
V.7	Conclusions et remarques.....	261
V.8	Partie expérimentale.....	263
VI.	Conclusion générale et perspectives	269
VII.	Références bibliographiques.....	275
VIII.	Annexes	301

Chapitre I

Introduction

I. Introduction

I.1 Introduction générale

La chimie organométallique se définit comme étant la chimie des composés possédant une liaison métal-carbone. Bien que son avènement eut lieu dans la deuxième moitié du 20^{ème} siècle, sa découverte peut être attribuée au pharmacien français Louis Claude Cadet de Gassicourt (1731-1799) qui mit en lumière la formation simultanée du cacodyle $(\text{CH}_3)_2\text{As}-\text{As}(\text{CH}_3)_2$ et son oxyde lors de la réaction de l'acétate de potassium avec le trioxyde d'arsenic en 1760.¹ Cette attribution historique est source de débats en raison du caractère métalloïdique de l'arsenic. Il faudra attendre 70 ans pour que le premier complexe organométallique d'un métal de transition soit isolé et caractérisé. C'est le chimiste danois William Christopher Zeise (1789-1847) qui fut l'auteur de cette découverte et reporta la synthèse du complexe de platine $\text{K}[\text{PtCl}_3(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$, communément appelé *sel de Zeise*, dont la structure finale ne fut pleinement comprise, qu'un siècle plus tard, grâce notamment aux techniques de caractérisation par diffraction des rayons-X (**Figure 1**).²



Figure 1 - Pères fondateurs de la chimie organométallique. Gauche : Louis Claude Cadet de Gassicourt (1731-1789) ; Droite William Christopher Zeise (1789-1847).

À la suite de ces découvertes, le domaine de la chimie organométallique n'a cessé de croître (**Figure 2**). Parmi les dates historiques qui ont façonné la discipline on pourra retenir les premières synthèses d'alkyles métalliques par Edward Frankland en 1849³⁻⁶ ou la découverte des complexes de carbonyles de nickel et de fer par Ludwig Mond.^{7,8} En 1901, la découverte par Victor Grignard des organomagnésiens mixtes contribua fortement au développement de la chimie contemporaine et lui a valu le prix Nobel en 1912, conjointement avec Paul Sabatier.⁹ Le 20^{ème}

[Chapitre I]

siècle marque le véritable essor de cette discipline (**Figure 2**), avec une vraie compréhension de la structure des composés organométalliques rendue possible grâce aux progrès des techniques de caractérisations, et des nouvelles théories de la liaison chimique. Ainsi, l'avènement des complexes organométalliques eut lieu à partir des années 1950, qui furent le point de départ d'un flot quasi continu de découvertes, avec des applications dans une multitude de procédés catalytiques. Quelques grandes dates, non-exhaustives, ont été reportées dans la **Figure 2**.

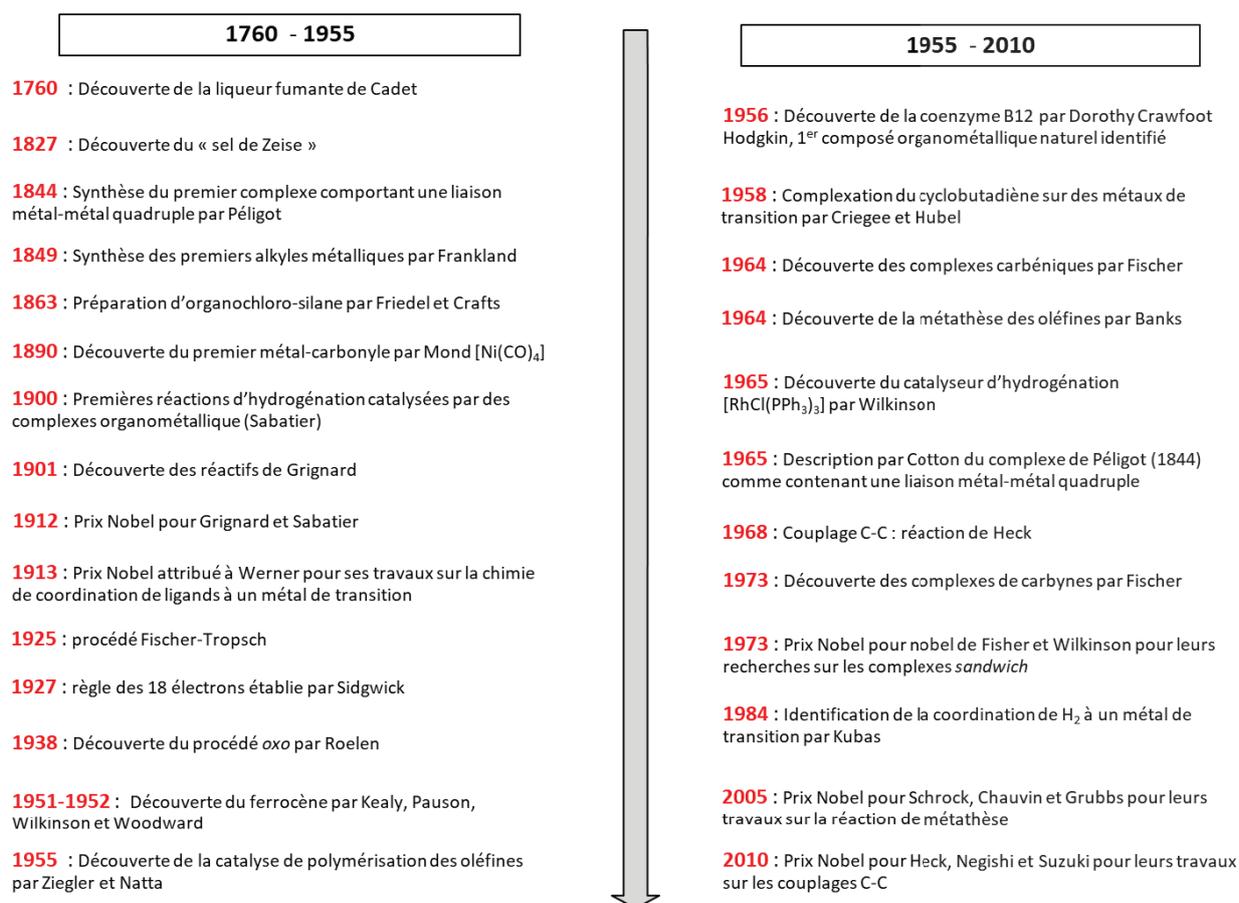


Figure 2 – Grandes dates, non-exhaustives, qui ont façonné la chimie organométallique contemporaine.

L'impact industriel majeur de ces composés n'est plus à démontrer et l'engouement pour ce domaine n'a cessé de croître depuis. De nos jours, il est estimé que 80 à 90% des produits manufacturés ont nécessité au moins une fois un catalyseur au cours de leur processus de fabrication. Parmi ces catalyseurs les complexes organométalliques sont nombreux, témoignant ainsi de l'importance de ce domaine dans l'industrie chimique mondiale.¹⁰⁻¹³ Afin de développer

[Chapitre I]

de nouveaux catalyseurs toujours plus performants, la compréhension de la structure des sites actifs en catalyse et de leur mode de fonctionnement est essentielle. Ce travail de thèse s'inscrit dans cette démarche.

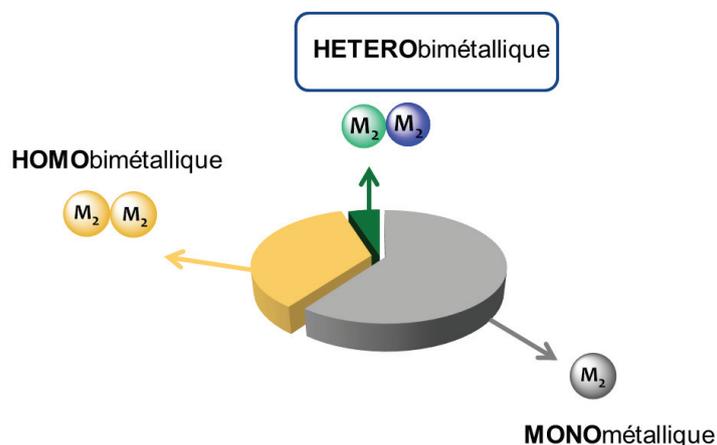


Figure 3 – Représentation schématique de la proportion de complexes hétérobimétalliques caractérisés par cristallographie (base de données CCDC 2015).

Jusqu'à présent, la chimie organométallique a été étudiée principalement au prisme d'espèces moléculaires monométalliques, et les possibilités qu'elles offrent en catalyse sont impressionnantes. Cependant, la combinaison de deux centres métalliques ouvre la porte à de nouveaux chemins réactionnels non-accessibles pour des composés monométalliques et augmente ainsi drastiquement le champ des possibles. Ce sentiment a été parfaitement résumé par Ekkehardt Hahn à l'occasion d'une table ronde pour le journal *Organometallics* en 2011 : «*If you look at the diverse chemistry of mononuclear complexes, imagine what the future would hold in polymetallic systems for cooperative reactivity in catalysis*». ¹⁴ Dans de nombreuses réactions, l'utilisation d'espèces organométalliques homodinucléaires, c'est-à-dire comportant deux centres métalliques de même nature au sein du site actif, a permis d'améliorer les performances catalytiques comparativement aux complexes monométalliques analogues. ¹⁵⁻¹⁷ La combinaison de deux métaux de nature différente offre encore plus de perspectives car cela permet de combiner leurs propriétés. Ceci est d'autant plus exacerbé lorsque les métaux ont des propriétés très distinctes.

La chimie hétérobimétallique moléculaire est un domaine récent, en pleine expansion, mais encore faiblement étudié au regard du nombre de complexes hétérobimétalliques caractérisés par cristallographie qui représentent moins de 5% de l'ensemble des complexes organométalliques connus (**Figure 3**). De plus, parmi cette faible proportion, la part de complexes hétérobimétalliques utilisant une combinaison de métaux précoce et tardif est encore plus faible soulignant d'autant plus l'approche innovante développée dans ce projet de recherche.

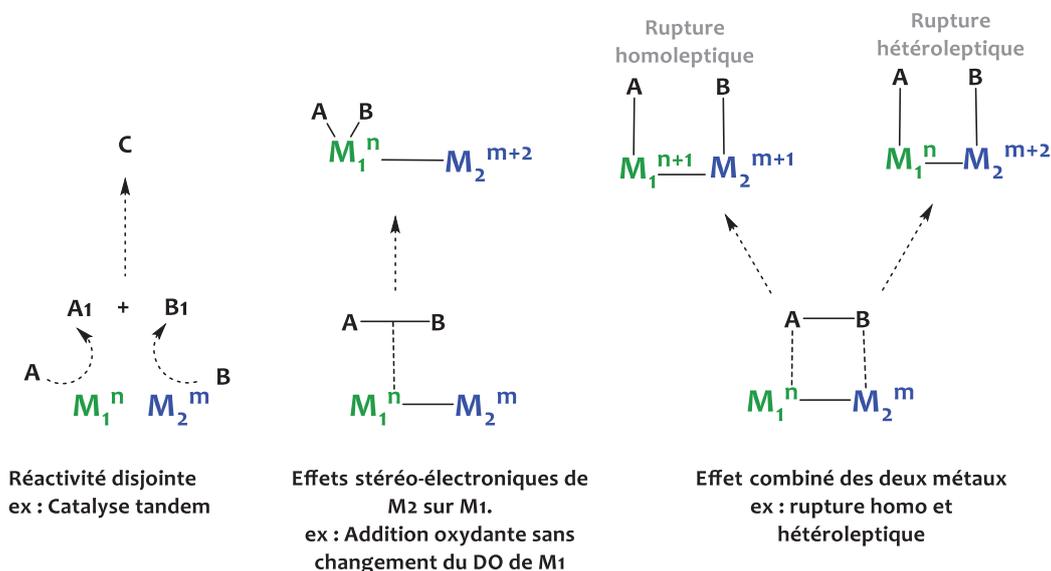
I.2 Complexes hétérobimétalliques : potentiel d'une chimie aux multiples facettes

I.2.1 Généralités

Les premières traces d'utilisation de deux métaux différents pour améliorer des propriétés physiques d'un matériau remontent à 4500 av J.C, en Asie, lors de la préparation des alliages de cuivre et d'étain pour former le bronze. Cette découverte majeure par l'*homo sapiens* a conduit à la transition du Néolithique final au dit *âge de bronze*.¹⁸ L'objectif de la chimie contemporaine hétérobimétallique repose sur le même principe visant à améliorer les propriétés d'un catalyseur par la combinaison de deux métaux.

Plusieurs modes d'action sont possibles pour ces types d'édifices. Les deux centres métalliques peuvent agir indépendamment dans des transformations élémentaires, par exemple le métal précoce en tant qu'acide de Lewis et le métal tardif intervenant dans des processus redox, pour *in fine* promouvoir de nouvelles réactivités comme en catalyse tandem par exemple (**Schéma 1** – gauche). Même si le second métal n'intervient pas directement dans les phénomènes de rupture/formation de liaisons au cours du cycle catalytique, son impact stéréo-électronique, s'il est à proximité du métal actif, peut moduler la réactivité de ce dernier. Il peut en particulier servir de réservoir d'électrons, à la manière d'un ligand non-innocent, et donc jouer un rôle bénéfique en catalyse (**Schéma 1** – centre). Enfin, le mode d'action le plus caractéristique est l'activation coopérative d'un substrat par les deux métaux simultanément (**Schéma 1** – droite).¹⁹⁻

Schéma 1 - Représentation schématique de différents modes d'actions des complexes hétérobimétalliques.



Contrairement aux édifices homobimétalliques, qui présentent généralement une faible polarité, les liaisons métal-métal entre deux métaux de chaque extrémité du bloc *d* sont généralement fortement polarisées de par leur différence d'électronégativité et de degré d'oxydation, les métaux précoces étant généralement plus électrophiles et inversement. Ces interactions intermétalliques peuvent être comparées aux interactions entre les métaux de transition et les acides de Lewis du groupe principal (B, Al, Si etc...) ²²⁻²⁶ *via* une liaison de coordination de type Z dans laquelle le centre métallique donne des électrons au ligand sous la forme de liaison dative. ^{27,28} Les complexes hétérobimétalliques tardif-précoce, présentant une liaison métal-métal, ont donc un grand potentiel pour polariser des substrats et promouvoir des phénomènes de ruptures hétérolytiques de liaisons difficiles à activer.

La synthèse d'édifices hétérobimétalliques, notamment des espèces présentant une liaison métal-métal, demeure un défi en raison des possibles réactions de redistribution statistique des centres métalliques, ou des ligands, conduisant à la formation de mélanges d'espèces homo- et hétéro-bimétalliques mais également à la formation de clusters. ^{29,30} De plus, l'échange d'électrons entre les deux métaux de nature différente peut conduire à des réactions

[Chapitre I]

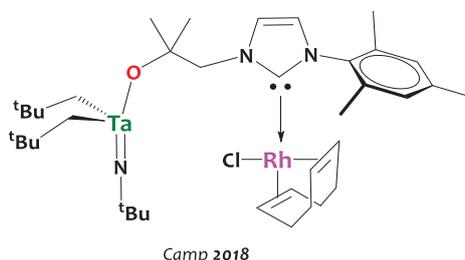
d'oxydoréduction parasites. Les méthodes de synthèse sont donc déterminantes pour l'obtention d'espèces bien définies, comme détaillé ci-dessous.

1.2.2 Méthodes d'accès à des complexes hétérobimétalliques tardifs-précoces moléculaires

1.2.2.1 *Préparation de complexes hétérobimétalliques via l'utilisation de ligands bifonctionnels*

Une des méthodes couramment utilisée pour lier deux centres métalliques distincts est l'utilisation d'un ligand bifonctionnel comportant deux groupes coordinants ayant une affinité respective avec ces métaux de transition. Les métaux précoces, chimiquement durs, ont une forte affinité avec les ligands σ et π -donneur tels que les ligands oxo, imido, alcoxy ou amido par exemple. Les métaux tardifs, chimiquement mous, ont, eux, une affinité avec les bases de Lewis de la 3^{ème} ligne du bloc *p*, tels que les dérivés phosphorés ou soufrés. De nombreux exemples de complexes hétérobimétalliques sans interaction directe entre les deux centres métalliques ont été reportés dans la littérature. Notre groupe a par exemple développé une méthode intéressante basée sur l'utilisation de carbènes N-hétérocycliques (NHCs), ayant une bonne affinité pour les métaux tardifs (Rh dans ce cas), fonctionnalisés par un bras hydroxyle permettant la formation d'une liaison covalente avec un métal précoce, par une réaction de protonolyse. Ceci a conduit à la formation de nouveaux complexes hétérobimétalliques de Ta/Rh (**Schéma 2**).^{31,32}

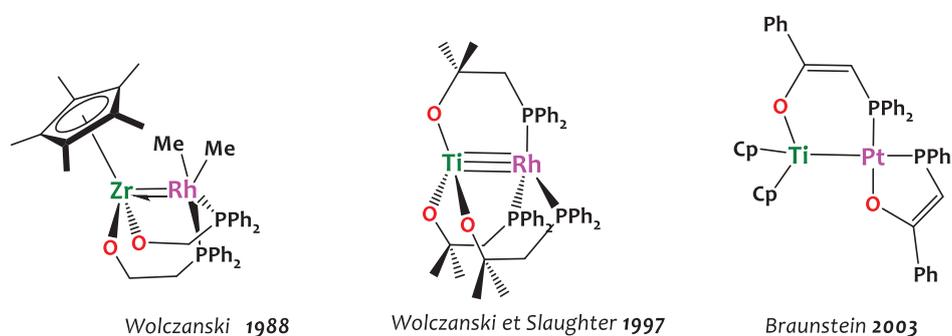
Schéma 2 - Complexe hétérobimétallique Ta/Rh assemblé par un ligand bifonctionnel alcoxy-NHC.



L'utilisation de ligands bifonctionnels s'avère être également utile pour favoriser la formation de liaisons métal-métal avec des multiplicités différentes. Wolczanski fut un des premiers à utiliser un ligand bifonctionnel de type alcoxy-phosphine pour former un complexe

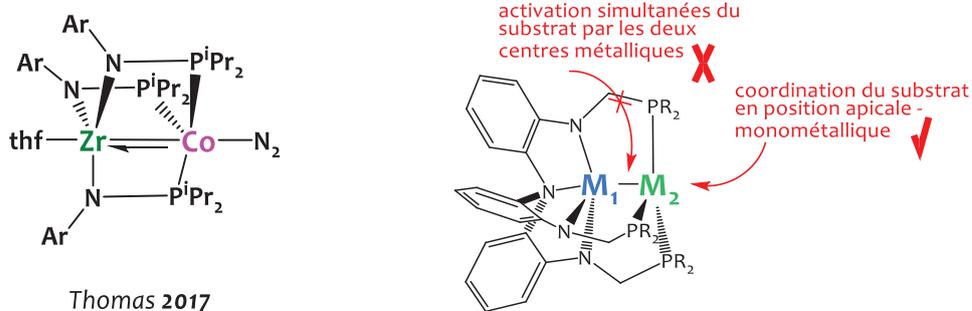
hétérobimétallique Zr/Rh comportant une liaison métal-métal d'ordre multiple.³³ Quelques années plus tard, Slaughter et Wolczanski ont reporté la formation d'une liaison triple titane-rhodium en utilisant le même type de ligand alcoxy-phosphine en milieu réducteur.³⁴ Braunstein et son équipe ont également utilisé des ligands analogues pour former des complexes hétérobimétalliques Ti/Pt, comportant une liaison simple métal-métal, par l'insertion d'un centre Pt(0) dans une liaison Ti(IV)-O assistée par le groupe phosphine (**Schéma 3**).²⁵

Schéma 3 - Exemples de complexes hétérobimétalliques préparés *via* l'utilisation de ligands alcoxy-phosphine. ^{25,33,34}



Plus récemment, Thomas a montré que l'utilisation d'un ligand bifonctionnel phosphinoamide permet l'accès à de nombreux édifices hétérobimétalliques avec différents couples de métaux, tels que Fe/Cr ; Zr/Co ; V/Fe ; Cr/Cu possédant des interactions métal-métal diverses. Le complexe Zr/Co, reproduit sur le **Schéma 4**, permet notamment l'activation stœchiométrique du CO₂ ou l'hydrosilylation de cétones.

Schéma 4 – Gauche : complexe hétérobimétallique préparé *via* l'utilisation d'un ligand bifonctionnel phosphinoamide.³⁵ Droite : Structure générale des complexes hétérobimétalliques stabilisés par un ligand multidentate amido/phosphine



Des études mécanistiques de cette dernière réaction ont montré le rôle crucial de la liaison métal-métal, qui rend possible le transfert d'électrons entre le zirconium et le cobalt à l'origine de la réactivité observée.³⁶⁻⁴⁰ Lu a également développé une série de complexes hétérobimétalliques assemblés grâce à un ligand multidentate amido/phosphine (**Schéma 4**).⁴¹⁻⁴⁴

Comme montré dans les exemples décrits ci-dessus, l'utilisation de ligand bi- ou polydentates, pontant les centres métalliques, augmente la stabilité des complexes et ouvre la voie à la formation de liaisons métal-métal. Cependant, le fort encombrement stérique, induit par l'utilisation de tels ligands, peut limiter la réactivité des complexes en empêchant l'accès du substrat aux deux centres métalliques et donc bloquer une activation simultanée par les deux métaux (**Schéma 4**). Pour pallier cette limitation, et améliorer l'accessibilité des centres métalliques, d'autres approches sont ainsi préférables.

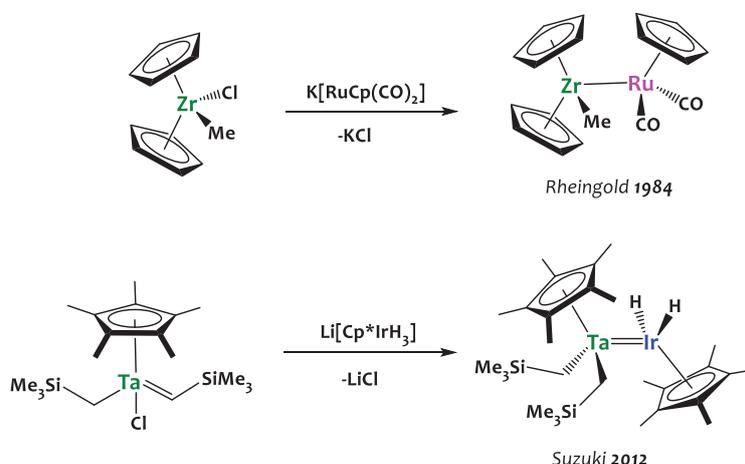
1.2.2 Préparation de complexes hétérobimétalliques présentant des ligands pontants monodentates ou des liaisons métal-métal sans ligands pontants

1.2.2.1 La réaction de métathèse de sels

Une des méthodes classiques, pour la formation de complexes hétérobimétalliques comprenant une liaison métal-métal, est la réaction de métathèse de sels entre un halogénure métallique précoce et un complexe anionique tardif. Cette méthode efficace conduit à la formation d'un sel insoluble qui, en précipitant, déplace l'équilibre de la réaction (**Schéma 5**).^{45,46}

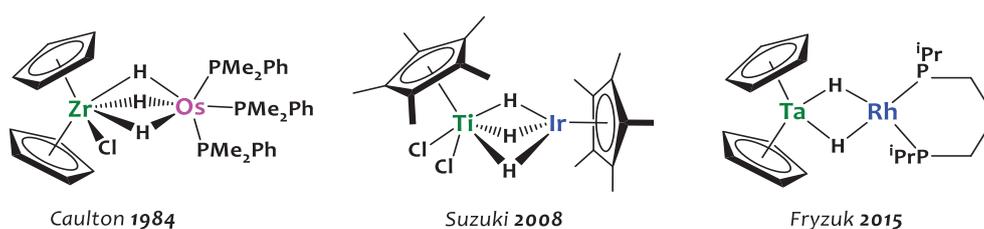
Cependant, malgré cette apparente facilité de mise en œuvre, cette méthodologie présente des limitations non-négligeables. En effet, les halogénures métalliques précoces sont souvent des agents oxydants alors que les complexes anioniques sont des agents réducteurs. Une réaction de transfert d'électrons peut alors entrer en compétition avec la métathèse de sels si les potentiels redox sont mal ajustés, conduisant à la formation de paires ioniques ou de complexes *ate*.⁴⁷ En outre la formation de sels comme sous-produits en quantité stœchiométrique, parfois difficiles à séparer des produits, peut présenter des désavantages pratiques et diminuer les rendements.

Schéma 5 - Exemples de complexes hétérobimétalliques synthétisés par la réaction de métathèse de sels.^{45,46}



Enfin, des redistributions de ligands sont possibles, pouvant donner lieu à des mélanges d'espèces ou compromettre la formation de liaisons métal-métal, notamment dans le cas des hydrures métalliques qui ont tendance à se réarranger pour former des hydrures pontants. C'est le cas des complexes hétérobimétalliques polyhydrures, préparés par métathèse de sels entre un polyhydrure anionique et un halogénure métallique (**Schéma 6**), actifs dans de nombreuses réaction catalytiques.^{48,49,58-60,50-57}

Schéma 6 - Exemples de complexes hétérobimétalliques formés par métathèse de sels entre un polyhydrure anionique et un halogénure métallique.^{58,60,61}



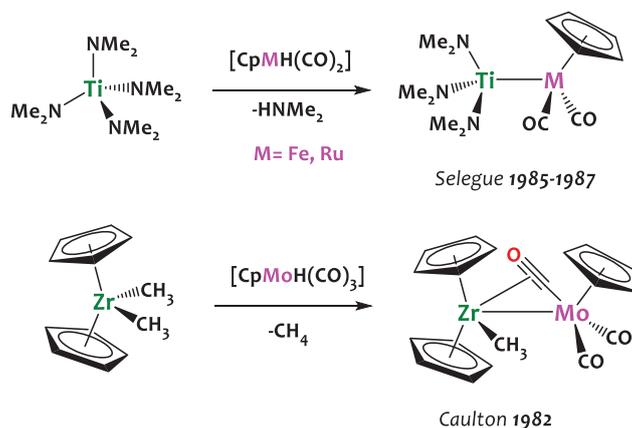
1.2.2.2 La réaction de protonolyse

Une voie de synthèse alternative, pour former des complexes polymétalliques comportant une liaison intermétallique, est la réaction de condensation entre un hydrure métallique tardif, possédant des propriétés acides, et un complexe précoce métal-alkyle ou amidure, basique, conduisant respectivement à l'élimination réductrice d'alcane, ou d'amines, volatiles, et donc facilement séparables du milieu réactionnel. Le principal avantage de cette méthode réside ainsi

dans la facilité de purification des espèces obtenues, conduisant généralement à de bons rendements de réaction. Cette méthode est également particulièrement adaptée à la chimie de surface qui nous intéresse ici, contrairement à la métathèse de sels.

Cependant, l'utilisation de complexes comportant des hydrures ou des alkyles nécessite une vigilance particulière lors de leur manipulation, de par la grande réactivité de ces édifices, ce qui a en partie limité le développement de cette méthodologie de synthèse, pourtant efficace. Selegue et son équipe ont utilisé ce principe pour préparer des complexes de Ti/Fe et Ti/Ru comprenant une liaison métal-métal simple (**Schéma 7**).^{30,62} Quelques années auparavant, Caulton et son équipe ont étudié la réaction de protonolyse d'un alkyle de zirconium pour produire un complexe hétérobimétallique Zr/Mo avec élimination de méthane, volatile, force motrice de la réaction (**Schéma 7**).⁶³ On remarque dans les deux cas l'utilisation d'hydrures de métaux-carbonyles possédant des propriétés relativement acides au sens de Brønsted ($M(Cp)(CO)_xH$ $pK_a = 13.6$ ($M = Mo$) ; 27.5 ($M = Fe$) ; 28.3 ($M = Ru$)⁶⁴), nécessaires pour obtenir la réactivité désirée. Le nombre de complexes comprenant une liaison intermétallique synthétisés par cette voie reste cependant limité.^{60,62,63,65-68}

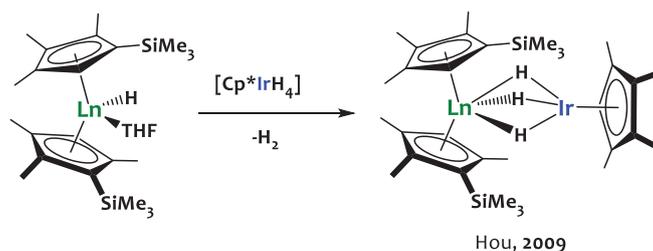
Schéma 7 - Formation de complexes hétérobimétalliques par élimination d'alcane et d'amines.^{30,62,63}



Cette réactivité n'est pas limitée aux alkyles et amidures des métaux précoces, mais peut être étendue aux hydrures nucléophiles de ces métaux. Par exemple, Hou et son équipe ont montré en 2009 que la condensation d'un hydrures de lanthanide ($Cp^*_2Ln(THF)H$) avec le polyhydrures d'iridium Cp^*IrH_4 conduit à la formation du complexe hétérobimétallique

correspondant, avec élimination d' H_2 (**Schéma 8**).⁶⁹ Le complexe obtenu dans ce cas possède trois hydrures pontants, sans liaison métal-métal directe, comme observé également pour de nombreux polyhydrures hétérobimétalliques préparés par réaction de métathèse de sels.

Schéma 8 - Formation de complexes hétérobimétalliques par condensation d'un hydruure de lanthanide avec un hydruure d'iridium.⁶⁹



De nombreux autres exemples de réaction de protonolyse impliquant des polyhydrures ont été reportés et la formation d'hydrures pontants est fréquemment observée.^{62,63,65-72} Le choix des ligands ancillaires, des métaux et des conditions réactionnelles est donc essentiel pour la formation d'édifices comprenant une liaison intermétallique.

1.2.3 Potentiel des complexes hétérobimétalliques moléculaires en catalyse homogène.

De nombreux types de complexes hétérobimétalliques sont reportés dans la littérature, pouvant être sous la forme de complexes dinucléaires avec toute une gamme de couples métalliques différents ou encore sous la forme de clusters. L'ensemble de ces composés est capable d'intervenir dans la plupart des réactions rencontrées en catalyse organométallique monométallique : plusieurs revues pertinentes répertorient ces complexes et décrivent leur réactivité.^{15,40,73} Il convient de noter qu'un des défis principaux du domaine consiste à démontrer les avantages de ces systèmes hétérobimétalliques par rapport à leurs analogues monométalliques en catalyse, qui peuvent être de diverses natures (meilleure activité, sélectivité, stabilité, nouvelles réactivités etc.) et d'origines différentes (par exemple mécanisme réactionnel impliquant les deux centres métalliques de façon concertée).

Le but des paragraphes suivants n'est pas d'être exhaustif, mais vise à apporter un éclairage concernant l'intérêt de ces systèmes en catalyse, à travers la description de quelques

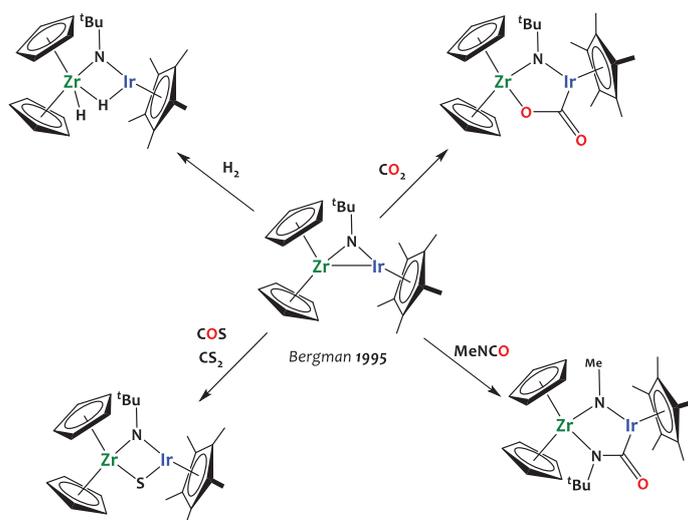
[Chapitre I]

réactivités observées avec des complexes similaires à ceux développés dans ce projet de recherche et donc pertinents pour notre travail.

1.2.3.1 Activation stœchiométrique de petites molécules

Un des pionniers dans l'activation de petites molécules par des complexes hétérobimétalliques tardif-précoce est Bergman, qui a démontré en 1995 que le complexe $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu\text{-N}^t\text{Bu})\text{IrCp}^*]$ (**Schéma 9**) réagit rapidement avec le CO_2 par l'addition d'une liaison C=O sur la liaison Zr-Ir. Cette réactivité est basée sur la capacité des deux métaux à polariser le CO_2 , l'oxygène se liant au zirconium, site métallique le plus oxophile.⁷⁴ Ce complexe réagit également avec H_2 et d'autres hétérocumulènes notamment COS, CS_2 ou MeNCO conduisant à la rupture de la liaison Zr-Ir et à la formation de divers complexes représentés sur le **Schéma 9**.

Schéma 9 - Activation de petites molécules par un complexe hétérobimétallique Zr-Ir développé par Bergman et son équipe⁷⁴

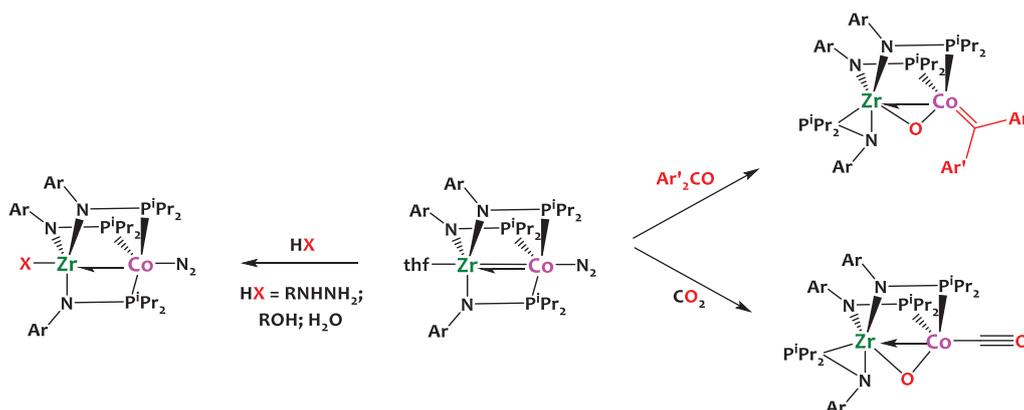


Thomas et son groupe ont également démontré que la forte polarité de la liaison Zr-Co, dans le complexe $[\text{thf-Zr}(\text{MesNP}^i\text{Pr}_2)_3\text{Co-N}_2]$, permet l'activation de nombreux substrats *via* des processus mono-électroniques. C'est le cas notamment pour la réaction de ce complexe avec des alcools, les hydrazines monosubstituées ou encore l'eau qui forment les complexes $[\text{X-Zr}(\text{MesNP}^i\text{Pr}_2)_3\text{Co-N}_2]$ (où X est respectivement un ligand alkoxyde ; η^2 -hydrazido terminal et

[Chapitre I]

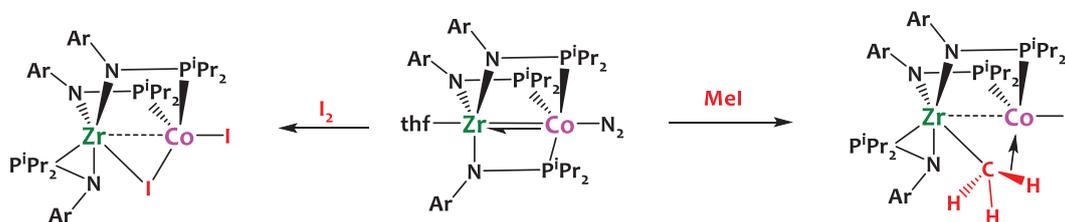
hydroxyle). Cette réaction est rendue possible par l'interaction métal-métal qui permet la stabilisation du centre actif, formellement, Zr^{III} (**Schéma 10**).³⁹

Schéma 10 - Réactivité du complexe hétérobimétallique Zr/Co, préparé par Thomas, avec divers substrats.^{75,35}



Ce complexe est également capable de cliver des liaisons fortement polarisées telles que C=O. Ainsi, la réaction du complexe hétérobimétallique [thf-Zr(MesNPiPr2)3Co-N2] avec le CO₂ conduit à l'activation coopérative de ce dernier où l'atome Zr, oxophile, réagit avec l'oxygène et le cobalt avec le carbone électrophile.⁷⁵ Cette réaction conduit au complexe contenant une liaison Co-carbonyle et un pont μ -O entre les deux métaux. Une réactivité semblable est observée dans l'activation de cétones (**Schéma 10**).³⁵

Schéma 11 - Addition de I₂ et MeI le long de la liaison Zr-Co.⁷⁶

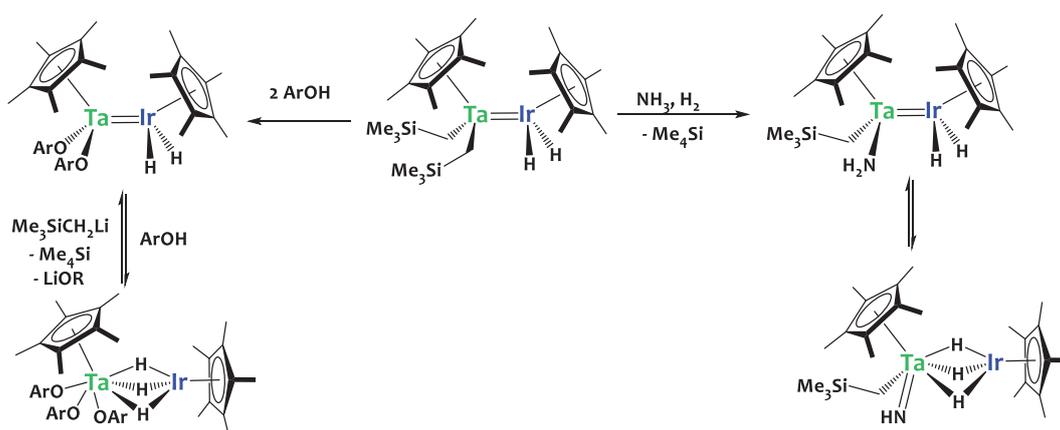


Ce type de complexe est également sujet à des réactions d'addition oxydante le long de la liaison métal-métal (**Schéma 11**).⁷⁶ La réaction de I₂ avec [thf-Zr(MesNPiPr2)3Co-N2] conduit au produit contenant une liaison terminale Co-I et un atome d'iode pontant entre les deux centres

métalliques. Cette réaction est rendue possible grâce à la dissociation réversible du ligand phosphinoamide qui se coordonne sur le centre Zr en η^2 . Une réactivité similaire est observée avec MeI, formant un alkyle de zirconium en interaction C-H agostique avec le cobalt. Le mécanisme proposé pour expliquer cette réactivité est un processus radicalaire, comme décrit dans le cas du couplage du Kumada,⁷⁷ détaillé en paragraphe I.2.3.2.

Suzuki et son équipe ont récemment étudié l'addition de liaisons N-H et O-H sur un complexe Ta/Ir $\{\text{Cp}^*(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{TaIrCp}^*(\text{H})_2\}$, comportant une liaison métal-métal d'ordre multiple. Ainsi, en présence d'ammoniac, la réaction conduit à la formation d'un mélange d'espèces en équilibre, comprenant notamment un amidure de tantale, Ta-NH₂, fruit de la protonolyse entre un groupement Ta-néosilyle et NH₃, mais également un imidure de tantale, Ta=NH, résultant de l'élimination d'un hydrogène en position alpha qui conduit à la formation d'une espèce *trishydrure* (**Schéma 12**).⁷⁸ La réaction de ce même complexe hétérobimétallique avec deux équivalents de phénol conduit à la réaction de protonolyse des deux ligands néosilyles pour générer le *bis*-aryloxyde correspondant avec préservation de la double liaison métal-métal. Lors de l'ajout d'un troisième équivalent de phénol, l'addition oxydante du phénol conduit à la rupture de cette liaison métal-métal multiple, pour former l'espèce *trishydrure* (**Schéma 12**). En présence d'une base telle que Me₃SiCH₂Li ou KN(TMS)₂, le complexe *bis*-aryloxyde est reformé.

Schéma 12 - Addition oxydante de liaisons N-H et O-H sur un complexe Ta-Ir.⁷⁸



Ces activations stœchiométriques de petites molécules, et l'isolation des espèces formées, sont essentielles pour l'étude et la compréhension de la réactivité des édifices

[Chapitre I]

hétérobimétalliques en catalyse. Elles permettent par exemple de mieux comprendre certains processus élémentaires. Cependant, comprendre et démontrer l'origine d'effets synergiques lors de processus catalytiques multi-étapes est un défi qui requiert des études expérimentales avancées (études cinétiques, isolation d'intermédiaires réactionnels, marquage isotopique etc.), combinées généralement à des calculs théoriques.

1.2.3.2 *Activité catalytique*

Les applications en catalyse homogène de complexes précoces-tardifs hétérobimétalliques restent à ce jour extrêmement limitées et peu de systèmes ont montré des performances nettement supérieures à celles de complexes monométalliques. Quelques exemples intéressants sont décrits dans ce paragraphe.

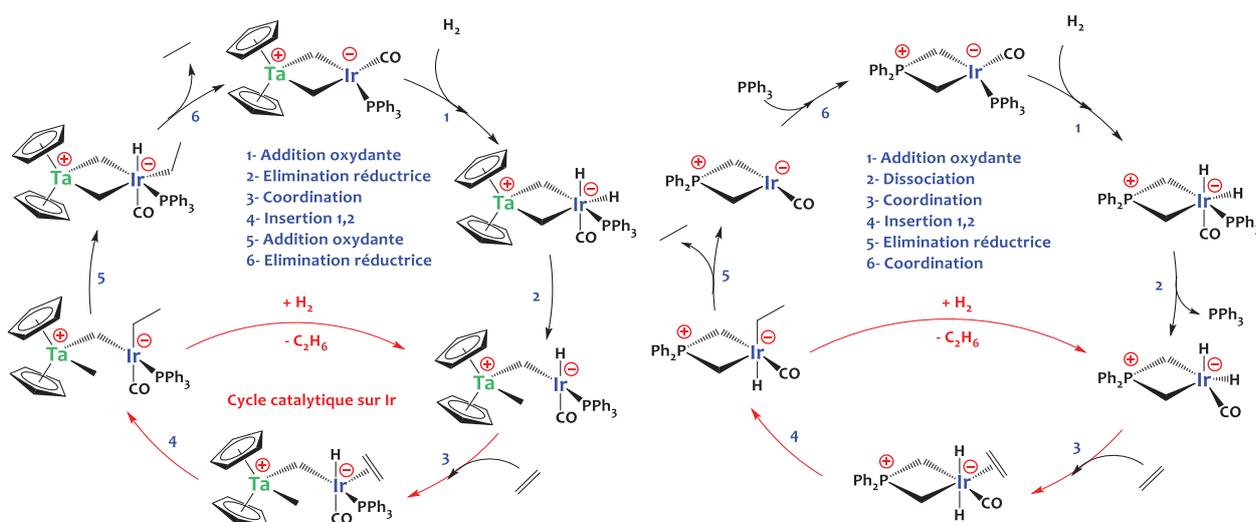
Bergman et son équipe ont reporté que le complexe $[\text{Cp}_2\text{Ta}(\mu\text{-CH}_2)_2\text{Ir}(\text{CO})\text{PPh}_3]$ catalyse l'isomérisation du 1-butène en mélange de *cis* et *trans*-2-pentènes en présence de H_2 . De plus, ce complexe catalyse l'hydrogénation de divers alcènes tels que l'éthylène, le propylène, le but-1-ène etc.^{19,79,80} L'activité catalytique de ce complexe Ta/Ir étant supérieure à celle du complexe d'iridium monométallique analogue $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)$, un effet synergique a été proposé. La compréhension détaillée du mécanisme réactionnel opérant dans ce système n'a été décrite que très récemment (**Schéma 13**).⁸¹ Les calculs théoriques réalisés par DFT suggèrent un mécanisme différent entre le catalyseur hétérobimétallique $[\text{Cp}_2\text{Ta}(\mu\text{-CH}_2)_2\text{Ir}(\text{CO})\text{PPh}_3]$ et le catalyseur monométallique $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)$.

La première étape du mécanisme calculé pour le complexe Ta/Ir consiste en l'addition oxydante du dihydrogène sur l'iridium suivie par une réaction d'élimination réductrice d'un Ir-H avec le méthylidène pontant $\{\mu\text{-CH}_2\}$, conduisant à l'espèce active. La présence du groupe cationique $\{\text{Cp}_2\text{Ta}\}$ favorise l'élimination réductrice et donc la génération de l'espèce active d'iridium qui effectue plusieurs cycles catalytiques avant de régénérer le complexe hétérobimétallique initial (**Schéma 13** - gauche), sans dissociation du ligand phosphine.

Dans le cas du catalyseur monométallique $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)$, la barrière d'activation de l'élimination réductrice de l'hydrure et du groupe éthyle est si importante ($28.2 \text{ kcal.mol}^{-1}$) que

cette étape n'a pas lieu. Le mécanisme de la réaction implique donc l'addition oxydante de H₂ suivi de la dissociation de la phosphine pour générer l'espèce active (**Schéma 13** - droite). Le tantale joue ainsi un rôle unique dans ce processus même s'il n'intervient pas directement dans l'activation des substrats (H₂ et éthylène).^{81,82}

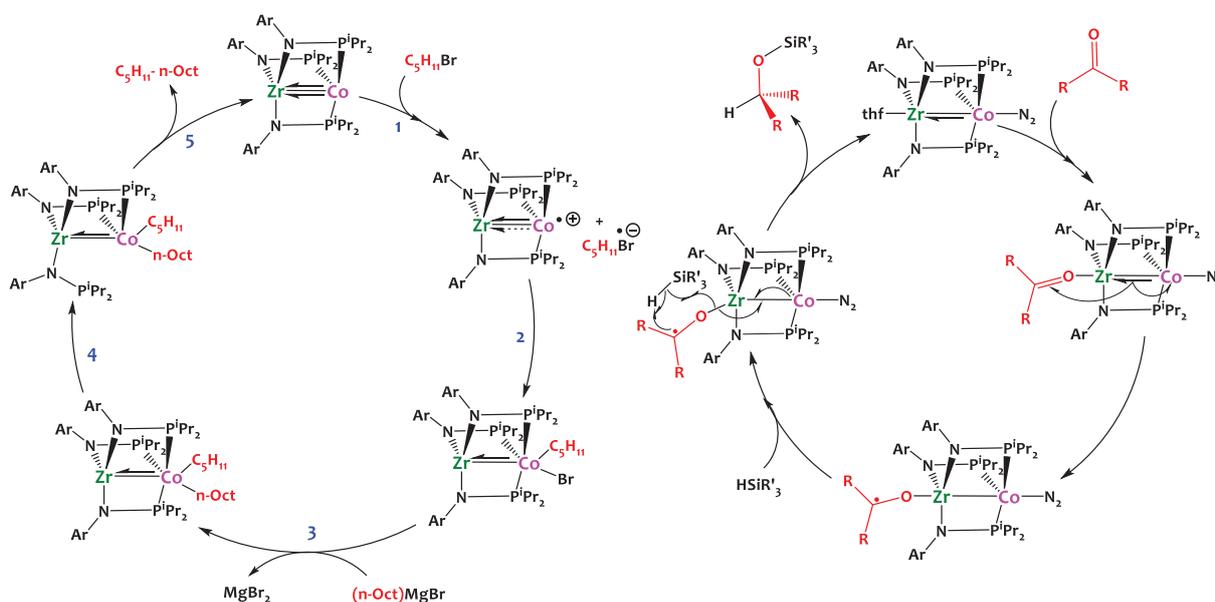
Schéma 13 - Mécanismes postulés pour l'hydrogénation de l'éthylène catalysée par un complexe hétérobimétallique Ta-Ir et l'analoge monométallique. ^{19,79-82}



Les complexes bimétalliques Zr/Co de Thomas, évoqués ci-dessus, sont capables de promouvoir la formation de liaisons C-C par la réaction de couplage de Kumada entre un organomagnésien (RMgBr) et un halogénure d'alkyle (R'Br) (**Schéma 14** - gauche).^{83,84} La faible activité des analogues monométalliques suggère un effet synergique entre les deux centres métalliques. Le pré-catalyseur [ClZr(MesNPⁱPr₂)₃Co] est réduit pour générer l'espèce active, [Zr(MesNPⁱPr₂)₃Co]. L'interaction Zr-Co permet de stabiliser cette espèce réduite, en stockant les deux électrons nécessaires à la réaction dans la liaison métal-métal. Ceci favorise un double processus mono-électronique (étapes 1 et 2), conduisant à l'addition oxydante de l'halogénure d'alkyle sur le cobalt. L'étape consécutive (3) est une réaction de transmétallation avec l'organomagnésien. La capacité du zirconium à attirer les électrons combinée à la dissociation du ligand phosphinoamide sur le cobalt (4), permet la génération d'un centre cobalt pauvre en électrons ce qui favorise l'élimination réductrice (5) de l'alkyle désiré. L'augmentation de

l'activité, comparée aux analogues de cobalt monométalliques, réside principalement dans l'incapacité des systèmes monométalliques à générer un cobalt appauvri en électrons par la dissociation de la phosphine empêchant dès lors l'élimination réductrice de l'alkyle (**Schéma 14 - gauche**).^{83,84}

Schéma 14 - Gauche : Mécanisme postulé du couplage de type Kumada entre un halogénure d'alkyle et un organomagnésien promu par un catalyseur Zr/Co.^{83,84} Droite : Mécanisme d'hydrosilylation de cétone par un catalyseur Zr/Co.⁸⁵



Cette interaction unique entre le zirconium et le cobalt permet également de catalyser l'hydrosilylation de cétones par un mécanisme très original pour ce type de réaction. La capacité du cobalt à servir de réservoir électronique pour le centre actif, électrophile, de zirconium, permet la formation d'un radical kétyle. Ce dernier réagit avec un silane selon un mécanisme radicalaire intermoléculaire pour générer le produit hydrosilylé correspondant (**Schéma 14, droite**).⁸⁵

Comme le démontrent ces quelques exemples, les modes d'actions des complexes hétéro-bimétalliques sont divers et très prometteurs en catalyse. Cependant, ces complexes homogènes présentent deux limitations principales. La première est l'encombrement de la sphère de coordination des métaux dans de nombreux systèmes (lié à l'utilisation de ligands multidentates pour stabiliser et isoler les complexes polymétalliques) qui limite fortement l'accès

[Chapitre I]

du substrat aux deux métaux simultanément. La deuxième est la difficulté d'accès à des espèces actives sans décomposition ou réarrangement de tels édifices.

Pour contourner ce problème et accéder à des espèces insaturées, instables en solution, l'utilisation d'un support solide pour immobiliser ces dérivés est une alternative prometteuse. Cette méthodologie de Chimie Organométallique de Surface (COMS) a été étudiée de façon approfondie pour des complexes monométalliques, et les applications catalytiques sont nombreuses.

I.3 Chimie organométallique de surface, un lien étroit entre site catalytique unique et complexe organométallique supporté bien défini

I.3.1 Généralités

Le domaine de la catalyse métallique est traditionnellement divisé en deux grandes catégories :

- La *catalyse homogène*, où catalyseur et substrats sont dans la même phase (généralement un solvant). Elle présente l'avantage d'avoir des catalyseurs la plupart du temps bien définis permettant une bonne compréhension de la relation entre la structure chimique du catalyseur et ses performances catalytiques et donc un développement rationnel de nouveaux catalyseurs plus actifs.

- La *catalyse hétérogène*, où catalyseur et substrats sont dans deux phases différentes. En règle générale, le catalyseur est sous forme solide et présente l'avantage d'être facilement séparable du milieu réactionnel, permettant une purification plus aisée des produits de réaction et éventuellement de recycler la phase catalytique. Les catalyseurs hétérogènes présentent également l'avantage de pouvoir être utilisés dans des réacteurs à flux continu. Pour ces raisons, la catalyse hétérogène est souvent préférée dans les applications industrielles. Cependant ces catalyseurs solides présentent généralement une diversité importante de sites de surface, rendant la compréhension et le développement de nouveaux catalyseurs plus difficiles.

La Chimie Organométallique de Surface (COMS) a émergé dans les années 1970. Cette méthodologie se positionne à l'interface entre la catalyse homogène et hétérogène et considère le support solide comme un ligand rigide dans la sphère de coordination du métal permettant d'appliquer les règles de la chimie organométallique à des espèces de surface. Son principe consiste à fonctionnaliser la surface d'un matériau, généralement un oxyde (SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 etc...), avec un complexe organométallique pour former des complexes supportés, généralement greffés de façon covalente *via* la formation d'une ou plusieurs liaisons M-O-M' (M = métal, M' = Si, Al, Ti etc...). Cependant, une des plus grandes limitations de cette méthodologie est la nécessité d'avoir une forte liaison M-O-M' entre le complexe greffé et le support oxyde. Dès lors, cette méthode est très efficace pour le greffage de complexes de métaux de transition précoces oxophiles, principalement ceux des groupes 3-6, mais se révèle plus délicate avec les complexes de métaux de transition dits tardifs.⁸⁶⁻⁹¹ En effet, ces derniers présentent des liaisons métal-oxygène plus faibles et labiles qui peuvent facilement conduire, en milieu réducteur, à la lixiviation du complexe métallique ou à la formation de nanoparticules métalliques sur le support (section I.3.6).⁹²⁻⁹⁴

I.3.2 Le support : élément essentiel de la chimie organométallique de surface

Plusieurs types de supports oxydes ont été utilisés pour greffer des complexes organométalliques parmi lesquels la silice⁹⁵, l'alumine⁹⁶, les zéolites⁹⁷ ou l'oxyde de titane⁹⁸ par exemple. Un des supports les plus couramment utilisé en COMS est la silice. Ce support est relativement inerte comparé à l'alumine, qui comporte une diversité de sites acides de Lewis, ou à la cérine et l'oxyde titane qui comportent des sites redox. La silice est de ce fait le support le plus simple. Elle se compose d'enchainements d'unités tétraédriques SiO_4 liées par des ponts siloxanes [$\equiv\text{SiOSi}\equiv$], formant des cycles de 4 à 12 membres, et des silanols de surface [$\equiv\text{SiO-H}$], présentant une acidité de Brønsted, pouvant réagir avec les métaux de transition oxophiles. Sans traitement, la surface de silice présente plusieurs types de silanols de surface dont les bandes de vibration par infrarouge diffèrent légèrement : i) *les silanols isolés* qui ne possèdent pas de silanols comme proches voisins, ii) *les silanols vicinaux* qui sont portés par deux atomes de silicium adjacents iii) *les silanols géminaux* portés par le même atome de silicium (**Figure 4– gauche**). Le contrôle de la densité surfacique des silanols de surface est essentiel pour modifier la distribution

et la nature des complexes greffés. Ceci peut être réalisé par chauffage sous vide dynamique poussé (10^{-5} mbar) de la silice qui conduit, dans un premier temps, à la désorption des molécules d'eau, puis, au-delà de 150°C , à la réaction de condensation des silanols vicinaux et géminaux, appelée déshydroxylation. Ceci conduit à une réduction de la densité surfacique de silanols totale. Zhuravlev a construit un modèle en 2000 permettant de déterminer la nature et la quantité de silanols par unité de surface comme reproduit en **Figure 4** – droite.⁹⁵ Ce graphique traduit la concomitante diminution de la quantité totale de silanols $(\text{SiOH})_{\text{totale}}$ (courbe 1), en fonction de la température de déshydroxylation, résultant de la réaction de condensation entre silanols proches pour former des silanols isolés $(\text{SiOH})_{\text{isolés}}$ (courbe 2) et des ponts siloxanes contribuant à l'augmentation de la concentration en atome de surface Si $(\text{Si})_{\text{surfaciqes}}$ (courbe 4), avec élimination de H_2O .

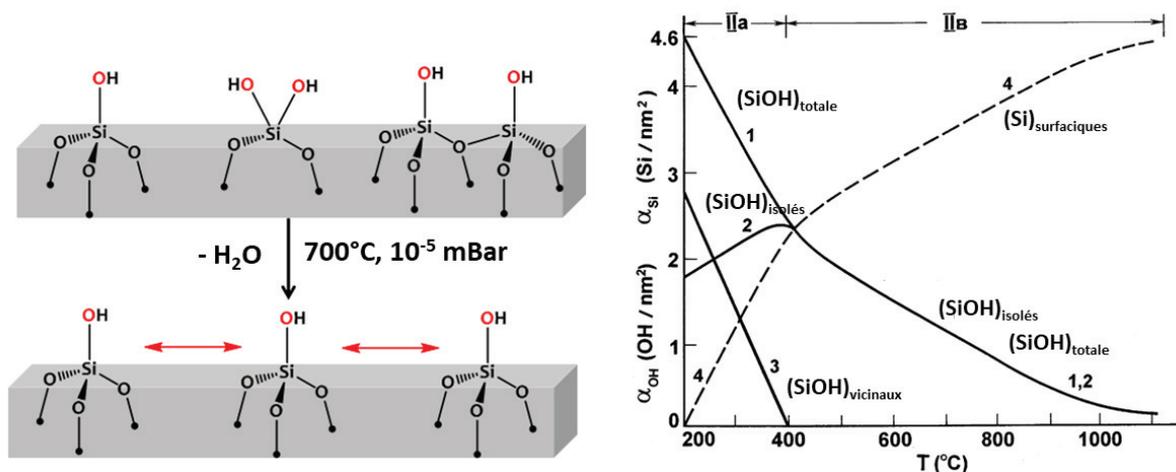


Figure 4 - Gauche : Représentation schématique de la conversion des silanols géminaux et vicinaux en silanols isolés d'une surface de silice après traitement thermique sous vide. Droite: Évolution des silanols de surface de la silice en fonction de la température de déshydroxylation suivant le modèle établi par Zhuravlev⁹⁵ (Graphique issu de la publication correspondante). Courbe 1 $(\text{SiOH})_{\text{totale}}$: concentration totale des groupes SiOH ; courbe 2 $(\text{SiOH})_{\text{isolés}}$: concentration en silanols isolés ; courbe 3 $(\text{SiOH})_{\text{vicinaux}}$: concentration en silanols vicinaux ; courbe 4 $(\text{Si})_{\text{surfaciqes}}$: concentration en atome de surface Si appartenant aux ponts siloxanes et silanols libres.

L'adaptation de la température de prétraitement de la silice permet d'ajuster les propriétés surfaciques de celle-ci, en ajustant la quantité respective des différents types de silanols, ayant pour résultat un contrôle sur la podalité et sur la densité de sites greffés par COMS. La concentration en silanols accessibles peut être déterminée par titration chimique, par exemple

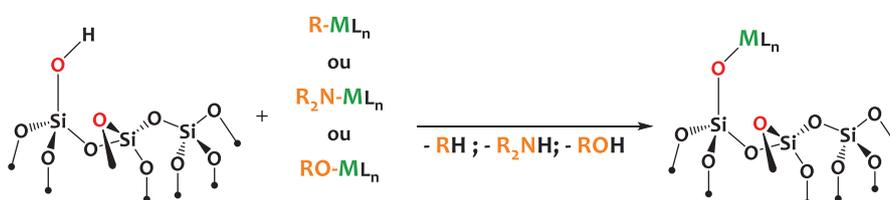
en utilisant un alkyle métallique (n -BuLi ou MeMgBr) et en quantifiant la quantité de gaz relâchée par la réaction de protonolyse avec les groupes hydroxyles. Plusieurs types de silices existent, ayant des morphologies et surfaces spécifiques différentes telles que la silice de flamme ($\sim 30 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) ou des silices mésoporeuses ($\sim 1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) comme la MCM-41 ou la SBA-15. L'utilisation d'une silice avec une grande surface spécifique permet d'incorporer plus de sites organométalliques greffés, facilitant leur caractérisation (augmentation des signaux RMN, IR ...). La taille des pores est également importante pour éviter des limitations diffusionnelles lors de la réaction de catalyse.

I.3.3 Immobilisation de complexes des métaux précoces sur silice déshydroxylée à 700°C : Groupes 4 à 6

I.3.3.1 Considérations générales

Pour obtenir des complexes monopodaux sur silice, il est préférable d'utiliser une silice déshydroxylée à 700°C sous un vide de 10^{-5} mBar et qui possède des groupements silanols de surface majoritairement isolés (95%) dont la densité est relativement faible (estimée à 0.7 OH/nm^2).⁹⁹ La réaction de greffage communément employée est une protonolyse entre une liaison M-X (X = R, NR₂, OR, Cl), d'un précurseur organométallique moléculaire, et un silanol de surface Si-OH, pour conduire à la formation d'une liaison robuste Si-O-M et à l'élimination du coproduit HX. Plusieurs types de ligands nucléophiles peuvent ainsi être utilisés tels que les alkyles, amidures, chlorures, alcoolates etc... (Schéma 15).

Schéma 15 - Représentation générale du greffage de dérivés métalliques des groupes 3-6 sur une silice déshydroxylée à 700°C.



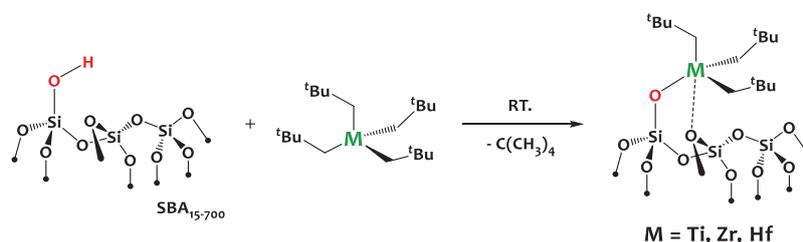
Cependant, dans le cas des complexes chlorures ou amidures, la formation d'HCl ou d'amines peut induire une dégradation des complexes greffés et/ou du support et ainsi conduire

[Chapitre I]

à une distribution d'espèces de surface.^{100,101} En outre, ces co-produits peuvent rester physisorbés sur le support, rendant leur élimination difficile. Pour ces raisons, le choix de précurseurs moléculaires homoleptiques présentant des ligands alkyles de type méthyle, néopentyle, néosilyle..., conduisant à la formation d'alcane volatiles et inertes lors du greffage est préférée. D'un point de vue pratique, le greffage peut être réalisé par sublimation du précurseur organométallique sur le support solide. Toutefois, l'élimination de l'excédent de complexe sublimé est parfois délicate et, pour réaliser des synthèses à plus grande échelle, l'imprégnation du support par une solution contenant le précurseur métallique s'avère plus aisée. Une revue très complète a été publiée en 2016 et détaille les diverses stratégies de synthèse ainsi que les structures et activités catalytiques des complexes préparés par chimie organométallique de surface.¹⁰² Dans la suite de ce chapitre nous avons choisi de présenter quelques exemples particulièrement représentatifs de cette chimie et pertinents par rapport à ce projet de thèse.

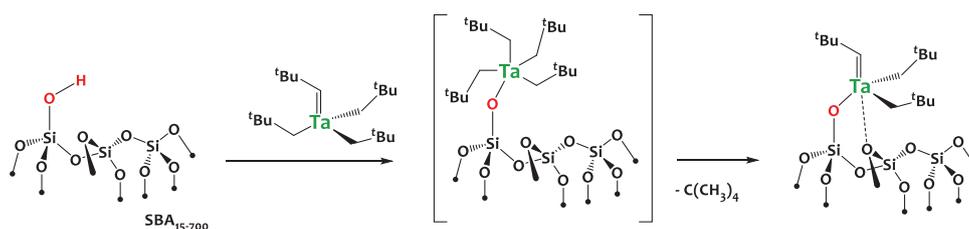
1.3.3.2 Greffage de complexes alkyles homoleptiques du groupe 4

La réaction des complexes alkyles homoleptiques du groupe 4 tels que HfNp_4 ,¹⁰³ ZrNp_4 ^{104,105} ou TiNp_4 ^{106,107} (Np = néopentyle : $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$) avec les silanols de surface d'une silice déshydroxylée à 700°C conduit à la réaction de protonolyse d'un ligand néopentyle par les silanols de surface pour conduire aux espèces supportées monopodales de type $[\equiv\text{SiO-MNp}_3]$ (M= Hf, Zr, Ti) (**Schéma 16**). La force motrice de la réaction est la formation d'une liaison covalente forte, M-O, combinée à l'élimination d'un ligand néopentyle volatil. L'élucidation des structures des sites surface $[\equiv\text{SiO-MNp}_3]$ est possible par la combinaison de techniques de caractérisations telles que la spectroscopie infrarouge (IR), l'analyse élémentaire, la spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN), la quantification par chromatographie en phase gazeuse (CPG), la spectroscopie d'absorption des rayons-X (XAS), etc... L'utilisation d'une silice déshydroxylée à plus basse température induit, quant à elle, une distribution d'espèces mono- et bi-podales qui ne seront pas détaillées ici.¹⁰²

Schéma 16 - Greffage de complexes $M(Np)_4$ ($M = Ti, Zr, Hf$) sur silice.¹⁰³⁻¹⁰⁷

1.3.3 Greffage d'alkylidènes du groupe 5

La réaction de l'alkylidène de tantale $Ta(CH^tBu)(CH_2^tBu)_3$ avec les silanols de surface de la silice déshydroxylée à $700^\circ C$ conduit à la formation du bis-alkylalkylidène de tantale supporté $(\equiv SiO)Ta(CH^tBu)(CH_2^tBu)_2$ par élimination d'un ligand néopentyle (**Schéma 17**).¹⁰⁸ En plus des analyses RMN 1H et ^{13}C , caractéristiques de la structure du complexe greffé et détaillées dans le chapitre IV de ce manuscrit, l'analyse EXAFS de ce matériau confirme également la structure du fragment organométallique de surface, qui présente une très courte distance $Ta=C_{carbene}$ de 1.9 Å. De plus cette analyse montre l'effet du support silicique dans la stabilisation du complexe par l'interaction d'un oxygène d'un pont siloxane de la surface avec le tantale. Le centre métallique est également stabilisé par une interaction agostique avec la liaison C-H du carbène qui se traduit par une faible constante de couplage en RMN ($J_{C-H} = 80Hz$).^{87,90,109-114}

Schéma 17 - Greffage d'un alkylidène de tantale sur silice.^{108,113}

Bien que cette réaction puisse en apparence ressembler à une protonolyse simple, comme décrit précédemment avec les complexes néopentyles métalliques du groupe 4, des études mécanistiques ont montré qu'en réalité le mécanisme de greffage se produit en deux étapes. Dans un premier temps les silanols de surface réagissent avec la liaison métal-néopentylidène $Ta=C$, par addition 1,2 (**Schéma 17**). L'intermédiaire pentacoordiné résultant a été observé expérimentalement par réaction à basse température et *via* l'utilisation de modèles moléculaires

[Chapitre I]

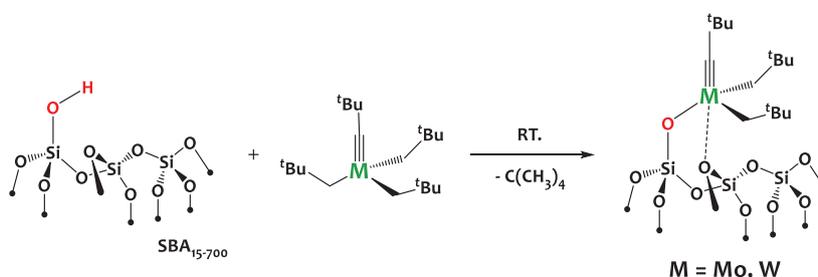
(Chapitre III paragraphe III.4.3.1).¹¹³ Cet intermédiaire tétra-alkyle, très encombré, évolue selon un processus intramoléculaire d'élimination- α d'un hydrogène pour former le composé monoalkylidène de tantale ($\equiv\text{SiO}\text{Ta}(\text{CH}^t\text{Bu})(\text{CH}_2^t\text{Bu})_2$).

Ces études ont permis d'apporter une meilleure compréhension de la chimie des composés alkyl-alkylidène de tantale supportée sur silice, sujet directement en lien avec ce projet de recherche, mais qui peut s'avérer plus complexe qu'initialement prévue.

1.3.3.4 Greffage d'alkylidynes métalliques du groupe 6.

Le greffage d'alkyl-alkylidynes métalliques de type $\text{M}(\equiv\text{C}^t\text{Bu})(\text{CH}_2^t\text{Bu})_3$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) conduit à la formation des complexes supportés monopodaux $[\equiv\text{SiOM}(\equiv\text{C}^t\text{Bu})(\text{CH}_2^t\text{Bu})_2]$ comme présentés en **Schéma 18**. La caractérisation de ces espèces a été effectuée notamment en utilisant le marquage isotopique ^{17}O ou ^{13}C permettant d'apporter des réponses structurales. Ces édifices présentent une résonance caractéristique en RMN ^{13}C vers 320 ppm correspondant au carbone de l'alkylidyne $\text{M}\equiv\text{C}$.¹¹⁵⁻¹¹⁷

Schéma 18 - Greffage d'un complexe alkyl-alkylidyne métallique sur silice déshydroxylée à 700°C.¹¹⁵⁻¹¹⁷

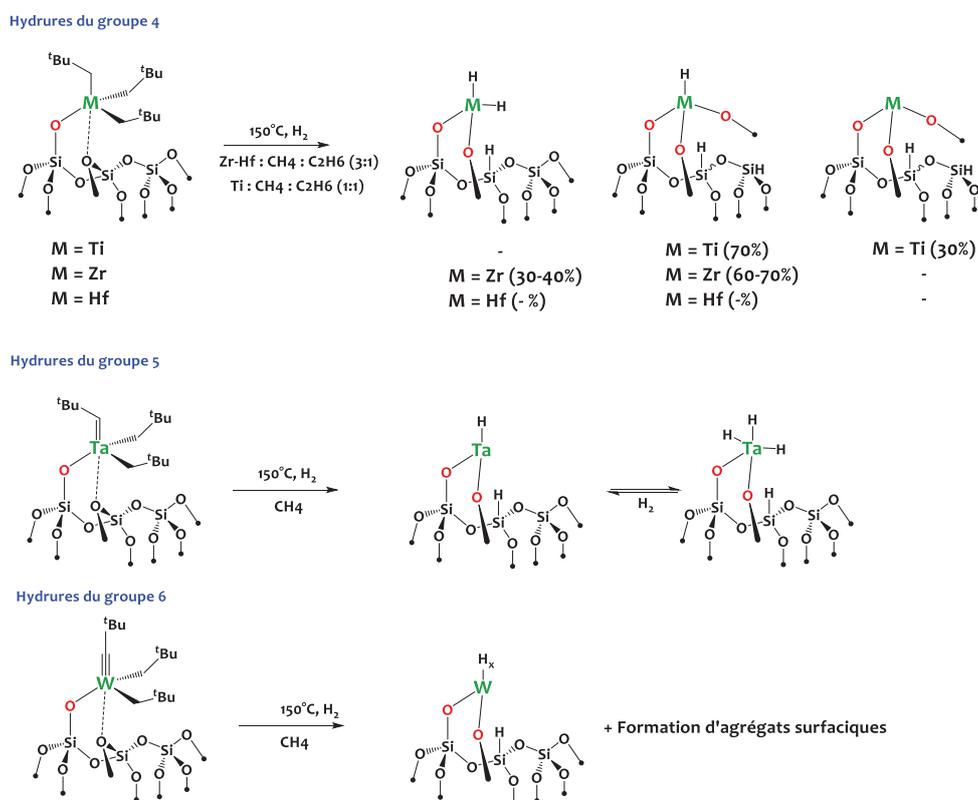


Contrairement aux complexes moléculaires qui sont sujets à la formation des tautomères bis(alkylidène), les réactions de greffage conduisent essentiellement à la forme tautomérique alkyl-alkylidyne.¹¹⁸ Tout comme les analogues des groupes 4 et 5, un greffage sur une silice traitée à plus basse température (200°C), contenant des silanols géminaux et vicinaux, conduit à la formation des espèces bipodales $[(\equiv\text{SiO})_2\text{M}(\equiv\text{C}^t\text{Bu})(\text{R})]$.¹¹⁵

I.3.4 Post-traitement sous H₂ de complexes organométalliques supportés sur silice

Le traitement de complexes alkyles de métaux précoces (groupes 4-6) supportés sur silice avec du dihydrogène (H₂) dans une gamme de température de 100°C à 200°C conduit généralement à la formation d'hydrures métalliques par réaction d'hydrogénolyse des liaisons M-C.

Schéma 19 - Hydrogénolyse des alkyles métalliques des groupes 4-6 supportés sur silice. ^{109,119-123}



Les premières études concernant l'hydrogénolyse de liaisons M-C de complexes supportés remontent à 1977 dans lesquelles Zakharov et son équipe ont reporté la synthèse d'hydrures de zirconium et leur rôle en polymérisation de l'éthylène.¹²⁴ Ces hydrures, très réactifs, ont tendance à effectuer une réaction de transfert d'hydrures aux atomes de silicium de surface voisins, conduisant à une ouverture d'un pont siloxane pour former une deuxième liaison M-O-Si≡ sur le complexe supporté et un site ≡Si-H sur la surface de silice (**Schéma 19**).^{125,126}

[Chapitre I]

Dans les années 1990, Basset et son groupe ont reporté une série d'hydrures de métaux du groupe 4 supportés sur des silices poreuses et non-poreuses.^{96,103–105,115,126–128} L'observation par CPG de méthane et d'éthane, en lieu et place du néopentane attendu, atteste que ces hydrures métalliques, en présence d'hydrogène, conduisent à l'hydrogénolyse du néopentane généré (voir section I.3.5.2.2). Les complexes homoleptiques $M(\text{CH}_2^t\text{Bu})_4$ ($M = \text{Zr}$ et Hf) réagissent similairement sous H_2 à 150°C avec la formation de $(\equiv\text{SiO})_3\text{MH}$ et $(\equiv\text{SiO})_2\text{MH}_2$ ($M = \text{Zr}$ et Hf).^{120,121} Le composé $[\equiv\text{SiO-Ti}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_4]$ conduit quant à lui à la formation, sous H_2 , du monohydrure de titane et de l'espèce réduite de Ti^{III} (**Schéma 19**).¹¹⁹

Contrairement aux métaux du groupe 4 qui produisent de l'éthane et du méthane, la réaction de H_2 avec l'alkylidène de tantale supporté $(\equiv\text{SiO})\text{Ta}(\text{CH}^t\text{Bu})(\text{CH}_2^t\text{Bu})_2$ conduit uniquement à la formation de méthane, traduisant ainsi un mécanisme de réaction différent (cf section I.3.5.2.2). Les espèces de tantale supportées après traitement sous H_2 à 150°C sont, dans ce cas, un mélange d'espèces bipodales, mono- et tris-hydrure de tantale. La caractérisation des hydrures de tantale de surface montre une vibration d'élongation $\nu(\text{Ta-H})$ autour de 1830 cm^{-1} en infrarouge et un faible signal entre 20 et 30 ppm en RMN ^1H attribué à la résonance Ta-H.¹⁰⁹

Pour tous les composés des groupes 4 et 5, une augmentation de la température d'hydrogénolyse au-dessus de 200°C sous H_2 conduit à un transfert d'hydrures du métal à la surface de la silice avec l'ouverture concomitante d'un pont siloxane qui conduit à la formation de $\equiv\text{Si-H}$ de surface (augmentation $\nu(\text{Si-H})$ en IR) et à l'incorporation du métal dans le support pour former les composés tripodaux ou tétrapodaux $(\equiv\text{SiO})_3\text{M}$ ($M = \text{Ta}$) et $(\equiv\text{SiO})_4\text{M}$ ($M = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$).^{125,126,129}

Contrairement aux métaux des groupes 4 et 5, le traitement sous H_2 à 150°C pendant 15h de $[\equiv\text{SiOW}(\equiv\text{C}^t\text{Bu})(\text{CH}_2^t\text{Bu})_3]$ ne permet pas la formation quantitative des hydrures métalliques correspondants : l'hydrogénolyse conduit majoritairement à la régénération des silanols de surface et à la formation d'agrégats de tungstène (**Schéma 19**).^{122,123} Pour pallier ce problème, la nature du support a été modifiée et il a été montré que la silice-alumine permettait la stabilisation des espèces surfaciques et l'observation des hydrures de tungstène correspondants $(\equiv\text{SiAlO})\text{W}(=\text{O})\text{H}_x$.^{102,122}

I.3.5 Potentiel des composés monométalliques supportés en catalyse hétérogène

I.3.5.1 Activation de petites molécules : Exemple de N₂

La conversion de N₂ en NH₃ est un procédé effectué naturellement dans les systèmes biologiques, à température ambiante et pression atmosphérique, par les enzymes nitrogénases contenant les métaux FeMo comme cofacteurs. Le mécanisme de la réaction repose, dans ce cas, sur un procédé redox, avec l'utilisation globale de 8H⁺ et 8e⁻. Cependant, de nombreuses interrogations demeurent sur la structure des sites actifs et les mécanismes de la réaction.¹³⁰⁻¹³²

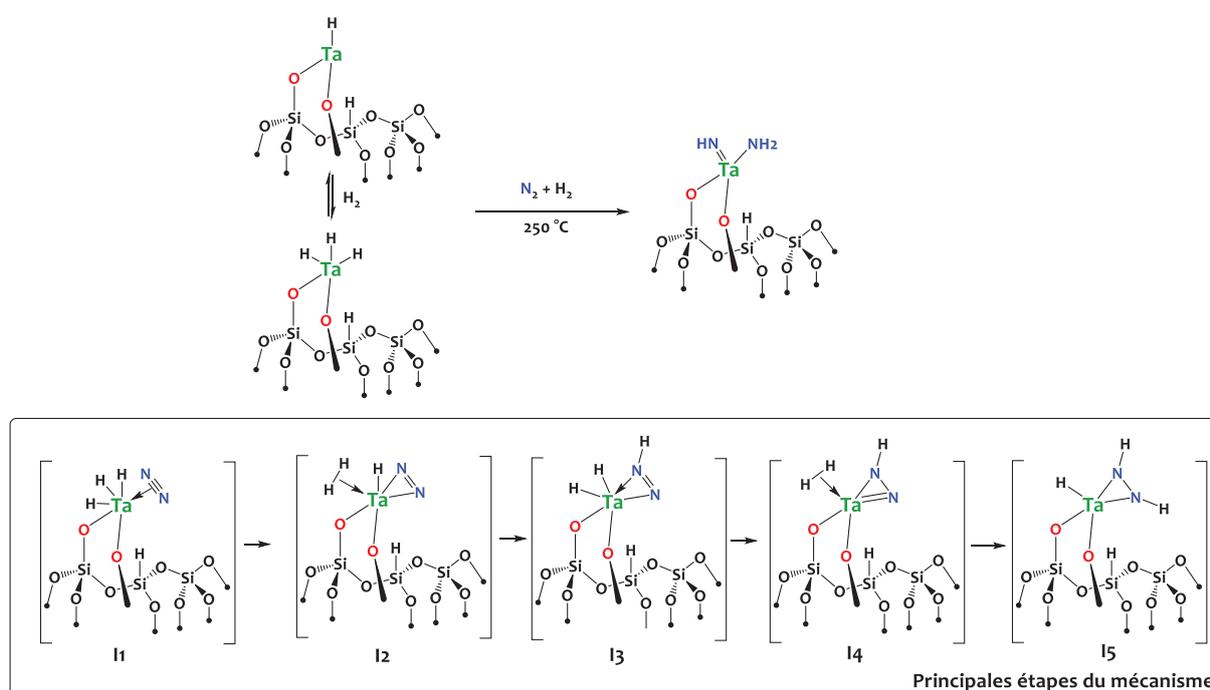
Dans les systèmes non-biologiques, la réduction de N₂ en NH₃ est plus délicate et demeure un enjeu majeur pour l'agriculture intensive moderne, l'ammoniac intervenant dans la composition d'un grand nombre de fertilisants et engrais. Le procédé industriel Haber-Bosch, utilisé actuellement pour produire l'ammoniac, consomme environ 1 à 2 % des réserves mondiales en énergie, ce qui est considérable.¹³³ Ceci est notamment lié au faible rendement de ce procédé (15%) car le catalyseur utilisé n'est actif qu'à haute température (400°C à 600°C), ce qui défavorise cette réaction exothermique, et requiert l'utilisation de hautes pressions (100 à 200 atm.), soit des conditions de production particulièrement énergivores.

La découverte d'espèces métalliques capables de cliver le diazote, substrat classiquement inerte, à basse température est donc particulièrement importante dans le but de développer des catalyseurs plus efficaces pour cette réaction, qui reste un des grands enjeux de la catalyse contemporaine. Dans ce contexte, il a été montré en 2007 que les hydrures de tantale ($\equiv\text{SiO}$)₂TaH_x réagissaient avec N₂ en présence de H₂, à 250°C, pour conduire à la formation du composé amidure imidure [($\equiv\text{SiO}$)₂Ta(NH₂)(=NH)].¹³⁴ Cette réactivité repose sur un mécanisme de dissociation de N₂ inédit (**Schéma 20**).

La première étape du mécanisme postulé est la coordination η^2 d'une molécule de N₂ sur l'espèce polyhydrure de tantale ($\equiv\text{SiO}$)₂TaH₃, pour former I₁. La deuxième étape repose sur le couplage réducteur de deux hydrures, pour former, *via* l'intermédiaire réactionnel clé ($\equiv\text{SiO}$)₂TaH($\eta^2\text{-H}_2$)($\eta^2\text{-N}_2$), le composé I₂. Ce dernier peut également être formé à partir du

monohydru de tantale ($\equiv\text{SiO}$)₂TaH par la coordination de N₂ suivi de l'addition de H₂. Les étapes suivantes sont une succession de transferts de protons (**I₃**, **I₅**) et couplages réducteurs d'hydrures (**I₄**) qui conduisent à la formation des fragments Ta=NH et Ta-NH₂ (**Schéma 20**).¹³⁵ Les calculs DFT suggèrent le rôle particulier de H₂ dans cette réaction, en tant que source de protons et d'électrons, permettant des transferts d'hydrures successifs conduisant à la réduction de N₂ sans changement du degré d'oxydation du tantale (**Schéma 20**).¹³⁵

Schéma 20 - Activation de N₂ par les hydrures de tantale supportés sur silice.^{134–137}



Cette réaction est rendue possible grâce à la combinaison de plusieurs facteurs. L'utilisation d'un catalyseur de tantale très électro déficient confère une forte polarité à la liaison Ta-N, favorisant ainsi la rupture hétérolytique de H₂. Ce processus mécanistique ne fait pas intervenir d'états réduits du tantale, qui seraient défavorables énergétiquement. Pour que ce mécanisme soit possible, il est nécessaire d'avoir un centre métallique très insaturé permettant la coordination simultanée η^2 -H₂ et η^2 -N₂. Contrairement aux autres complexes reportés dans la littérature permettant l'activation de N₂, les hydrures de tantale ont la remarquable capacité de permettre la coordination d'une molécule de H₂ suivi d'une activation bi-fonctionnelle le long des

[Chapitre I]

liaisons Ta-N. Ceci montre tout l'intérêt du support silicique pour générer ce type de site insaturé très électrophile.¹⁰²

De plus, la même espèce $[(\equiv\text{SiO})_2\text{Ta}(\text{NH}_2)(=\text{NH})]$ est obtenue après la réaction de $(\equiv\text{SiO})_2\text{TaH}_x$ avec l'ammoniac NH_3 par activation des liaisons N-H. Dans cette dernière réaction, l'ammoniac réagit avec les hydrures de silicium (Si-H) présents à la surface de la silice pour former les équivalents surfaciques silylamine (Si-NH₂).^{134,136,137}

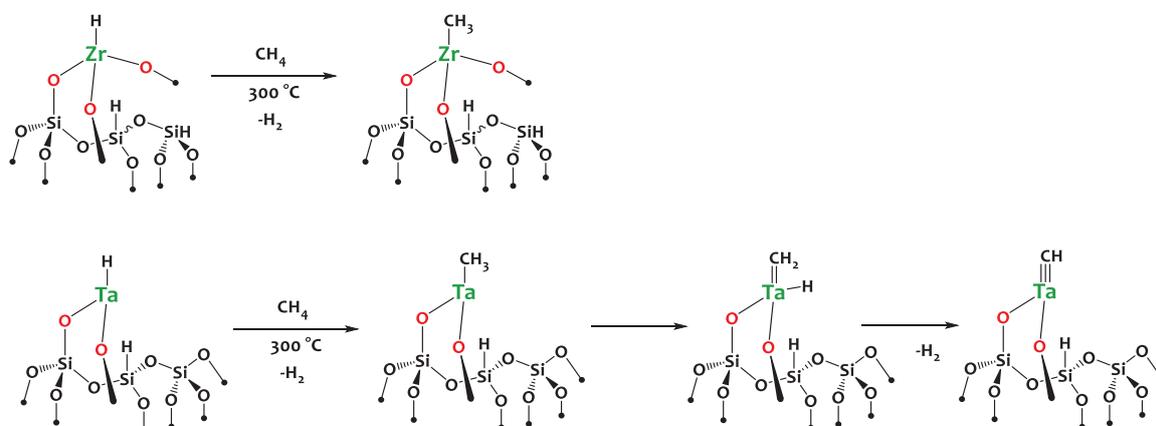
Bien que cette réactivité ne soit pas catalytique mais stœchiométrique, ce mode d'activation inédit de N_2 , à des températures raisonnables, démontre l'originalité et les possibilités de ce type de systèmes.

1.3.5.2 Catalyse

1.3.5.2.1 Activation stœchiométrique d'alcanes

La transformation des alcanes en produits chimiques de haute valeur ajoutée demeure un défi important pour la communauté scientifique.¹³⁸ La principale explication de la difficulté d'activation des alcanes réside, entre autres, dans la forte énergie de dissociation des liaisons C-H (93-105 Kcal.mol⁻¹) et C-C (72-90 Kcal.mol⁻¹). La majorité des hydrures métalliques, cités ci-dessus, est pourtant capable d'activer des alcanes à température modérée pour ce type de substrat (300°C) *via* principalement des réactions de métathèse de liaisons σ .

Les hydrures métalliques du groupe 4 $(\equiv\text{SiO})_x\text{MH}_y$ (M = Ti, Zr, Hf) forment ainsi les alkyles $(\equiv\text{SiO})_x\text{MR}_y$ en présence d'alcanes (**Schéma 21**).^{139,140} Les hydrures de tantale $(\equiv\text{SiO})_2\text{TaH}_x$ activent le méthane à 300°C *via* une métathèse de liaisons σ suivie d'une ou plusieurs étape(s) de transfert α -H (qui n'intervient pas dans le cadre des dérivés du groupe 4) pour former des dérivés surfaciques de type méthyles, méthylidènes, et méthylidynes.^{139,141} De plus ces hydrures, $(\equiv\text{SiO})_2\text{TaH}_x$, sont également capables d'activer des alcanes cycliques tels que le cyclopentane pour former le complexe cycloalkyle correspondant.¹⁴²

Schéma 21 - Activation du méthane par des complexes supportés sur silice des groupes 4 et 5.¹³⁹⁻¹⁴¹

1.3.5.2.2 Hydrogénolyse

Une réaction typique de ces hydrures métalliques supportés sur silice est leur capacité à effectuer l'hydrogénolyse d'alcane linéaires et ramifiés pour conduire à un mélange de méthane et d'éthane. Les mécanismes de réactions observés avec les métaux du groupe 4 diffèrent de ceux des métaux des groupes 5-6 (Ta, W) (**Schéma 22**, **Schéma 23**).

Dans le cas des métaux du groupe 4, la rupture de la liaison métal-alkyle s'effectue par un transfert- β d'alkyle (**Schéma 22**) alors que pour les métaux des groupes 5-6 c'est un transfert- α d'alkyle conduisant à un alkylidène (**Schéma 23**).^{102,143} Cette étape élémentaire, observée pour les hydrures de tantale notamment, est le processus inverse d'insertion d'un alkyle dans la liaison métal-carbone {Ta=C}.¹⁴⁴ Le rapport éthane/méthane observé en fin de réaction est directement lié à la nature de l'alcane étudié et au mode de rupture de la liaison M-alkyle. Les métaux du groupe 4 sont plus actifs (Ti > Zr > Hf, Ta > W) mais les métaux des groupes 5-6 peuvent, eux, effectuer l'hydrogénolyse de l'éthane en raison du mécanisme de α -méthyle transfert, qui est impossible pour les métaux du groupe 4.¹⁴³

Schéma 22 – Mécanisme partiel supposé d'hydrogénolyse d'alcane catalysé par $(\equiv\text{SiO})_3\text{ZrH}$ (transfert- β).¹⁰²

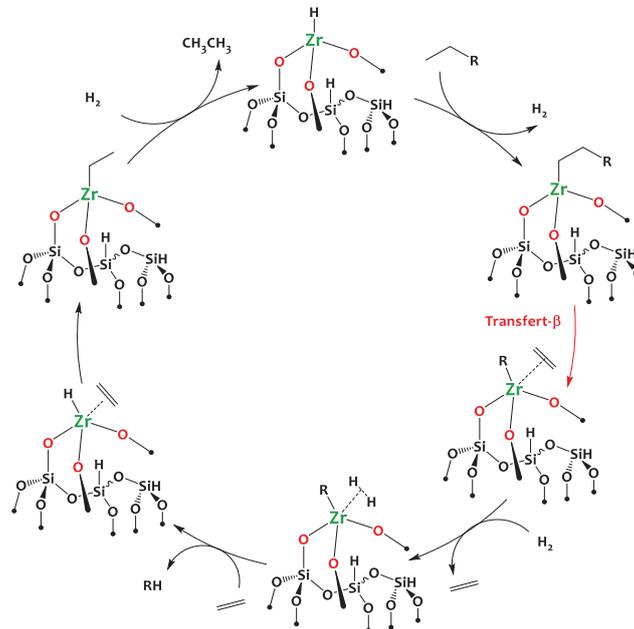
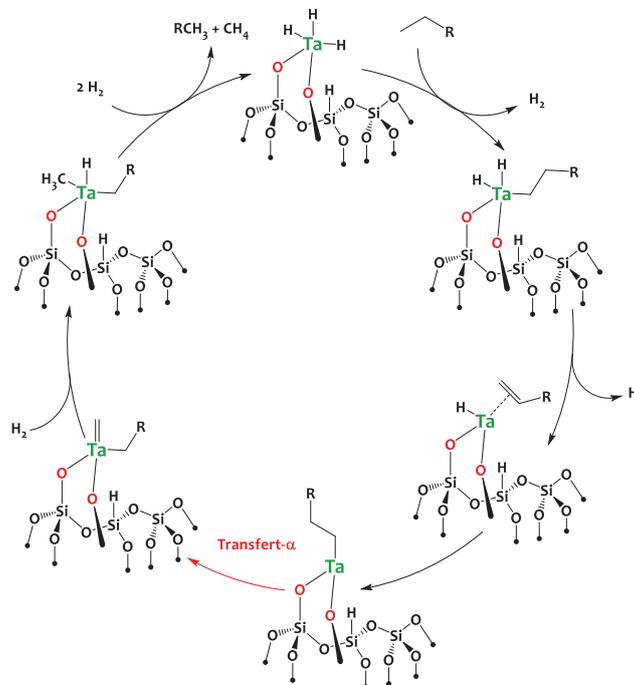


Schéma 23 – Mécanisme partiel supposé d'hydrogénolyse d'alcane catalysé par $(\equiv\text{SiO})_2\text{TaH}_x$ (transfert- α).¹⁰²



1.3.5.2.3 Métathèse d'alcanes

La réaction de métathèse d'alcanes est la transformation d'un alcane donné en un mélange de ses homologues inférieurs et supérieurs par rupture et formation de liaisons C-C (**Figure 5** – gauche). Historiquement le procédé de métathèse d'alcanes était effectuée en deux temps *via* l'utilisation de catalyseurs hétérogènes à base de Pt@Al₂O₃, qui promeuvent des réactions de déshydrogénation des alcanes à haute température, et de WO₃@SiO₂ qui catalysent la métathèse des oléfines formées.^{145–147}

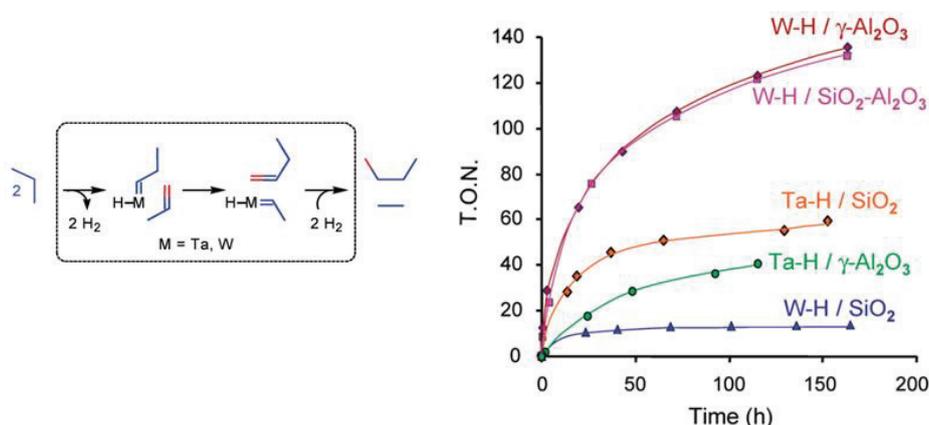
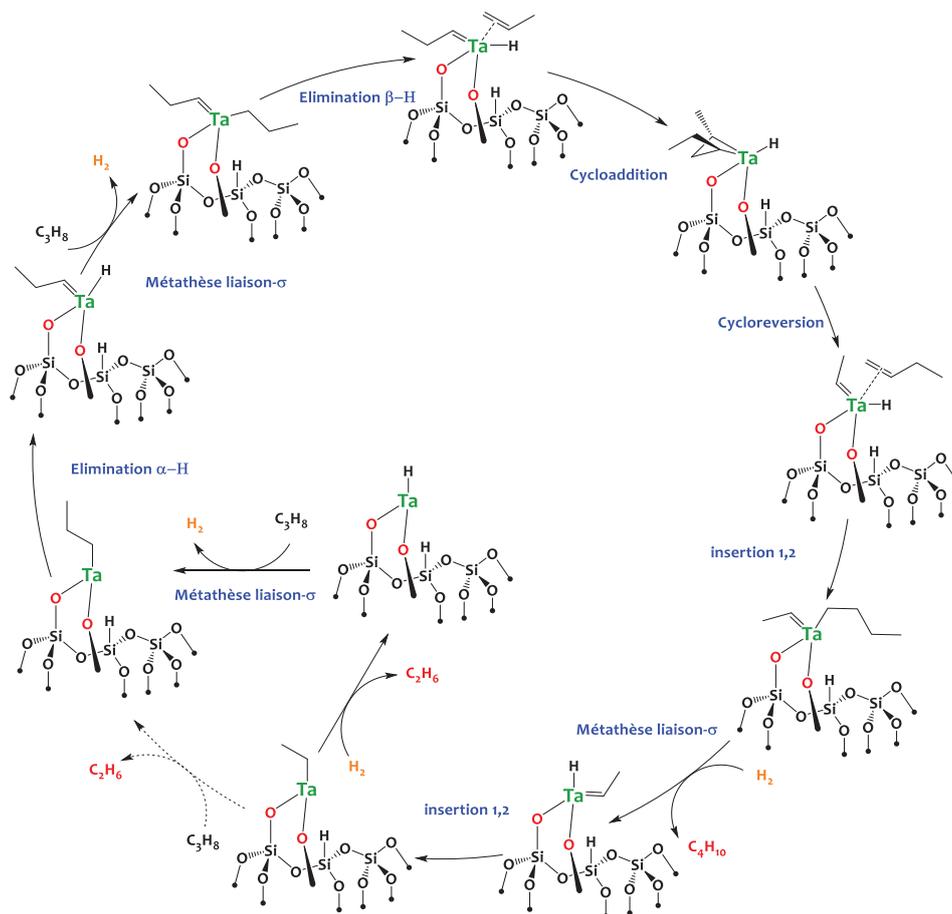


Figure 5 - Comparaison de l'activité des hydrides de tantale et de tungstène supportés sur divers supports (silice, alumine et silice aluminée) dans la réaction de métathèse du propane.¹⁴⁸ (Schéma et graphique issus de la publication correspondante)

Le polyhydride de tantale supporté sur silice, (\equiv SiO)₂TaH_x, fut le premier catalyseur multifonctionnel (c'est-à-dire où un seul métal promeut à la fois les étapes de déshydrogénation/hydrogénation et de métathèse d'oléfines) identifié pour cette réaction. Ce dernier est capable de convertir le propane en un mélange composé principalement d'éthane et d'isomères du butane (et dans une plus faible proportion de méthane et d'isomères du pentane), dans une gamme de température allant de 150 à 200°C, avec un nombre de rotations catalytiques (TON) de 60 en 120 heures. De nombreux travaux, combinant des études cinétiques en réacteur à flux continu et des calculs DFT, ont permis de postuler le mécanisme ci-dessous, focalisé sur la formation d'éthane et de butane (**Schéma 24**).^{102,149–152} En présence de propane, à 150°C, l'hydride de tantale [Ta]-H réagit par métathèse de liaison- σ pour former, notamment, l'adduit [Ta]-*n*-propyle avec production de H₂. L'étape consécutive est une élimination α -H pour former le

composé [Ta]-*n*-propylidène. Après une élimination β-H, du propène est généré, qui, après une cycloaddition suivie d'une cycloreversion typiques de la métathèse d'alcènes, produit les fragments but-1-ène et éthylidène. Ces derniers conduisent ultimement à la formation de butane et d'éthane (**Schéma 24**).¹⁵³ Le mécanisme suggère ainsi que la métathèse d'alcènes est partie intégrante de la réaction de métathèse d'alcanes. L'hydrure de tantale n'est pas le seul précatalyseur actif pour cette réaction. En effet l'alkylidène de tantale supporté sur silice [(≡SiO)Ta(CH^tBu)(CH₂^tBu)₂] catalyse également la métathèse du propane mais avec une activité plus faible (TON ≈ 40) que l'hydrure de tantale (≡SiO)₂TaH_x (TON ≈ 60).⁹⁰

Schéma 24 - Mécanisme supposé de formation de l'éthane et du butane par métathèse du propane avec [Ta]-H comme précatalyseur.^{102,153}



L'hydrure de tungstène supporté sur silice présente une activité bien plus faible que son homologue de tantale. Ceci est attribué à sa moindre stabilité et à la formation d'agrégats de

[Chapitre I]

tungstène. L'utilisation d'un support de type alumine permet de stabiliser les sites actifs de type hydrures de tungstène et ainsi d'observer une meilleure activité.¹⁴⁸ Par contre, dans le cas du tantale, l'utilisation d'un support de type alumine est défavorable et conduit à des performances catalytiques moindres (**Figure 5**).

I.3.6 Immobilisation de complexes de métaux tardifs sur silice : exemple de l'iridium.

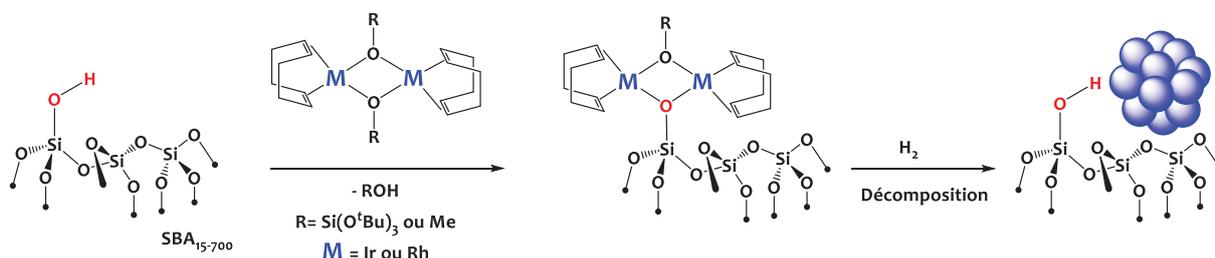
Comme décrit précédemment, le développement de la chimie organométallique de surface avec des métaux précoces a connu un intérêt certain. Une des raisons de cet engouement est la facilité de greffage de tels édifices sur des supports oxydes, conduisant à la formation de complexes bien définis. Ces centres métalliques précoces, à haut degré d'oxydation, (généralement dans la configuration d^0) sont chimiquement «durs» et interagissent fortement avec le support oxyde. En effet, la formation de liaisons M-O robustes et inertes, limite les réactions de réduction, de redistribution des sites et d'agrégation avec ces éléments métalliques. En revanche, les métaux tardifs ont une affinité plus faible pour les supports oxydes.

Les complexes à base de métaux tardifs greffés sur silice sont peu sujets à la décomposition lors des réactions d'oxydation car leur dureté augmente avec le degré d'oxydation et donc l'interaction avec le support également.¹⁵⁴ À l'inverse, en milieu réducteur (par exemple traitement sous H_2), la force de liaison M-O diminue, favorisant ainsi la formation d'agrégats ou de nanoparticules. La formation d'hydrures métalliques tardifs conduit classiquement à l'élimination réductrice de silanols, qui est généralement favorisée thermodynamiquement par la formation de la forte liaison SiO-H ($BDE_{O-H} = 119.3 \text{ Kcal.mol}^{-1}$),¹⁵⁵ induisant un « dégreffage » du complexe. Afin d'illustrer notre propos, nous allons nous intéresser aux travaux reportant l'immobilisation de complexes d'iridium sur silice, métal d'intérêt pour notre travail de thèse.

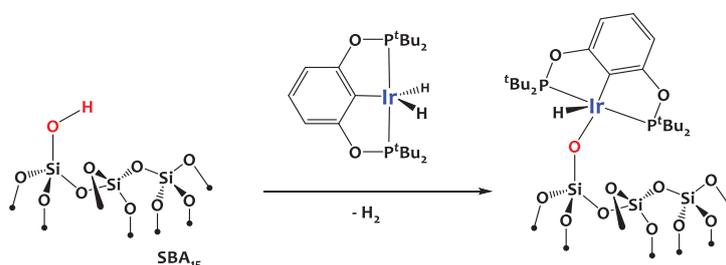
En 2014, Copéret et son groupe ont décrit le greffage de complexes dimériques d'iridium et de rhodium sur silice (SBA-15 déshydroxylée à 700°C) par la réaction de protonolyse entre $[(COD)M(X)]_2$ ($M = Ir$ et Rh ; $X = OMe, OSi(O^tBu)_3$) et les silanols de surface du support.⁹² Le suivi infrarouge de la réaction, combiné aux analyses élémentaire et RMN, montre un greffage partiel de ces complexes à la surface de la silice (seuls 50 à 70% des groupements $\equiv SiOH$ initiaux ont été métallés) traduisant la faible affinité de ces complexes «mous» avec les silanols de surface «durs».

Le traitement de ces matériaux sous H_2 (25-300°C) induit la formation quasi-instantanée de nanoparticules métalliques de 1 à 2 nm de diamètre (**Schéma 25**). Cette réaction de réduction, conduisant à l'agrégation sous forme de nanoparticules d'iridium et de rhodium, souligne la faible force des liaisons M-O (M= Ir, Rh)¹⁵⁶ avec le support, et donc la difficulté d'utiliser ce type de composés pour des réactions catalytiques monométalliques en milieu réducteur, bien que la formation de nanoparticules de petite taille distribuées de façon homogène sur le support soit, en soi, très intéressante. Ces phénomènes ne sont pas spécifiques à l'iridium ou au rhodium. Le même type d'observations est effectué lors du greffage, souvent incomplet, de complexes de platine $\{(cod)Pt[OSi(O^tBu)_3]_2\}$ et $Me_3Pt(tmeda)[OSi(O^tBu)_3]$ sur silice qui décomposent aisément en nanoparticules de platine en milieu réducteur,¹⁵⁷ comme la plupart des métaux de transition tardifs supportés sur silice (Ru, Rh, Ir, Pt, Cu, Ag, Au, etc...),¹⁵⁸⁻¹⁶¹ en particulier lors de leur traitement sous H_2 .

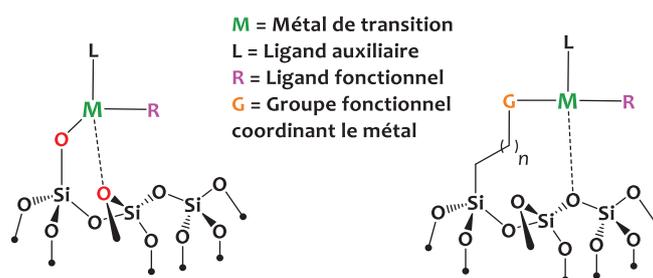
Schéma 25 - Exemple de préparation et réduction de complexes tardifs supportés sur silice.⁹²



Pour éviter ces réactions de décomposition et empêcher l'agrégation, l'utilisation de ligands multidentates pour stabiliser le complexe mononucléaire a été envisagée. Dans ce contexte Mezzetti et son équipe ont reporté l'immobilisation sur silice (SBA-15) d'un dihydruure d'iridium(III) stabilisé par le ligand tridentate 2,6-bis(di-tert-butylphosphinito)-phenyl (POCOP). L'utilisation d'un ligand diphosphine stériquement encombré et donneur d'électrons est proposé comme un élément essentiel pour la stabilisation du complexe (**Schéma 26**).¹⁶²⁻¹⁶⁴ Cet édifice catalyse la réaction d'hydrogénation de l'éthylène sans formation de nanoparticules métalliques en milieu réducteur. C'est, à notre connaissance, l'un des seuls hydruures d'iridium relativement stable en milieu réducteur, directement supporté sur une silice non fonctionalisée.¹⁶⁵

Schéma 26 - Immobilisation d'un complexe d'hydruire d'iridium(III) stable en milieu réducteur. ¹⁶²

Pour contourner ce phénomène d'agglomération des métaux tardifs supportés sur silice en milieu réducteur, l'utilisation d'un support modifié s'est avéré une alternative prometteuse (**Schéma 27**). Dans ce contexte il a été démontré que l'utilisation de silices hybrides contenant des ligands carbéniques N-hétérocycliques (NHC) ou thiolates, régulièrement repartis sur la surface de la silice, pouvaient permettre l'accès à des catalyseurs supportés de ruthenium, d'iridium, de palladium et de platine bien définis et aussi actifs, voire plus actifs, que les complexes moléculaires de structures chimiques similaires.^{94,166,167} Ces matériaux ont montré une excellente stabilité en milieu réducteur, notamment pour les complexes Ir-NHC supportés, qui ont montré des performances catalytiques remarquables dans l'hydrogénation d'alcènes.^{168,169}

Schéma 27 - Représentation des structures génériques des composés monométalliques supportés sur un support oxyde de type silice (fonctionnalisé ou non). ¹⁰¹ *Schéma adapté de la publication correspondante.*

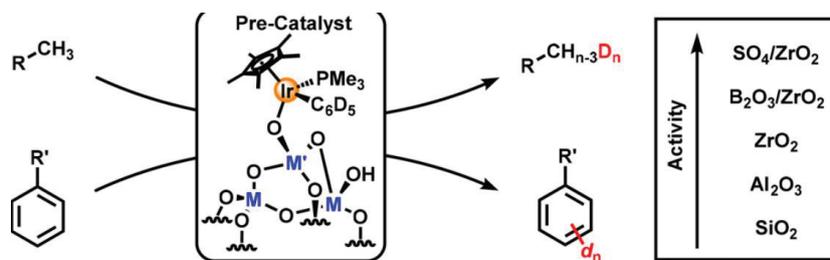
Plus récemment, Delferro et son équipe ont étudié la chimisorption du complexe $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{PMe}_3)_2\text{Me}]$ sur différents oxydes métalliques, notamment la zircone (ZrO_2), modifiés par l'incorporation d'acide sulfurique (H_2SO_4) ou d'acide borique (H_3BO_3) conduisant à la formation de zircone sulfatée (SO_4/ZrO_2) et borée ($\text{B}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$) correspondantes. Ces édifices sont actifs en réactions d'échanges isotopiques H/D d'arènes. Cependant, le complexe chimisorbé sur la silice

[Chapitre I]

a montré une très faible activité, notamment dans les réactions d'échanges isotopiques, qui augmente proportionnellement avec l'acidité relative du support ($\text{SO}_4/\text{ZrO}_2 > \text{B}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2 > \text{ZrO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2$). Une explication proposée est la dissociation nécessaire du centre actif, anionique, de la surface, dans l'étape élémentaire d'activation C-H, qui est plus favorable en présence d'un support acide (**Schéma 28**).¹⁷⁰⁻¹⁷²

Ces méthodologies efficaces permettent d'accéder à des catalyseurs supportés à base de métaux tardifs en vue d'applications telles que la polymérisation d'oléfines, la transformation d'alcane, l'hydrogénation et la métathèse d'alcènes.^{170,171,173}

Schéma 28 - Réaction d'échange H/D utilisant les complexes supportés d'iridium de Delferro.¹⁷²
Schéma issu de la publication correspondante.



En résumé, le greffage direct de complexes tardifs à la surface de matériaux siliciques s'avère être un défi important. Afin d'obtenir des complexes hétérobimétalliques tardifs-précoces bien définis et supportés sur silice, une approche par greffage sur le support *via* le métal précoce est envisagée dans notre travail, pour s'affranchir de ces limitations.

1.4 Préparation et réactivité d'édifices polymétalliques supportés sur silice

1.4.1 Introduction

La notion de catalyseurs polymétalliques supportés, c'est-à-dire les systèmes contenant deux métaux différents et un support solide, englobe une vaste variété de systèmes. Ces derniers peuvent être catégorisés en 4 principales grandes familles au regard de la nature des sites surfaciques (**Figure 6**) :

- 1) Systèmes composés de complexes hétérobimétalliques bien définis et isolés les uns des autres.

- b) Systèmes comprenant la juxtaposition de deux types de sites isolés, monométalliques, distribués de manière statistique sur le support.
- c) Systèmes composés d'une combinaison de nanoparticules bimétalliques et de sites isolés monométalliques.¹⁷⁴⁻¹⁷⁶
- d) Systèmes composés essentiellement de nanoparticules bimétalliques.^{102,174,177-182}

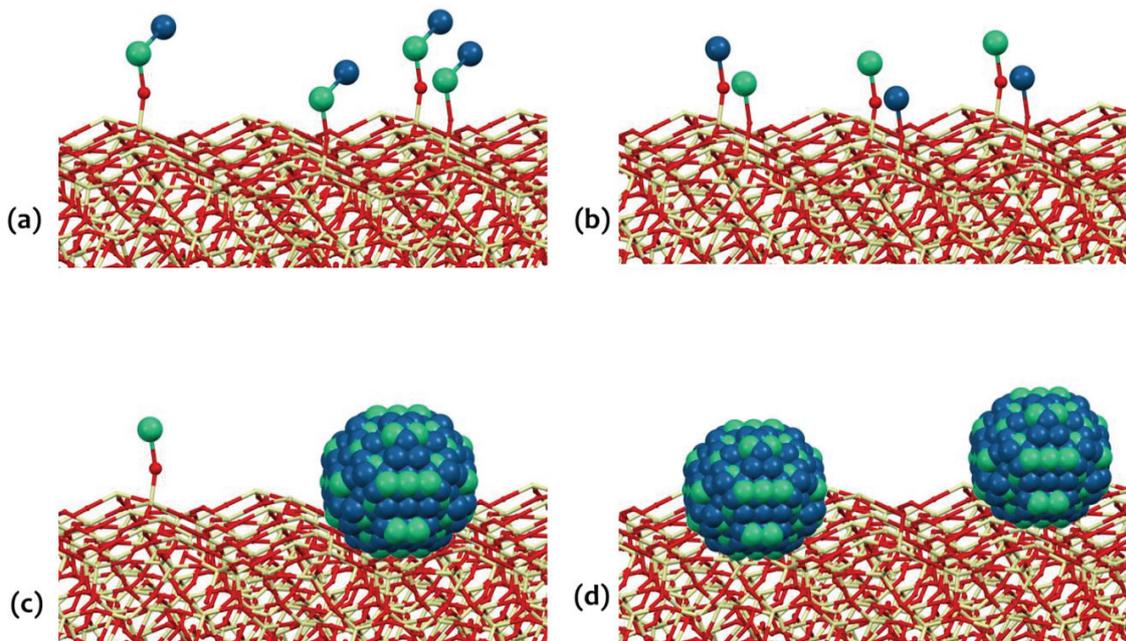


Figure 6 - Représentation par famille des systèmes hétérobimétalliques supportés sur silice.

Les méthodologies de synthèse des matériaux de type (c) et (d) sont variées. Ils sont généralement obtenus par agrégation des sites monométalliques des matériaux de type (b) lors de traitements thermiques et/ou réducteurs (**Figure 6**). Ces phénomènes sont souvent observés dans le cas d'imprégnation de métaux tardifs, comprenant une faible interaction avec le support et donc sujets à la formation de nano-alliages. Cependant, ces édifices peuvent également être préparés par imprégnation directe de nano-alliages en suspension colloïdale. Malgré les nombreuses possibilités réactionnelles des matériaux (c) et (d), ces derniers présentent certaines limitations, comme par exemple la distribution de sites actifs. De plus ces matériaux sont souvent sujets à des phénomènes de lixiviation compliquant la compréhension de ces systèmes

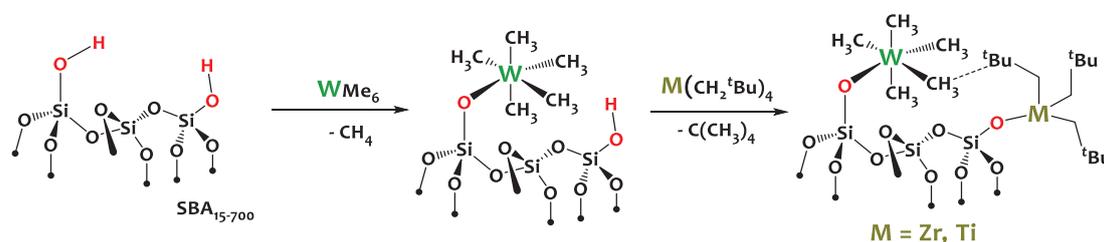
polymétalliques. Les matériaux de type (a) et (b), comprenant des sites actifs isolés et bien définis, sont moins courants. Ils présentent pourtant une meilleure dispersion des atomes métalliques, associée à des structures moléculaires mieux définies, qui permettent de comprendre plus précisément les caractéristiques structurales clés de la réactivité, comme en catalyse homogène. Les propos ci-dessous sont donc principalement focalisés sur ce dernier type de matériaux, (a) et (b), directement pertinents pour notre travail de thèse. Ces travaux s'inscrivent dans le domaine de recherche émergeant et en pleine expansion des *Dual-Atom Catalysts (DACs)*.^{183–189}

I.4.2 Juxtaposition de deux sites réactifs

Les matériaux de type (a) sont généralement préparés par greffage successif de deux précurseurs monométalliques sur le support. Dans ce processus en deux étapes, il est nécessaire que les deux métaux se lient, de façon indépendante, au support. Il faut également veiller à ce que les deux réactifs organométalliques soient orthogonaux et ne réagissent pas l'un avec l'autre, ou que le greffage du second métal n'entraîne pas la lixivation du premier. Ceci explique en partie pourquoi cette stratégie a principalement été explorée avec des couples de métaux relativement similaires. Basset et son équipe ont par exemple décrit la préparation de catalyseurs polymétalliques Ti/W et Zr/W permettant de catalyser la réaction de métathèse d'alcane.^{91,190–192} Ces systèmes ont été construits par chimie organométallique de surface en deux étapes : le complexe organométallique $W(Me)_6$ est préalablement greffé sur une partie des silanols disponibles, suivi par le greffage de $TiNp_4$ (ou $ZrNp_4$) sur les silanols restants (**Schéma 29**).

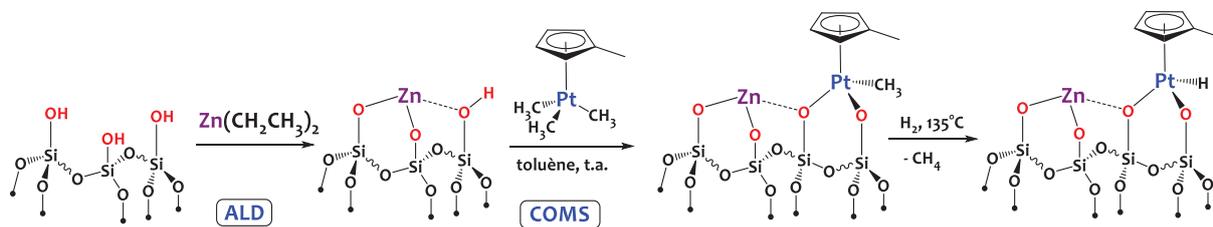
La proximité des deux types d'atomes (au moins pour une partie des sites) sur la silice est déterminée par des techniques RMN 1H de l'état solide à deux dimensions double-quanta (DQ) permettant d'observer un fort signal de corrélation entre les protons des méthyles portés par le tungstène avec ceux des ligands néopentyles portés par le métal du groupe 4.

Schéma 29 - Exemple de catalyseurs polymétalliques W/M (M = Zr ; Ti) supportés sur silice par juxtaposition de deux sites actifs. ^{192,193}

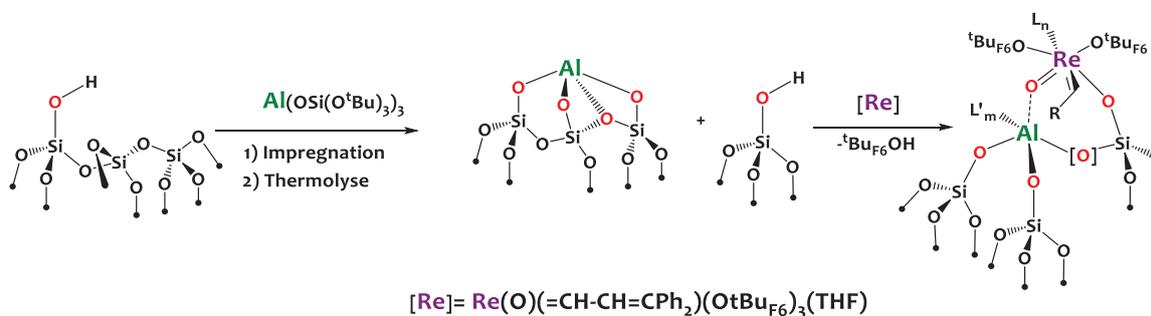


Dans le cas du couple W-Zr, le TON est augmenté de 650 (W-H seul) à 1436 (W-H/Zr-H) pour la réaction de métathèse du *n*-décane à 150°C. Dans le cas du couple W-Ti, cette augmentation est encore plus importante avec un TON de 10000 en métathèse du propane à 150°C. Pour expliquer ces performances accrues en métathèse des alcanes, les auteurs proposent une catalyse tandem résultant de l'association de centres actifs (Ti, Zr), plus efficaces dans les étapes de déshydrogénation/hydrogénation, et de centres actifs de tungstène (W), plus actifs en métathèse des oléfines. Cette spectaculaire amélioration de l'activité est liée, d'une part, à une catalyse tandem, mais également à la forte proximité des deux types de métaux. En effet, le mélange physique (mélange de poudres) des deux catalyseurs solides monométalliques correspondants montre une augmentation de l'activité catalytique par rapport aux systèmes monométalliques, démontrant l'effet tandem, mais cela conduit à un TON très inférieur par rapport au système comprenant une forte proximité entre les deux types d'atomes métalliques au sein de chaque grain.^{192,193}

Cette méthode de juxtaposition de deux sites actifs monométalliques s'avère donc prometteuse mais limitée, sous cette forme, aux seuls complexes précoces qui présentent une forte affinité avec les silanols surfaciques. Comme décrit dans le paragraphe I.3.6, le greffage covalent de métaux tardifs sur silice est délicat en raison de la faible stabilité de liaison M-O. Pour pallier ce problème, Delferro et son équipe ont augmenté l'acidité relative des groupements hydroxyles en incorporant uniformément des sites acides de Lewis de type Zn(II) selon un procédé de « Atomic Layer Deposition (ALD) ». Par la suite, des complexes de platine (IV) ont été greffés en utilisant une approche COMS (**Schéma 30**).¹⁹⁴

Schéma 30 - Exemple d'édifice polymétallique Zn/Pt supporté sur silice.¹⁹⁴

Les sites acides de Lewis Zn(II) permettent la stabilisation du complexe de platine (IV), évitant ainsi la formation d'agrégats lors du traitement sous H₂. L'hydruide de platine supporté a montré des performances remarquables dans les réactions d'hydrogénation d'alcènes ainsi que pour la réaction de réduction du nitrobenzène.¹⁹⁴ Ainsi, bien que l'atome de zinc n'intervienne pas directement dans les diverses réactions catalytiques, il permet la stabilisation de l'atome de platine supporté, essentiel dans le développement d'une chimie sélective et ouvrant le champ des possibles à de nombreuses autres réactions.

Schéma 31 – Activation d'un catalyseur de rhénium supporté sur silice dopée par la présence d'Al(III).¹⁹⁵

L'incorporation de forts acides de Lewis à la surface d'une silice, s'avère être une méthodologie efficace pour activer certains complexes métalliques, comme en témoigne l'exemple suivant. Dans le contexte de la compréhension des sites actifs de Re₂O₇/Al₂O₃ dans la réaction de métathèse des oléfines, catalyseur couramment utilisé par l'industrie chimique, Copéret et son groupe se sont intéressés au greffage du complexe Re(O)(=CH-CH=CPh₂)(OtBuF₆)₃(THF) sur une silice dopée avec de l'aluminium Al@SiO₂. L'incorporation d'aluminium est effectuée par une approche thermolytique consistant en l'impregnation du précurseur Al(OSi(O^tBu)₃)₃ suivie d'une thermolyse à 400°C sous vide dynamique (10⁻⁵ mBar). Le système polymétallique final est obtenu

[Chapitre I]

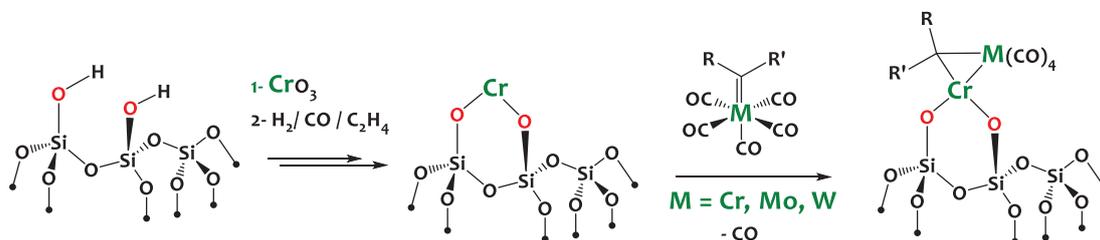
par greffage d'un équivalent (par rapport à Al) du complexe $\text{Re}(\text{O})(=\text{CH}-\text{CH}=\text{CPh}_2)(\text{O}^t\text{BuF}_6)_3(\text{THF})$ par une approche COMS (**Schéma 31**).¹⁹⁵ Le complexe de rhénium obtenu interagit avec le support *via* un ligand siloxy surfacique et une interaction du ligand oxo avec les sites d'aluminium adjacents. La présence des sites acides de Lewis s'avère essentielle dans la réaction de métathèse d'oléfines, comparée à une silice classique, par l'activation de l'alkylidène oxo de rhénium.¹⁹⁵⁻¹⁹⁷

I.4.3 Utilisation d'un complexe de surface précoce comme site réactif pour incorporer un second centre métallique à proximité

I.4.3.1 Formation de complexes hétérobimétalliques via une liaison métal-métal

Une élégante méthode alternative pour la construction d'édifices polymétalliques supportés sur silice repose sur le greffage initial d'un métal précoce, oxophile, servant de centre actif pour l'introduction d'un second métal. Weiss et son équipe ont utilisé, dans les années 1980, le catalyseur réduit de Phillips, contenant des atomes surfaciques de chrome à basse valence, comme support inorganique pour le greffage de complexes organométalliques du groupe 6.¹⁹⁸⁻²⁰¹ Ainsi la réaction de ce support avec les complexes $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Mo}$ ou W) résulte en la formation d'édifices hétérobimétalliques Cr-M (**Schéma 32**). Dans le cas du carbène de tungstène, la réaction conduit au produit équimolaire Cr-W avec la perte d'un groupe carbonyle. Étrangement, la réaction avec le complexe équivalent de molybdène, plus réactif, conduit à un rapport Cr:Mo de 1:1.5 sûrement dû à la formation de clusters.²⁰¹

Schéma 32 - Construction séquentielle d'édifices hétérobimétalliques du groupe 6 supportés sur silice.¹⁹⁸⁻²⁰¹



La même réaction conduite avec des carbynes de tungstène $\text{X}(\text{CO})_n\text{W}\equiv\text{CPh}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; $n = 4$; $x = \text{Cp}$, $n = 2$) forme également des édifices polymétalliques avec les sites surfaciques de chrome mais pas dans un rapport équimolaire (rapport Cr:W de 1:0.8 lorsque $\text{X} = \text{Cl}$ à 1:0.1 lorsque

[Chapitre I]

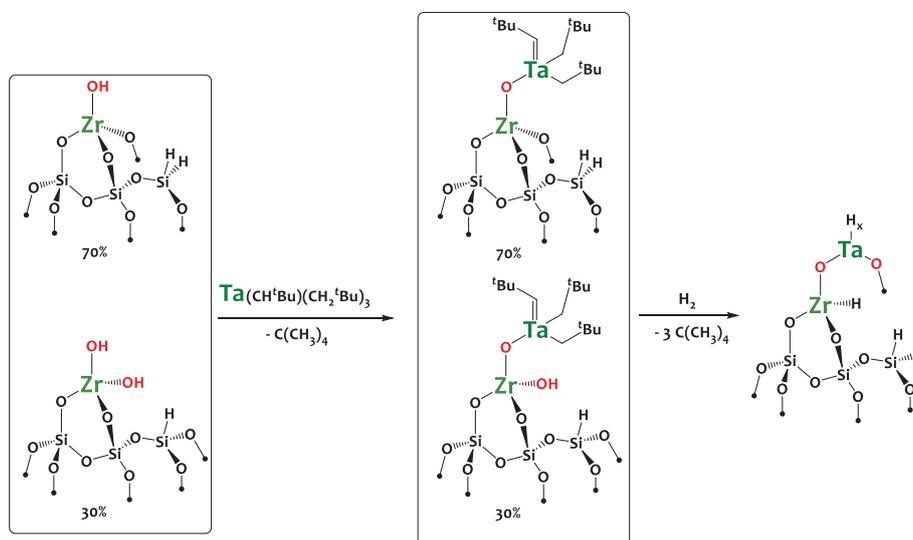
X = I).²⁰⁰ La réaction postulée est une cycloaddition [2 + 1] du carbène/carbyne métallique avec les sites surfaciques Cr^{II}. La structure exacte des composés formés est toujours source de débats. L'introduction d'un métal du groupe 6 conduit à une perte de l'activité du chrome dans la réaction de polymérisation d'alcènes, réaction pour laquelle le catalyseur de Phillips est réputé et efficace. Cependant cet édifice polymétallique est actif dans les réactions de métathèse d'oléfines et oligomérisation d'alcynes. Ces exemples pionniers sont intéressants à titre de preuve de concept mais soulignent toute la difficulté de cette chimie, en particulier pour contrôler la stœchiométrie M:M' au sein du matériau final.

1.4.3.2 Formation de complexes hétérobimétalliques via des ligands oxygénés pontants

En 2004, Copéret a reporté l'utilisation d'hydroxyle de zirconium greffé sur silice comme support de réaction à un complexe alkyl-alkylidène de tantale. Ce travail visait à modifier la sphère de coordination du tantale dans le but d'améliorer l'activité catalytique des hydrures de tantale supportés dans la réaction de métathèse d'alcènes. Le support est préparé par traitement des mono et bis-hydrures de zirconium Zr-H (paragraphe 1.3.4) sous N₂O, ce qui conduit à la formation respective des mono- et bis- hydroxyles de zirconium.¹²¹ La réaction de ces derniers avec le complexe Ta(CH^tBu)(CH₂^tBu)₃ conduit à la formation des édifices Ta/Zr correspondants, représentés sur le **Schéma 33**. L'hydrogénolyse du complexe hétérobimétallique sous H₂ à 150°C forme les hydrures de zirconium et de tantale attendus.^{121,202}

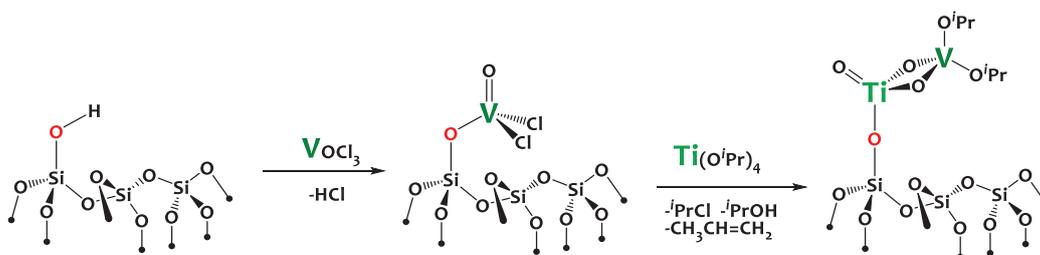
L'activité catalytique de cet édifice polymétallique en métathèse du propane à 150°C conduit à un TON de 100 au bout de 120 heures au lieu de 60 pour Ta-H. Cette légère augmentation du TON est attribuée à une désactivation plus lente de l'hydrures de tantale. Par ailleurs, l'ajout du zirconium dans la sphère de coordination du tantale augmente significativement la sélectivité en butane et éthane.²⁰³

Schéma 33 - Hydroxyles de zirconium supportés sur silice comme centres actifs pour la préparation de complexes hétérobiméalliques Ta/Zr ^{121,202}



Scott et son équipe ont étudié la synthèse multi-étapes d'un alkoxyde Ti-V, supporté sur silice, en utilisant une approche par « chemical vapor deposition (CVD) ». ²⁰⁴ La réaction de [≡Si-O-VOX₂], formé après exposition de la silice à des vapeurs de VOX₃ (X=Cl, Br, I), avec des vapeurs de Ti(OⁱPr)₄ conduit à la formation d'un complexe hétérobiméallique V-Ti (Schéma 34).

Schéma 34 - Préparation d'un complexe hétérobiméallique V-Ti supporté sur silice par CVD. ²⁰⁵



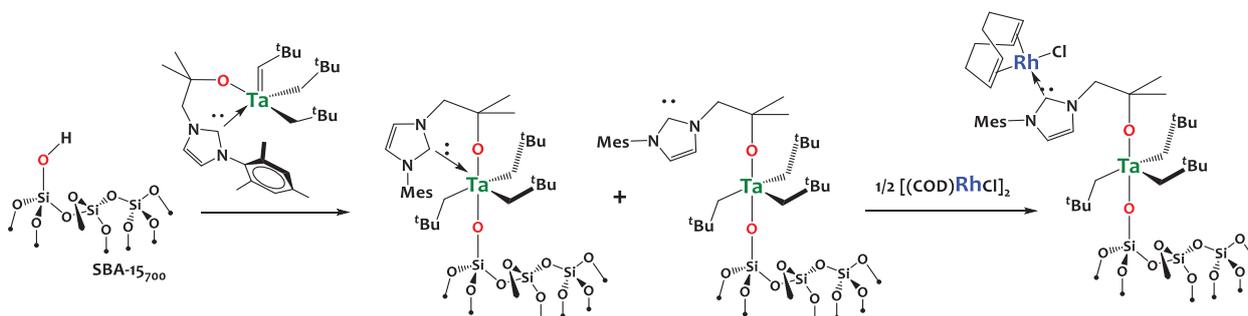
Même si, selon les auteurs, "la nature exacte de l'espèce formée est actuellement inconnue", les études par spectroscopies IR et RMN du ⁵¹V suggèrent une insertion du complexe de titane dans la liaison Si-O-V, conduisant au complexe biméallique lié à la silice par l'atome de titane, ce qui est inattendu. Dans cette réaction, le choix des précurseurs est crucial. L'utilisation de l'acide de Lewis TiCl₄ au lieu de Ti(OⁱPr)₄ conduit à l'élimination de VOX₃, volatil, et à la formation d'un composé monoméallique de titane sur silice. En outre, l'ordre d'ajout des

précurseurs métalliques est également déterminant, puisque le complexe hétérobimétallique Ti-V n'est pas obtenu lorsque le dépôt de $Ti(OR)_4$ est réalisé en premier. Cet exemple illustre donc toutes les difficultés que pose le greffage séquentiel par CVD, pour former des espèces polymétalliques à la surface de la silice, technique limitée également par la nécessité d'utiliser des précurseurs volatiles.

1.4.3.3 Formation de complexes hétérobimétalliques via des ligands bifonctionnels.

Dans ce contexte, notre groupe a reporté la synthèse multi-étapes de composés hétérobimétalliques Ta/Rh supportés sur une silice mésoporeuse utilisant une approche COMS et un ligand bifonctionnel alcoxy-NHC.^{31,32,206} Comme décrit dans la section 1.2.2.1, le principal avantage de ce type de ligand est sa capacité à coordonner un métal tardif par la fonction NHC et un métal précoce par la fonction alcoxy. Ainsi, le greffage de l'alkylidène Ta-NHC sur la SBA-15₇₀₀ conduit à la formation du complexe Ta-NHC supporté correspondant par une addition 1,2. L'utilisation du marquage ¹³C a permis la mise en lumière de deux espèces de tantale supportées différentes avec une espèce de surface majoritaire dans laquelle il y a une interaction du NHC avec le Ta et une espèce minoritaire sans interaction avec le ligand NHC. L'ajout du complexe $[Rh(COD)Cl]_2$ conduit à la formation du complexe hétérobimétallique Ta/Rh par réaction de transmétallation (**Schéma 35**).

Schéma 35 - Formation de complexes hétérobimétalliques Ta/Rh supportés via l'utilisation d'un ligand bifonctionnel alcoxy-NHC .



L'espèce surfacique de tantale minoritaire, contenant un NHC libre, est plus réactive vis-à-vis du complexe $[Rh(COD)Cl]_2$. Cependant, un ajustement des conditions expérimentales

[Chapitre I]

(chauffage à 60°C pendant 15h) permet de transmétaller le ligand NHC du tantale au rhodium et d'obtenir un bon taux de métallation (rapport Ta/Rh de 1.0:0.9). Malheureusement sous traitement réducteur (H₂), on observe la dégradation du ligand fonctionnel : ces systèmes sophistiqués sont donc peu robustes.

1.4.3.4 Conclusion

L'ensemble des catalyseurs polymétalliques supportés de type (a) et (b) décrits ci-dessus reposent premièrement sur des méthodologies de synthèses séquentielles mettant en jeu deux précurseurs moléculaires monométalliques et deuxièmement sur des couples métal-métal de type tardif-tardif ou précoce-précoce dans la majorité des cas. Les performances en catalyse de ces systèmes sont prometteuses. Cependant très peu d'articles reportent la formation de complexes supportés tardif-précoce.^{201,207-209} Pour pallier ce manque, nous avons développé dans notre équipe deux grands axes de recherche. Le premier, décrit en partie dans la section 1.4.3.3, consiste en l'utilisation de ligands bifonctionnels pour incorporer deux métaux (tardif et précoce) sur un support et ainsi bénéficier des capacités réactionnelles de chaque site en catalyse. La deuxième approche, présentée dans ce manuscrit, consiste à développer des méthodologies de synthèse pour accéder à des édifices hétérobimétalliques tardif-précoce *via* une interaction directe métal-métal, afin de tirer profit de possibles effets coopératifs en catalyse, liés à la proximité directe des deux métaux. Ce projet de thèse a donc pour but de répondre à cette problématique en utilisant une approche innovante et d'apporter les premiers jalons à un domaine encore méconnu.

1.5 Enjeux et objectifs du projet de thèse

L'objectif central de ce projet de thèse est le **développement de nouvelles espèces hétérobimétalliques tardif-précoce, comportant une liaison métal-métal, supportées sur silice**. Son fondement chimique est de tirer parti (1) des effets de coopération métal-métal et (2) des avantages de l'isolement de sites, en combinaison, pour obtenir des sites actifs sans précédent et très réactifs, conduisant finalement à de nouvelles voies d'activation de liaisons/transformations catalytiques.

[Chapitre I]

En effet, une des frontières actuelles en catalyse organométallique est la coopération entre deux centres métalliques pour accéder à de nouvelles réactivités. Comme présenté dans la section I.2, la combinaison de deux métaux aux propriétés distinctes peut, théoriquement, conduire à des phénomènes synergiques inédits et dès lors, la réactivité de l'édifice polymétallique devrait être différente (et idéalement supérieure) de celle des composants monométalliques.

Par ailleurs, comme établi dans la section I.3, ces dernières décennies ont montré l'intérêt de la chimie organométallique de surface pour générer des espèces de basse valence non-accessible en solution. Parmi ces espèces, les hydrures des groupes 4 et 5 ont montré, entre autres, leurs capacités à activer de fortes liaisons sigma (C-H, C-C) dans des réactions de métathèse d'alcanes par exemple.

Le nombre et la diversité des complexes hétérobimétalliques supportés sur silice et bien caractérisés est extrêmement faible (section I.4). La synthèse de ces édifices est un défi important et plusieurs méthodes coexistent. Nous pensons que la formation de composés hétérobimétalliques comportant une liaison directe métal-métal permettrait des mécanismes réactionnels uniques. L'obtention d'édifices bien définis est essentielle pour apporter une meilleure compréhension de la relation structure-activité en catalyse. Ce projet s'inscrit donc ce contexte innovant et ambitieux.

Pour répondre à cette problématique, notre attention s'est portée sur l'utilisation d'un support silicique de type SBA-15 en raison, notamment, des nombreuses études de complexes supportés utilisant ce support, mais également pour son caractère inerte, facilitant ainsi l'étude des espèces de surface. Comme décrit dans ce chapitre introductif, de nombreuses publications ont été reportées sur la chimie du tantale supporté sur silice et les applications en catalyse sont nombreuses (métathèse d'alcanes etc...). Le tantale est donc un candidat de choix comme métal précoce pour notre étude. L'approche synthétique de complexes hétérobimétalliques, développée dans le chapitre II, repose sur une méthodologie de synthèse innovante basée sur des hydrures de métaux tardifs. Dans ce contexte, la recherche d'un métal tardif propice à la formation de composés hétérobimétalliques nous a conduits à considérer l'iridium, qui est connu

[Chapitre I]

pour former des polyhydrures stables (cf. Chapitre II). De plus, le choix de ce métal du groupe 9 est conforté par ses nombreuses propriétés catalytiques intéressantes.²¹⁰⁻²¹⁴

Ainsi, la première partie de ce manuscrit (Chapitre II) est consacrée à la formation de nouveaux complexes hétérobimétalliques moléculaires Ta/Ir mais également Hf/Ir à titre de comparaison. La caractérisation avancée et l'étude de leur réactivité en solution seront étudiées afin d'apporter des informations sur les possibilités de ce type d'édifices en catalyse.

La deuxième partie (Chapitre III) est consacrée à la recherche d'un modèle moléculaire des espèces supportées sur silice afin d'obtenir plus d'informations sur les espèces surfaciques détaillées dans le chapitre IV. Ce chapitre a pour vocation d'anticiper et de comprendre les résultats obtenus dans le chapitre IV. Plusieurs modèles seront étudiés, allant des complexes métal-siloxydes aux dérivés phénoliques en passant par les polysilsesquioxanes (POSS). Les suivis réactionnels par RMN en solution et les structures obtenues par diffraction des rayons-X ont permis la compréhension des phénomènes mis en jeu sur la silice.

La troisième partie (Chapitre IV) est consacrée à la préparation des espèces hétérobimétalliques supportées sur une silice mésoporeuse de type SBA-15. Deux approches seront discutées : i) La première consiste à greffer directement les complexes hétérobimétalliques moléculaires et à étudier la structure des espèces organométalliques de surface obtenues, ii) La deuxième approche repose sur les greffages successifs de deux précurseurs monométalliques pour former directement, à la surface de la silice, l'édifice polymétallique. Des divergences structurales ont été observées entre les deux méthodes et expliquées grâce, notamment, aux études moléculaires détaillées dans les chapitres II et III. L'étude s'est ensuite portée sur le traitement thermique sous H₂ de ces édifices afin de générer des polyhydrures extrêmement réactifs.

L'étude des propriétés catalytiques de ces édifices est détaillée dans le chapitre V de ce manuscrit. Ces dernières mettent en lumière des effets synergiques entre les deux métaux tardif-précoce et ouvrent de nouvelles perspectives en catalyse comme démontré dans l'activation C-H d'arènes et la métathèse du propane.

Chapitre II

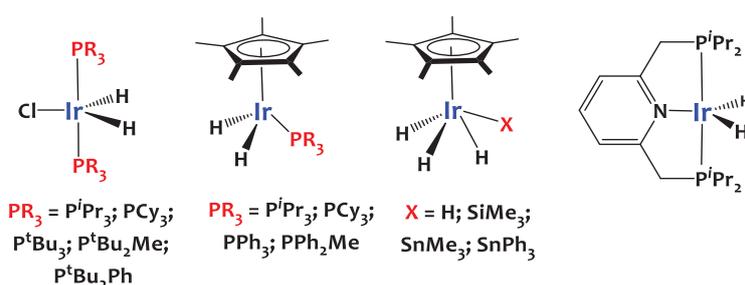
Préparation et réactivité de complexes hétérobimétalliques tardifs-précoces moléculaires

II. Préparation et réactivité de complexes hétérobimétalliques tardifs-précoces moléculaires

II.1 Contexte

Comme détaillé dans le chapitre I, l'enjeu de ce projet est la synthèse d'espèces hétérobimétalliques, comportant une interaction métal-métal, et supportées sur silice. Pour cela, la synthèse de complexes moléculaires d'intérêt, pouvant servir de précurseurs pour le greffage, est essentielle, et étudiée dans ce chapitre. La méthodologie de synthèse retenue, pour accéder à de nouveaux complexes hétérobimétalliques tardifs-précoces, est l'élimination d'un alcane entre un alkyle métallique nucléophile et un hydruure métallique tardif, considéré comme acide de Brønsted. En effet, cette méthodologie présente l'avantage de former, en théorie, une liaison métal-métal tout en produisant un alcane, si possible volatile, afin de faciliter les étapes de purification et donc d'augmenter les rendements de réaction. De par le grand nombre de publications concernant la chimie du tantale supporté, ses applications en catalyse et l'expertise du laboratoire sur ce métal, le choix de l'alkyle métallique s'est naturellement porté vers le complexe tris-néopentylnéopentylidène de tantale $\text{Ta}(\text{CH}^t\text{Bu})(\text{CH}_2^t\text{Bu})_3$.²¹⁵

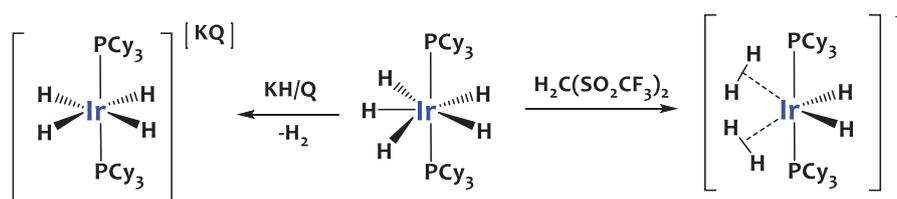
Schéma 36 - Exemples de complexes polyhydruures d'iridium stabilisés par des ligands phosphines,^{216–221} cyclopentadiényles,^{222–225} pinces tridentates^{226–229}



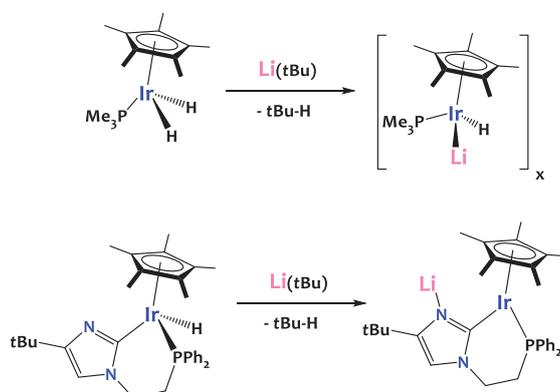
Une des caractéristiques des métaux de transition de la 6^{ème} ligne de la classification périodique, notamment le rhénium, l'osmium et l'iridium, est leur capacité à former des complexes métalliques possédant une (ou plusieurs) liaison(s) métal-hydrogène relativement stable(s).²³⁰ La grande diversité des applications catalytiques des hydruures d'iridium, telles

que les réactions d'hydrogénation, de transfert d'hydrogène, de fonctionnalisation de liaisons C-H, de formation de liaisons C-C etc...²¹⁰⁻²¹⁴ nous a orienté vers l'étude de ce métal. De nombreux complexes de type polyhydrures d'iridium ont été décrits dans la littérature, notamment des complexes stabilisés par des ligands phosphines (mono-, bi- ou/et tridentes),²¹⁶⁻²²¹ cyclopentadiényles,²²²⁻²²⁵ ou encore de type pinces tridentes avec divers atomes donneurs (**Schéma 36**).²²⁶⁻²²⁹ Une caractéristique particulièrement intéressante de nombreuses espèces polyhydrures d'iridium est leur caractère amphotère.²³¹ Elles peuvent donc intervenir comme acides de Brønsted et être déprotonées par des bases, ou à l'inverse agir comme bases de Brønsted et être protonées par des acides. C'est le cas notamment du complexe pentahydrure d'iridium $\text{IrH}_5(\text{PCy}_3)_2$ qui, en présence de la base KH et d'un éther couronne approprié, Q, conduit au complexe $[\text{K(Q)}][\text{IrH}_4(\text{PCy}_3)_2]$ ^{232,233} et, en présence d'un acide ($\text{H}_2\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$), conduit au complexe $[\text{IrH}_2(\eta^2\text{-H}_2)_2(\text{PCy}_3)_2]^+$ (**Schéma 37**).²³⁴⁻²³⁶

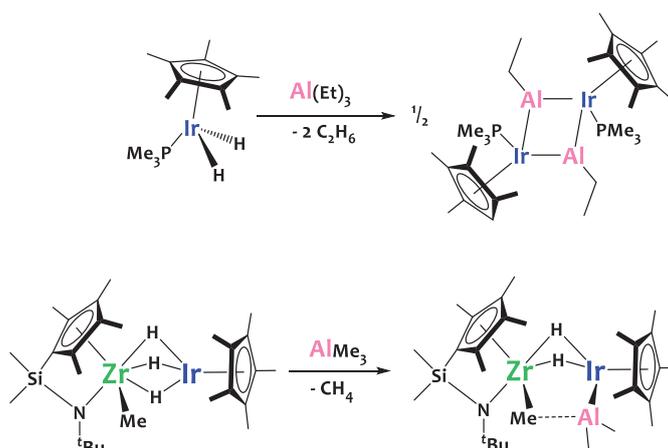
Schéma 37 - Exemple d'un complexe polyhydrure d'iridium amphotère.²³⁴⁻²³⁶



Les dérivés demi-sandwichs d'iridium avec des ligands Cp ou Cp* comptent parmi les hydrures les plus acides du groupe 9, tout particulièrement les complexes dicationiques $[\text{Cp}^*\text{IrH}_2\text{dppm}]^{2+}$ et $[\text{Cp}^*\text{IrH}_2\text{dmpm}]^{2+}$ ($\text{pK}_a < 0$).²³⁷⁻²³⁹ Cette capacité des polyhydrures d'iridium à intervenir comme acides de Brønsted est prometteuse pour la réaction d'élimination d'alcane envisagée pour la formation de complexes hétérobimétalliques. Bergman et Rheingold ont étudié la réactivité de la liaison Ir-H envers des bases fortes telles que le *tert*-butyl lithium (*t*BuLi), conduisant aux réactions de déprotonation des complexes étudiés (**Schéma 38**).^{223,240-242}

Schéma 38 - Réaction de polyhydrures d'iridium avec la base forte $t\text{BuLi}$.^{223,240-242}

La réaction de déprotonation des polyhydrures d'iridium est également rendue possible par l'utilisation d'alkyles d'hétéroéléments du groupe principal, typiquement AlR_3 , conduisant à une interaction directe de l'iridium avec l'aluminium. Bergman a notamment montré que la réaction de déprotonation de $[\text{Cp}^*\text{IrH}_2\text{PMe}_3]$ en présence de AlEt_3 conduit à l'élimination d'éthane pour former le complexe dimérique $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{PMe}_3)(\text{AlEt})]_2$. Suzuki a également montré qu'un ligand hydrures, porté par un atome d'iridium, au sein d'un complexe hétérobimétallique zirconium-iridium, était déprotoné par AlMe_3 , comme représenté sur le **Schéma 39**. Le mécanisme proposé pour cette réaction est une élimination réductrice de méthane suivi de l'addition oxydante de la liaison Al-Me sur le cœur bimétallique.²⁴³⁻²⁴⁵

Schéma 39 - Réaction de polyhydrures d'iridium avec des alkyles d'aluminium.²⁴³⁻²⁴⁵

Ces propriétés acides des polyhydrures d'iridium, au sens de Brønsted, combinées à leur habilité à interagir avec des acides de Lewis, et par conséquent avec des métaux précoces comme le tantale, font de ces édifices des précurseurs idéaux pour notre étude. Notre attention s'est donc focalisée sur le complexe tétrahydrure Cp^*IrH_4 , présentant une sphère de coordination de l'iridium peu encombrée, et donc un atome d'iridium accessible.

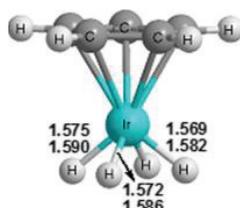
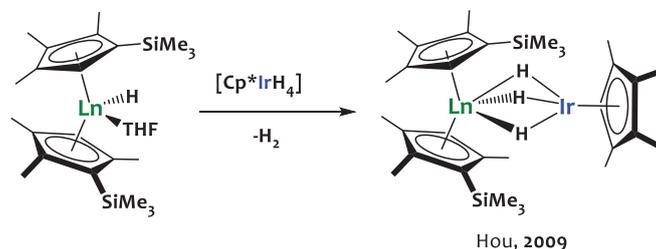


Figure 7 - Géométrie optimisée par DFT du complexe CpIrH_4 . Figure issue de la publication correspondante.²³⁰

La première synthèse du complexe Cp^*IrH_4 a été reportée en 1983 par Bergman et Gilbert lors de leurs recherches sur l'insertion de complexes d'iridium dans des liaisons C-H de divers composés organiques.²⁴⁶ La structure cristallographique de ce complexe, réalisée par diffraction des rayons X (DRX) sur monocristal, n'a pas permis la localisation des atomes d'hydrogène.²⁴⁷ Cependant King et son équipe ont effectué des calculs utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour prédire la structure du complexe analogue CpIrH_4 et montrer la similitude de structure de ce composé avec le complexe Cp^*IrH_4 .²³⁰

Ce dernier peut être décrit formellement comme un complexe monomérique d'iridium(V) possédant 4 ligands hydrides terminaux classiques, avec des longueurs de liaisons Ir-H de 1.569 à 1.590 Å (**Figure 7**). Bien que la chimie de ce composé demeure peu explorée, une étude a démontré son potentiel dans la formation de complexes hétérobimétalliques, comme décrit dans le chapitre I, par la réaction entre un complexe monohydrure de lanthanide ($\text{Cp}^*\text{Ln}(\text{THF})\text{H}$) et le polyhydrure d'iridium Cp^*IrH_4 (**Schéma 40**).⁶⁹

Schéma 40 - Formation d'un complexe hétérobimétallique par condensation d'un hydrure de lanthanide avec Cp^*IrH_4 .⁶⁹



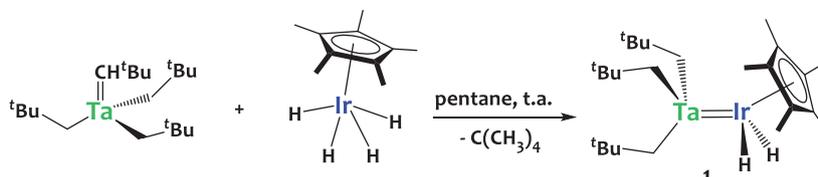
Ainsi, les polyhydrures d'iridium, et notamment Cp^*IrH_4 , sont d'excellents candidats pour notre étude. Ce chapitre sera donc consacré à l'étude de la réactivité de Cp^*IrH_4 vis-à-vis de complexes métaux-alkyles des groupes 4 et 5, en particulier $\text{Ta}(\text{CH}^t\text{Bu})(\text{CH}_2^t\text{Bu})_3$ et $\text{Hf}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_4$.

II.2 Méthodologie d'accès à de nouveaux complexes polymétalliques contenant un métal précoce (Ta, Hf) et un métal tardif (Ir)

II.2.1 Synthèse et caractérisation du complexe hétérobimétallique Ta-Ir (1).

La réaction entre le complexe tris-néopentylnéopentylidène de tantale $\text{Ta}(\text{CH}^t\text{Bu})(\text{CH}_2^t\text{Bu})_3$ ²¹⁵ et le polyhydrure d'iridium Cp^*IrH_4 ²⁴⁸ a été effectuée à température ambiante dans le pentane avec un ratio stœchiométrique entre les deux complexes (**Schéma 41**). Il est important de noter qu'une solution du complexe Cp^*IrH_4 dans le pentane est ajoutée goutte à goutte à une solution du complexe de tantale dans le pentane afin d'éviter la formation de produits secondaires (cf. paragraphe II.2.3).

Schéma 41 - Synthèse du complexe hétérobimétallique $[\{\text{Ta}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_3\}\{\text{IrH}_2(\text{Cp}^*)\}]$ (1) par réaction d'élimination d'alcane



La réaction conduit quantitativement au complexe hétérobimétallique $[\{\text{Ta}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_3\}\{\text{IrH}_2(\text{Cp}^*)\}]$ (**1**) sous la forme d'une poudre orange. La force motrice de cette réaction est la libération d'un équivalent de néopentane (quantifié par RMN ^1H), volatile,

conduisant à une conversion totale des réactifs avec un rendement quantitatif. La seule purification classiquement effectuée est le retrait des espèces volatiles, pentane et néopentane, sous l'action d'un vide dynamique de 10^{-2} mBar. Cependant, si besoin, ce complexe peut être purifié par sublimation sous vide poussé (10^{-5} mBar). La poudre orange ainsi obtenue a été caractérisée par spectroscopie RMN multinoyaux en solution, spectroscopie IR, DRX et analyse élémentaire. Ce complexe est stable à l'état solide sous argon à température ambiante, pendant plusieurs mois, sans signe de décomposition, et jusqu'à 150°C en solution.

Étonnamment, le complexe tris-néopentyl *tert*-butylimido $\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{CH}_2^t\text{Bu})_3$ ²⁴⁹ ne réagit pas avec Cp^*IrH_4 dans une gamme de températures allant de 25 à 75°C , et ne réagit pas non plus sous activation UV. Ce constat tend à suggérer que dans le mécanisme de formation de **1**, le carbène joue un rôle primordial, par exemple *via* une addition 1,2 de la liaison Ir-H sur la liaison $\text{Ta}=\text{CH}_2$ comme étape initiale, suivie ensuite d'une métathèse de liaison sigma conduisant à la libération du néopentane pour former le complexe **1**. Cependant il convient d'être prudent car aucun intermédiaire de type *per*-alkyle n'a pu être détecté lors du suivi de la réaction par RMN ^1H . Par ailleurs, nous montrons en section II.2.2 qu'un complexe homoleptique *peralkyle* d'hafnium réagit avec Cp^*IrH_4 : la présence d'un groupement alkylidène n'est donc pas un prérequis nécessaire à la réactivité.

II.2.1.1 Caractérisation par résonance magnétique nucléaire (RMN)

Le spectre RMN ^1H du complexe hétérobimétallique **1** dans le C_6D_6 , reproduit en **Figure 8**, présente 4 singulets à 2.18, 1.32, 0.23 et -11.97 ppm correspondant respectivement aux protons des groupements méthyles du ligand 1,2,3,4,5-pentaméthylcyclopentadiényle (Cp^*), *tert*-butyles (^tBu), $[\text{Ta}-\text{CH}_2]$ et aux hydrures d'iridium $[\text{Ir}-\text{H}]$. Le spectre RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ montre 5 résonances à 122.16, 94.15, 35.02, 34.37 et 10.50 ppm correspondant respectivement aux carbones des groupements $\text{Ta}-\text{CH}_2$, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ et $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$. Les déplacements chimiques caractéristiques de l'alkylidène du réactif $\text{Ta}(\text{CH}^t\text{Bu})(\text{CH}_2^t\text{Bu})_3$ à 1.9 ppm en RMN ^1H et 250 ppm en RMN ^{13}C ne sont pas observés sur les spectres RMN ^1H et RMN ^{13}C du complexe **1**, confirmant l'absence d'alkylidène dans le complexe hétérobimétallique **1**.

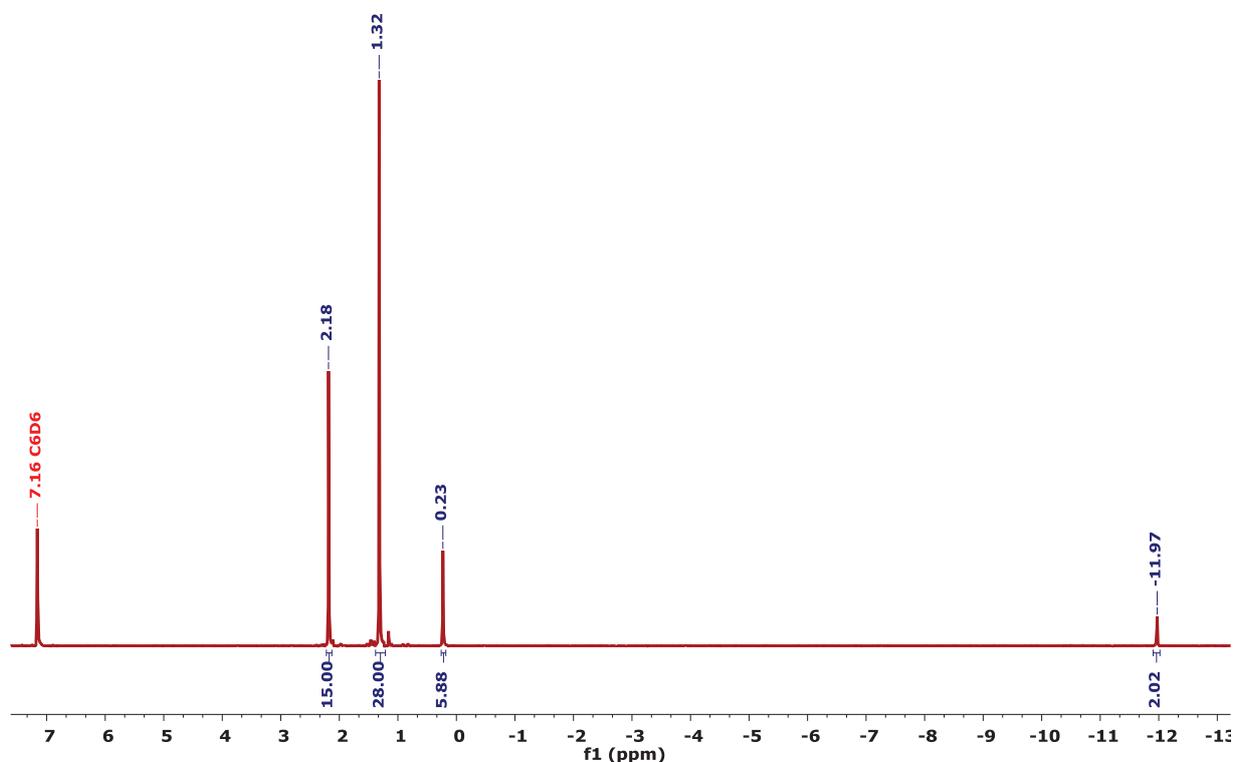


Figure 8 - Spectre RMN- ^1H (293 K, 300 MHz, C_6D_6) du complexe hétérobimétallique 1.

En 1984, Gregory J. Kubas fait une découverte significative et remarquée en démontrant qu'une molécule de dihydrogène est capable de se coordonner à un métal de transition sans rupture de la liaison H-H.²⁵⁰ Cette découverte est récompensée par la communauté scientifique en donnant son nom à ce type d'édifice. Cette interaction peut être décrite comme la combinaison d'une donation- σ de l'orbitale liante de H_2 vers une orbitale d vide du métal et d'une π -rétrodonation d'une orbitale d du métal vers l'orbitale antiliante σ^* de H_2 .²⁵¹ La caractérisation de ce type d'édifices est un enjeu majeur pour la compréhension de leur réactivité. Plusieurs méthodes existent pour différencier les hydrures métalliques, dits « classiques », de type M-H, et « non-classiques », avec un ou plusieurs fragments M-(H_2).²⁵² La plus fiable est l'analyse par diffraction de neutrons mais reste peu courante en raison des contraintes techniques liées à l'utilisation de grands instruments de recherche et est conditionnée par l'obtention de monocristaux de taille et qualité suffisante.

Une autre méthode d'étude repose sur la mesure et l'analyse du temps de relaxation spin-réseau (t_1) du signal de ces hydrures métalliques en RMN ^1H . Cette mesure est basée sur l'environnement du noyau étudié et donne des informations structurales importantes. En RMN, la magnétisation du champ M peut être décomposée en un vecteur longitudinal M_z et un vecteur transversal M_{xy} . Après une séquence d'impulsions, le retour du vecteur M_z à sa valeur d'équilibre M_0 suit une loi cinétique d'ordre 1 dont la constante de temps est la valeur du temps de relaxation t_1 . L'approche proposée par Crabtree et son équipe repose sur l'hypothèse que si la relaxation de la résonance de l'hydrure étudié est due entièrement à l'interaction dipôle-dipôle avec les autres protons coordonnés, alors il existe une relation entre $t_{1\min}$ et la distance interatomique d_{HH} suivant la relation décrite dans l'Équation 1.^{251,253-255} Dans le cas des complexes de Kubas où une molécule de dihydrogène H_2 est coordonnée au centre métallique, la distance H-H résultante est principalement comprise entre 0.8 et 1.0 Å. Les complexes ayant une distance d_{HH} comprise entre 1.1-1.6 Å sont souvent dits « complexes allongés » impliquant une situation intermédiaire. Si la distance est supérieure à 1.6 Å, on parle alors d'hydrure « classique ».²⁵¹

$$\frac{1}{t_{1\min}(\text{HH})} = \frac{3\gamma_{\text{H}}^4 \hbar^2}{10d_{\text{HH}}^6} \left(\frac{\tau_c}{1 + \tau_c^2 \omega^2} + \frac{4\tau_c}{1 + 4\tau_c^2 \omega^2} \right) \quad \mathbf{a)}$$

$$d_{\text{HH}} = \sqrt[6]{96.87 * t_{1\min}(\text{HH})} \quad \mathbf{b)}$$

Équation 1 - a) Calcul de la distance H-H (d_{HH}) suivant la théorie de la relaxation dipôle-dipôle par mesure du temps de relaxation spin-réseau t_1 b) application sur un spectromètre de fréquence 400 MHz.²⁵⁶ $t_{1\min}(\text{s})$ temps de relaxation minimum pour le dipôle H-H, γ_{H} ($\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{T}^{-1}$) rapport gyromagnétique ; \hbar ($\text{g}\cdot\text{Å}^2\cdot\text{s}^3$) constante de Planck réduite ; τ_c ($\text{s}\cdot\text{rad}^{-1}$) temps de corrélation rotationnel, ω ($\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$) fréquence de Larmor..

Les mesures du temps de relaxation spin réseau t_1 ont été effectuées sur un spectromètre de fréquence 400 MHz, avec une séquence standard de mesure d'inversion-récupération (180° - t - 90°) et une valeur du temps entre deux pulsations τ comprise entre 1 ms et 4 s. La plage de température accessible est de 228.15 K à 293.15 K. L'étude a été effectuée sous argon dans un tube fermé par une vanne de Young et avec du toluene- d_8 en lieu et place de C_6D_6 , car ce dernier

gèle à 0°C. Les résultats sont basés sur la résonance des hydrures à -12 ppm et son intensité (I), mesurée en fonction des valeurs de τ . Pour chaque température, la courbe $f(\tau) = I$ suit la loi $I[t]=I[0]+P*\exp(-t/t_1)$ ce qui permet de déterminer les valeurs du temps de relaxation t_1 en fonction de la température.

La courbe $f(T^\circ\text{C}) = t_1$ représente l'évolution de t_1 en fonction de la température (**Figure 9**). La température minimale accessible expérimentalement est de 228.15 K avec un temps de relaxation t_1 calculé à cette température de 677 ms. Afin d'obtenir la valeur $t_{1\text{min}}$, une extrapolation polynomiale cubique de la courbe est effectuée, et donne une valeur $t_{1\text{min}} = 430$ ms pour une température de 202.15 K.

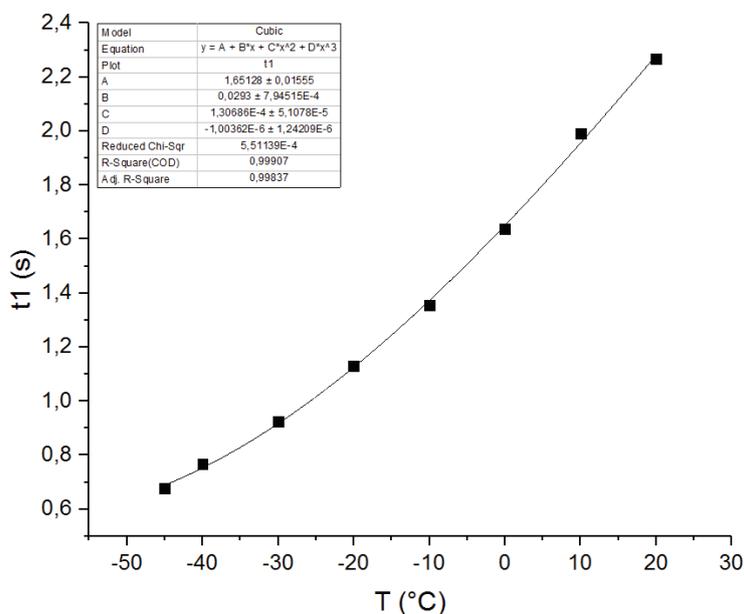


Figure 9 - Mesure du temps de relaxation t_1 (s) du signal hydrure du complexe 1 par RMN ^1H . $t_{1\text{min}} = 0.430$ s pour $T_{\text{min}} = 202.15$ K (estimation polynomiale), $1\text{ms} < \tau < 4\text{s}$.

En appliquant l'équation 1-b au système étudié, avec $t_{1\text{min}} = 430$ ms, on en déduit une distance internucléaire du dihydrogène (d_{HH}) de 1.86 Å. Le complexe **1** peut ainsi être qualifié d'hydrure « classique » avec deux liaisons indépendantes Ir-H. Cette mesure du temps de relaxation est en adéquation avec des valeurs correspondant à des hydrures classiques d'iridium reportées dans la littérature.^{257,258}

II.2.1.2 Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)

Afin de valider la structure proposée (**Schéma 41**), une analyse par diffraction des rayons X a été effectuée sur un monocristal de $[\{\text{Ta}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_3\}\{\text{IrH}_2(\text{Cp}^*)\}]$ **1**. La croissance de cristaux du complexe hétérobimétallique de **1** a été un défi important en raison de sa très grande solubilité dans tous les solvants testés. Pour pallier ce problème, la croissance de monocristaux a été réalisée par sublimation à 40°C sous vide dynamique de 10^{-5} mBar. La structure à l'état solide obtenue (**Figure 10**) présente plusieurs informations notables.

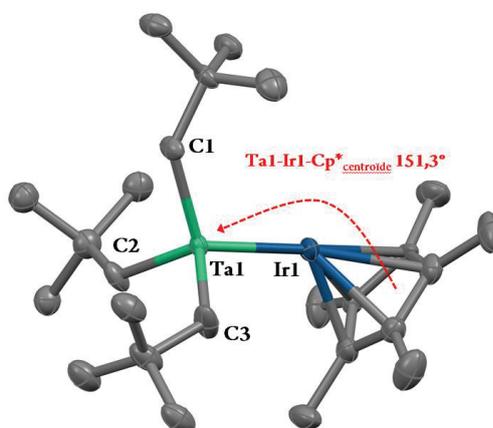


Figure 10 - Structure du complexe **1** à l'état solide obtenue par DRX. Les ellipsoïdes sont représentés avec une probabilité de 50%. Les atomes d'hydrogènes ont été omis pour plus de clarté. Sélection de longueurs de liaisons (Å) et d'angles (deg) : Ta1-Ir1 2.3559(6), Ta1-C1 2.113(12), Ta1-C2 2.126(12), Ta1-C3 2.134(12), Ir1-Cp*_{centroïde} 1.936(1), Ta1-Ir1-Cp*_{centroïde} 151.3(4).

L'analyse des paramètres structuraux issus de la structure à l'état solide obtenue par diffraction de rayons X est une des méthodes les plus couramment utilisées pour identifier et caractériser la nature des liaisons métal-métal. La longueur de liaison Ta1-Ir1, de 2.3559(6) Å, est, à ce jour, la plus courte jamais reportée dans la littérature pour des complexes comportant une interaction tantale-iridium. Au regard des longueurs de liaisons de complexes comportant une simple liaison Ta-Ir tels que $[\text{Cp}_2\text{Ta}(\mu\text{-CH}_2)_2\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{H})]$ (2.776(1) Å) ; $(\text{Cp})\text{Ta}(\mu\text{-CH}_2)_2\text{Ir}(\text{CO})_2]$ (2.858(1) Å) ; $[\text{Cp}_2\text{Ta}(\mu\text{-CH}_2)_2\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{PEt}_3)]$ (2.881(1)),^{79,259–261} il est cohérent de supposer la présence d'une liaison d'ordre multiple tantale-iridium. Le seul exemple existant d'une liaison double tantale-iridium a été reporté par Suzuki et son équipe en 2012 pour le complexe

$[\{\text{Cp}^*\text{Ta}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\}\{\text{IrH}_2(\text{Cp}^*)\}]$, dont la longueur de liaison (2.4457 (3) Å) est du même ordre de grandeur que celle de **1**.⁷⁸

Cotton a introduit la notion de *formal shortness ratio* (FSR), qui se caractérise comme étant le rapport entre la distance métal-métal apparente et la somme des rayons métalliques des deux métaux : $\text{FSR} = d_{\text{MM}} / (r_{\text{M1}} + r_{\text{M2}})$.^{262,263} Berry et son équipe ont établi une échelle de la covalence en fonction du FSR.²⁶⁴ Ainsi deux métaux peuvent former une liaison covalente si le FSR est inférieur à 1.22. Généralement, une liaison métal-métal simple correspond à un $\text{FSR} \sim 1.01$; une liaison double à un $\text{FSR} \sim 0.92$ et une liaison d'ordre supérieur à un $\text{FSR} < 0.92$. Cependant, bien que l'utilisation de ce paramètre soit pertinent pour la description des liaisons σ et π , il reste limité pour les liaisons delta. En effet, le faible recouvrement des orbitales d dans la symétrie δ n'impacte pas significativement la distance intermétallique. Dans ce cas, des calculs théoriques sont généralement nécessaires et plus informatifs que la simple analyse des paramètres métriques.²⁶⁵

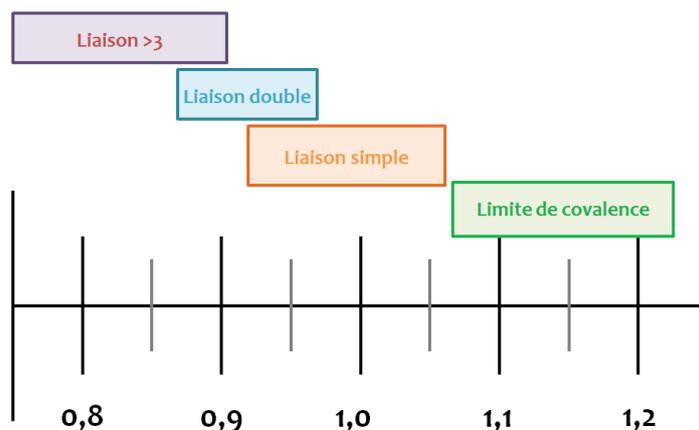


Figure 11 - Gamme de FSR pour des liaisons multiples, simples et limite de covalence pour les interactions métal-métal. Adaptation de la publication²⁶⁴

Dans le cas du complexe **1**, cette liaison Ta-Ir est de 0.25 Å plus courte que la somme des rayons métalliques du tantale (1.343 Å) et de l'iridium (1.260 Å), ce qui se traduit par un FSR de 0.905.^{262,263} Cette dernière valeur, plus petite que 1, traduit donc une forte interaction métal-métal avec un ordre de liaison multiple.²⁶⁴

Bien que les hydrures n'aient pu être localisés par DRX, leur position peut être déduite de manière indirecte en regardant l'angle que forme le centroïde du ligand Cp* vis-à-vis de la liaison Ta-Ir (Ta1-Ir1-Cp*_{centroïde} 151.3(4)°). En effet, la présence de ces deux ligands hydrures terminaux « forcent » le Cp* à prendre cette inclinaison, donnant ainsi une configuration de type *tabouret de piano* autour de l'iridium, géométrie usuelle pour les dérivés de type {Cp*Ir}. Le tantale adopte quant à lui une géométrie de coordination pseudo-tétraédrique, typique des dérivés tétracoordinés de configuration d^0 , avec des angles proches de 109.5° (angles C_{Np}-Ta-C_{Np} allant de 107.5(5)° à 108.6(6)°; angles Ir-Ta-C_{Np} allant de 104.3(4)° à 115.1(3)°). Les longueurs des liaisons Ta-C_{Np}, en moyenne de 2.21(1) Å, correspondent aux valeurs attendues pour des groupements néopentyles, et confirment également l'absence de l'alkylidène.^{32,266}

II.2.1.3 Caractérisation par spectroscopie infrarouge

Le spectre infrarouge de **1**, réalisé par réflexion diffuse sous argon, montre un signal distinctif à 2056 cm⁻¹ correspondant à la vibration d'élongation de la liaison Ir-H (**Figure 12**). Cette valeur du nombre d'onde supporte la description du complexe comme possédant des hydrures terminaux classiques.

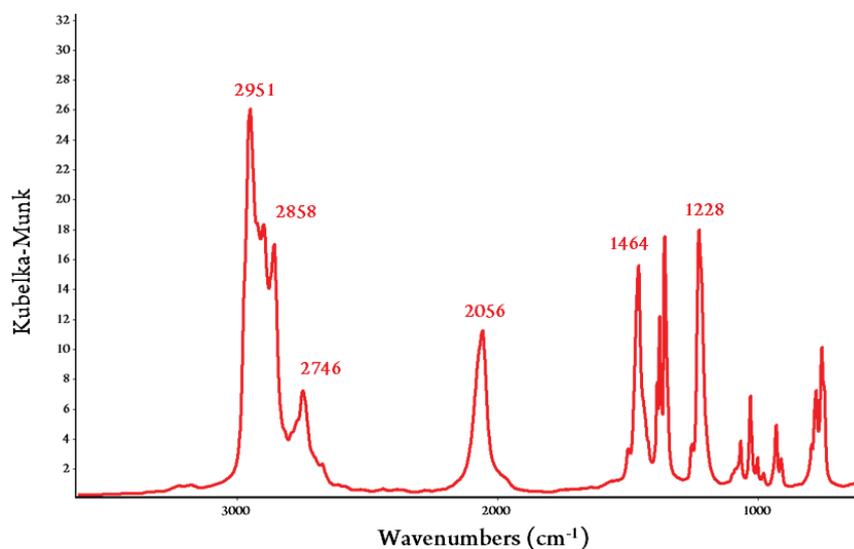


Figure 12 - Spectre infrarouge du complexe **1** réalisé par réflexion diffuse (DRIFT) à 25°C (dilution dans KBr sous argon).

En effet, les fréquences d'élongation des hydrures terminaux dans les complexes Cp^*IrH_4 (2150 cm^{-1})²⁴⁸, $\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CO})\text{H}_2$ (2131 cm^{-1})²⁶⁷ et $\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{PMe}_3)(\text{CH}_3)\text{H}$ (2090 cm^{-1})²⁶⁸ sont du même ordre de grandeur, alors que celle des hydrures pontants est généralement observée à des nombres d'ondes inférieurs.²⁶⁹ Les nombres d'ondes associés aux régions $2950\text{-}2750\text{ cm}^{-1}$ et $1460\text{-}750\text{ cm}^{-1}$ correspondent respectivement aux vibrations d'élongation et de déformation des liaisons C-H usuelles.

II.2.1.4 Etude de l'interaction métal-métal par DFT

Afin d'apporter une meilleure compréhension de la structure électronique du complexe **1**, des calculs de chimie quantique utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la méthode du champ auto-cohérent de l'espace actif complet (CASSCF) ont été effectués en collaboration avec le Dr. Tanya K. Todorova du laboratoire de Chimie des Processus Biologiques du Collège de France. Ces résultats ont mis en lumière l'excellente adéquation entre la géométrie du modèle, optimisée au niveau de la théorie PBE0/DEF2-TZVP, avec la structure cristallographique du complexe **1**, déterminée expérimentalement par diffraction des rayons X.

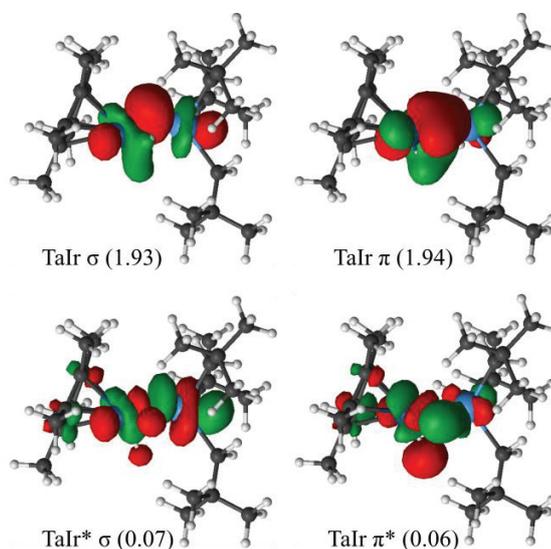


Figure 13 - Orbitales frontières pour le complexe **1** et leur nombre d'occupation dans l'état fondamental.

La structure optimisée par DFT possède comme paramètres structuraux une distance Ta-Ir de 2.366 \AA (0.01 \AA d'écart avec la distance expérimentale), des distances Ir-H de 1.615 et 1.618

[Chapitre II]

Å, un angle Ta-Ir-Cp*_{centroïde} de 150.2° (valeur expérimentale = 151.3°) et des fréquences d'élongations $\nu(\text{Ir-H})$ calculées de 2148 cm⁻¹ et 2186 cm⁻¹ associées aux modes d'élongations symétriques et asymétriques des deux liaisons Ir-H. La surestimation de ces nombres d'ondes (environ 100 cm⁻¹ entre les valeurs théoriques et expérimentales) est classique dans ce type de calculs en l'absence de corrections, et est donc compatible avec les données expérimentales.

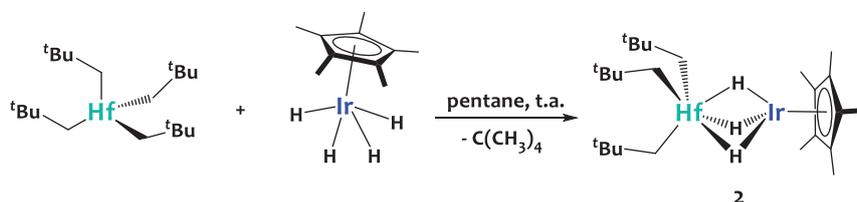
Les valeurs des nombres d'occupation des orbitales frontières liantes (η_b) et antiliantes (η_a) permettent le calcul de l'ordre de liaison effectif (EBO), défini ainsi : $(\eta_b - \eta_a) / (\eta_b + \eta_a)$. Ces données sont décrites dans la **Figure 13**. L'analyse de l'ordre de liaison effectif donne une valeur similaire entre les liaisons σ (EBO=0.93) et π (EBO=0.94) traduisant ainsi une contribution similaire des deux types de liaisons et renforçant ainsi l'idée d'une liaison double Ta=Ir (ordre de liaison global de 1.87).

En résumé, nous avons développé la synthèse d'un nouveau complexe hétérobimétallique original, $[\{\text{Ta}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_3\}\{\text{IrH}_2(\text{Cp}^*)\}]$ (**1**), formé quantitativement par élimination de néopentane. Les différentes techniques d'analyse utilisées ont mis en lumière la formation d'une liaison double entre les centres métalliques et valident la méthode de synthèse utilisée. Fort de ce résultat il a été choisi d'étendre cette méthodologie à d'autres métaux de transition, notamment ceux du groupe 4.

II.2.2 Synthèse et caractérisation du complexe hétérobimétallique Hf-Ir (2)

La réaction d'élimination d'alcanes entre le tétranéopentyle d'hafnium $\text{Hf}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_4$ ²⁷⁰ et l'hydrure d'iridium Cp^*IrH_4 , dans un rapport stœchiométrique, conduit à la formation du complexe hétérobimétallique $\text{Hf}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_3(\mu\text{-H})_3\text{IrCp}^*$ (**2**) dans le pentane en moins de 20 minutes à température ambiante. Cette réaction s'accompagne du dégagement d'un équivalent de néopentane, quantifié par RMN ¹H. Le complexe **2** est isolé, après cristallisation dans le pentane à -40°C, sous forme de cristaux incolores avec un rendement de 93% (**Schéma 42**). Ce complexe est stable en solution jusqu'à 150°C.

Schéma 42 - Synthèse du complexe hétérobimétallique $\text{Hf}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_3 (\mu\text{-H})_3 \text{IrCp}^*$ (**2**) par réaction d'élimination d'alcane



II.2.2.1 Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)

Contrairement au complexe $[\{\text{Ta}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_3\}\{\text{IrH}_2(\text{Cp}^*)\}]$ **1**, le composé hétérobimétallique $[\text{Hf}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_3(\mu\text{-H})_3\text{IrCp}^*]$ **2** est facilement isolable par cristallisation à froid dans du pentane avec un rendement de cristallisation supérieur à 90%. En comparaison avec **1**, l'élément le plus marquant de la structure du monocristal (**Figure 14**) est l'orientation du Cp* vis-à-vis de la liaison métal-métal. En effet, le complexe **2** présente un angle de $179.2(3)^\circ$ entre le centroïde du Cp* et la liaison Hf-Ir alors que le complexe **1** présente un angle de $151.3(4)^\circ$. Bien que les hydrures n'aient pas pu être localisés, la linéarité de l'angle Cp*-Ir-Hf est caractéristique des complexes polymétalliques reportés dans la littérature comportant un fragment $\text{Cp}^*\text{Ir}(\mu\text{-H})_3$ pontant : $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Ru}(\mu\text{-H})_3\text{IrCp}^*$ (178.8°)²⁷¹ ; $[(\text{Cp}^*\text{Ir})_2(\mu\text{-H})_3][\text{ClO}_4]$ (179.3°).²⁷²

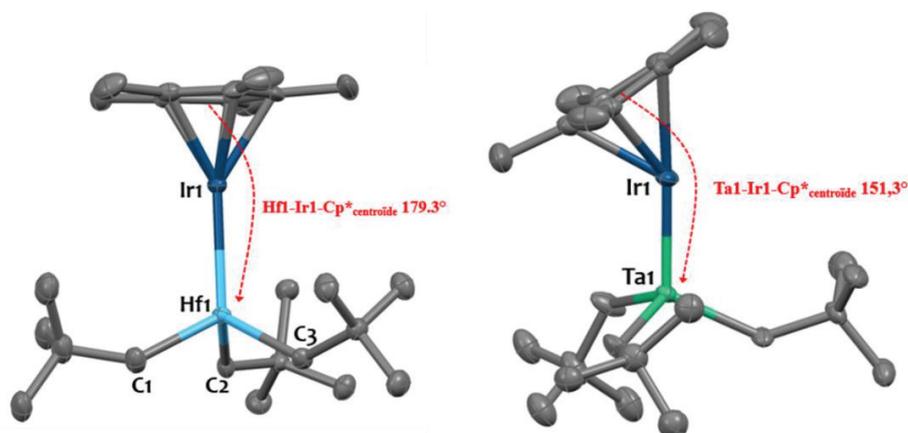


Figure 14 - Comparaison des structures à l'état solide obtenues par DRX des complexes **1** (droite) et **2** (gauche). Les ellipsoïdes sont représentés avec une probabilité de 50%. Les atomes d'hydrogènes ont été omis pour plus de clarté. Sélection de longueurs de liaisons (Å) et d'angles (deg) : complexe **2** : Hf1-Ir1 2.6773(4), Hf1-C1 2.214(9), Hf1-C2 2.177(9), Hf1-C3 2.190(8), Ir1-Cp*_{centroïde} 1.845(5), Hf1-Ir1-Cp*_{centroïde} 179.3 (3). Complexe **1** : Ta1-Ir1 2.3559(6), Ta1-C1 2.113(12), Ta1-C2 2.126(12), Ta1-C3 2.134(12), Ir1-Cp*_{centroïde} 1.936(1), Ta1-Ir1-Cp*_{centroïde} 151.3(4)

Le complexe **2** présente une longueur de liaison Hf-Ir de 2.6773(4) Å, plus courte de 0.05 Å que celle du complexe similaire développé par Suzuki et son équipe en 2008, {Cp*Hf(CH₂SiMe₃)₂}(Cp*Ir)(μ-H)₃ (d Hf-Ir = 2.7257(3) Å).²⁷³ Cette distance intermétallique Hf-Ir est 0.01 Å plus courte que la somme des rayons métalliques de l'hafnium (1.442 Å) et de l'iridium (1.260 Å)²⁶³ ce qui se traduit par un «formal shortness ratio» (FSR) de 0.991. Cette dernière valeur, très proche de l'unité, indique que les deux centres métalliques sont très probablement maintenus à proximité par la présence d'hydrures pontants, mais sans forte interaction directe entre les centres métalliques. L'hafnium adopte une géométrie pseudo-tétraédrique avec des angles proches de 109.5° (angles C_{Np}-Hf-C_{Np} de 101.5(2)° à 104.7(2)°). Les longueurs de liaisons Hf-C_{Np}, en moyenne de 2.19(3) Å, correspondent aux valeurs attendues pour des groupements néopentyles et confirment également l'absence d'alkylidènes.²⁴

II.2.2.2 Caractérisation par spectroscopie RMN

L'analyse du spectre RMN ¹H du complexe **2** dans le C₆D₆ (**Figure 15**) met en lumière la présence de 4 singulets à 1.93, 1.33, 0.79 et -11.10 ppm intégrant respectivement pour 15H (Cp*), 27H (^tBu), 6H (CH₂^tBu) et 3H (Ir-H).

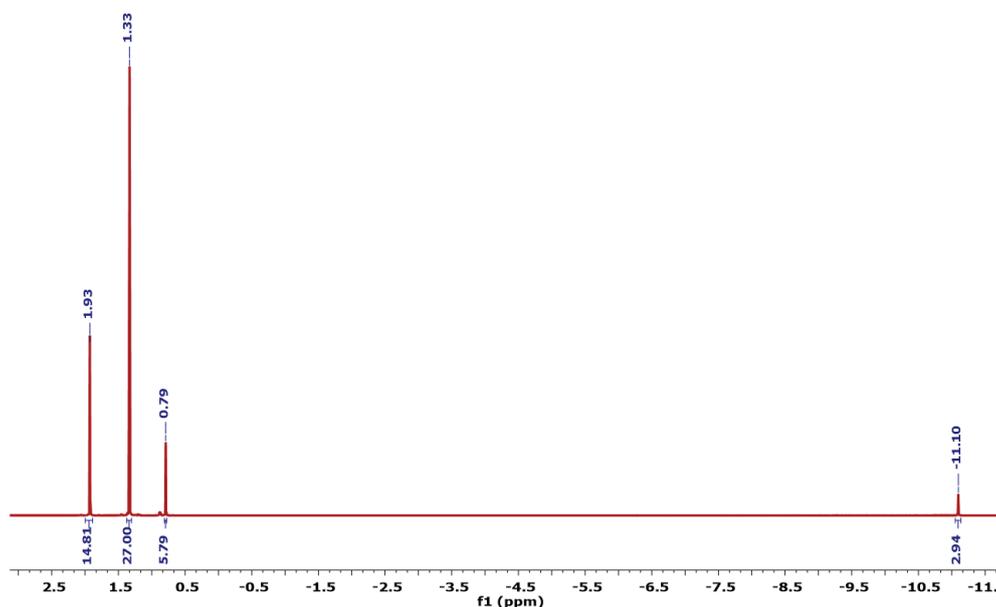


Figure 15 - Spectre RMN ¹H (293 K, 500 MHz, C₆D₆) du complexe hétérobimétallique [Hf(CH₂^tBu)₃(μ-H)₃IrCp*] **2**.

Le spectre RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ montre 5 résonances à 109.98, 92.00, 36.12, 35.92 et 10.69 ppm correspondant respectivement aux carbones des groupements Hf-CH_2 , $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ et $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$. Une mesure du temps de relaxation spin-réseau du signal RMN ^1H des hydrures du complexe **2** a été effectuée sur une plage de température de -50°C à 25°C dans le toluène- d_8 suivant une méthode classique d'inversion-récupération. La **Figure 16** représente l'évolution du temps de relaxation spin-réseau $t_1(\text{s})$ en fonction de la température de la résonance à -11 ppm correspondant aux hydrures d'iridium. Une courbe de tendance est déterminée par une fonction polynomiale cubique permettant le calcul de $t_{1\text{min}} = 1.46$ s pour une température de -50°C .

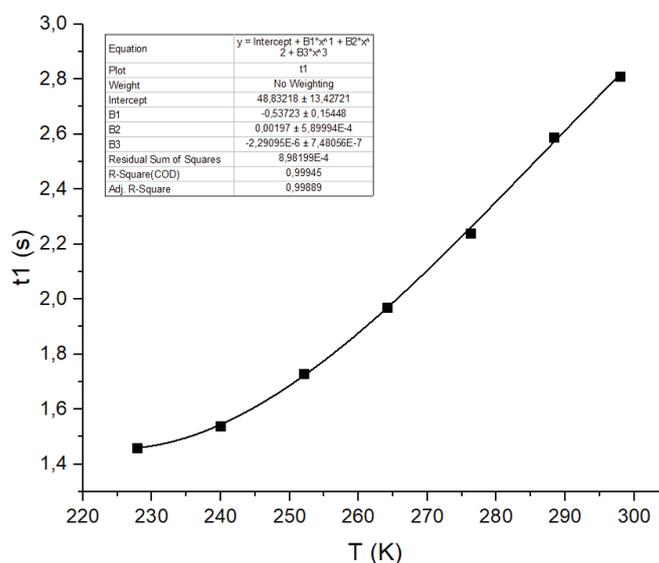


Figure 16 - Mesure du temps de relaxation $t_1(\text{s})$ du signal hydrure de (2) par RMN ^1H . $t_{1\text{min}} = 1.456$ s pour $T_{\text{min}} = 225$ K, $1 \text{ ms} < \tau < 4$ s

En appliquant la méthode de Crabtree, développée dans le paragraphe II.2.1.1, pour un spectromètre 500 MHz²⁵⁴ et un temps de relaxation de 1.456 s, on trouve une distance d_{HH} de 2.198 Å. Cette valeur, très largement supérieure à 1.0 Å, traduit une interaction autre qu'une simple coordination d'une molécule de dihydrogène. La valeur de ce temps de relaxation spin-réseau minimum est supérieure de 1.03 secondes par rapport à la valeur mesurée pour le complexe hétérobimétallique $[\{\text{Ta}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_3\}\{\text{IrH}_2(\text{Cp}^*)\}]$ **1**. Cette différence conséquente traduit

un mode de relaxation et donc un environnement différent entre les hydrures des complexes **1** et **2**.

II.2.2.3 Caractérisation par spectroscopie IR

Le spectre infrarouge de $[\text{Hf}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_3(\mu\text{-H})_3\text{IrCp}^*]$ **2**, réalisé par réflexion diffuse sous argon, montre un signal à 1982 cm^{-1} correspondant à la vibration d'élongation de la liaison Ir-H (**Figure 17**). En comparaison avec le complexe **1** qui présente des hydrures terminaux, on observe un décalage de 168 cm^{-1} vers les plus faibles nombres d'ondes pour la vibration Ir-H. Ce déplacement vers des valeurs de nombres d'ondes plus faibles corrobore le caractère pontant des hydrures dans **2**.

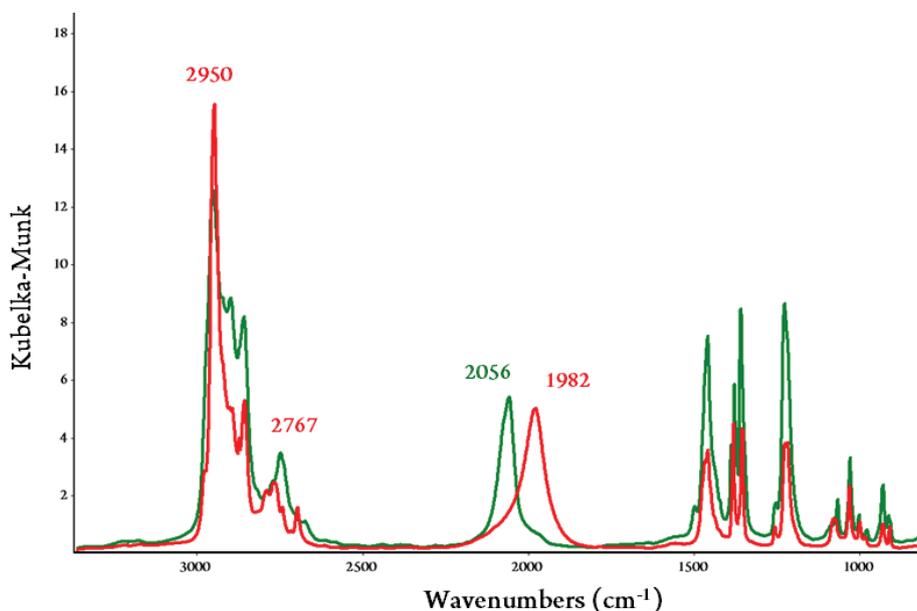


Figure 17 - Spectres infrarouges par réflexion diffuse (DRIFT) (25°C, dilution dans KBr sous argon) du complexe 2 (rouge) et du complexe 1 (vert).

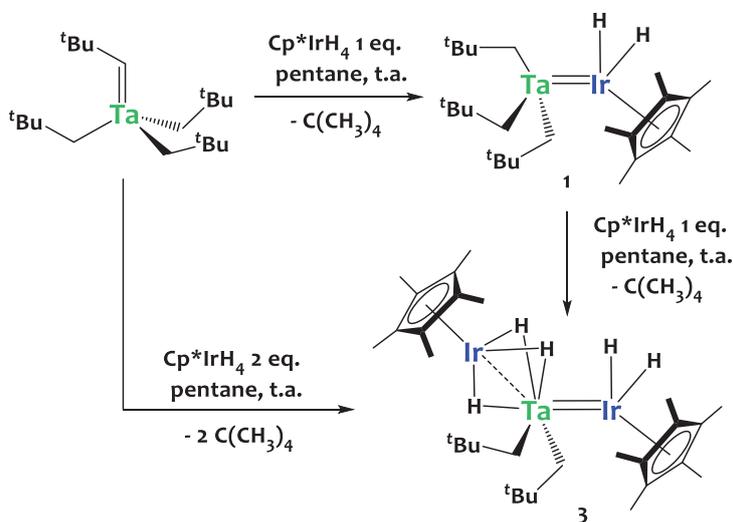
En résumé, ces résultats valident la synthèse de nouveaux édifices hétérobimétalliques par réaction d'élimination d'alcane entre un métal-alkyle précoce et un métal tardif de type acide de Brønsted avec des métaux des groupes 3/4 et 9. Cependant, lors d'un ajout trop rapide de Cp^*IrH_4 lors de la formation du complexe **1**, il a été observé l'apparition d'une nouvelle résonance Ir-H à -10.5 ppm , qui témoigne de la formation d'une autre espèce. La compréhension de la nature de ce nouveau produit est détaillée ci-dessous.

II.2.3 Synthèse et caractérisation du complexe hétérotrimétallique Ta-Ir₂ (**3**)

La réaction du complexe tris-néopentylnéopentylidène de tantale, Ta(CH^tBu)(CH₂^tBu)₃, avec 2 équivalents du complexe Cp*IrH₄ dans le pentane conduit à la formation quantitative du complexe hétérotrimétallique [{Ta(CH₂^tBu)₂}{Ir₂H₅(Cp*)₂}] **3** (Schéma 43). Cette réaction libère 2 équivalents de néopentane quantifiés par RMN ¹H. Le produit brut est facilement cristallisable dans le pentane à -40°C pendant 12 heures conduisant au produit pur sous forme d'aiguilles oranges avec un rendement molaire de 88%. Le complexe trimétallique **3** est également obtenu après réaction du complexe **1** avec 1 équivalent de Cp*IrH₄ dans le pentane à 25°C (87%). Lors de la préparation du complexe **1**, il est important de réaliser l'ajout du complexe Cp*IrH₄ de façon contrôlée pour éviter cette sur-réactivité.

À l'inverse, la réaction de Hf(CH₂^tBu)₄ avec un excès de Cp*IrH₄ dans une gamme de température de 25°C à 80°C ne conduit pas à la formation de produit trimétallique correspondant mais simplement à un mélange du complexe **2** et de l'excès de Cp*IrH₄ résiduel.

Schéma 43 - Synthèse du complexe trimétallique **3** par réaction d'élimination d'alcane.



II.2.3.1 Caractérisation par spectroscopie RMN

Le suivi RMN ¹H de cette réaction dans le C₆D₆ met en lumière la formation rapide (en quelques minutes) du complexe hétérobimétallique **1** comme produit cinétique. Ce dernier est lentement converti en **3** au bout de 24 heures à température ambiante par réaction de

[Chapitre II]

protonolyse d'un des groupements néopentyles de **1** avec un équivalent de Cp*IrH₄ (**Schéma 43**). L'analyse du spectre RMN ¹H du complexe **3** dans le C₆D₆ (**Figure 18**) souligne la présence de 4 singulets à 2.11, 1.33, 0.62 et -10.52 ppm intégrant respectivement pour 30H (Cp*), 18H (^tBu), 4H (CH₂^tBu) et 5H (Ir-H).

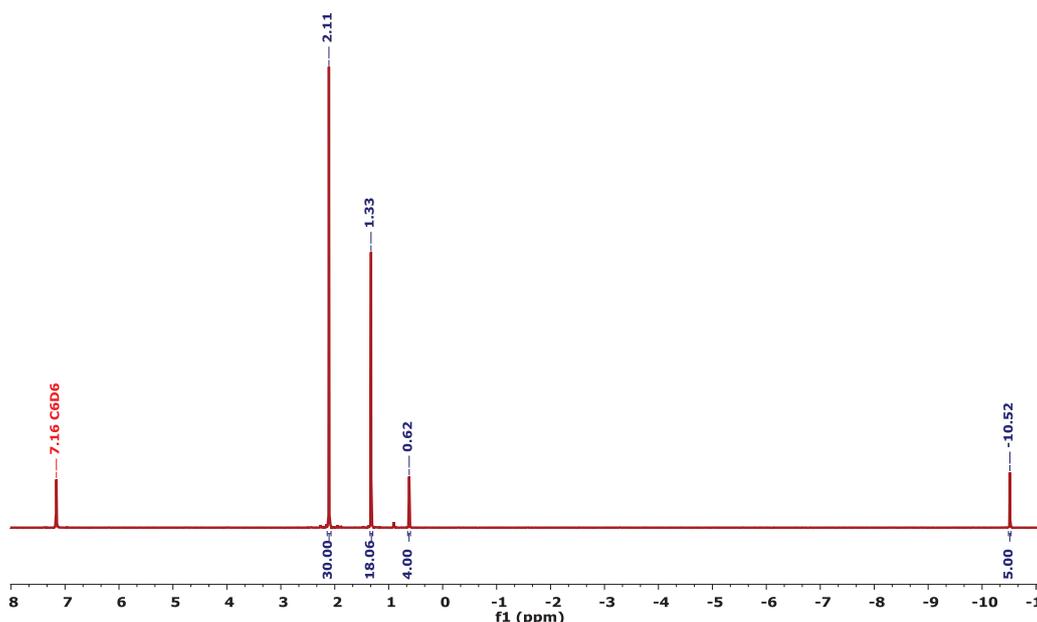


Figure 18 - Spectre RMN ¹H (293 K, 400 MHz, C₆D₆) du complexe hétérobimétallique **3.**

L'analyse RMN ¹H en solution à 25°C ne permet pas la discrimination entre hydrures pontants et terminaux du complexe **3**. Une analyse à température variable entre 228K et 298K a été effectuée, mais cette dernière n'a pas permis la décoalescence de ce signal. Cette observation traduit une forte mobilité des hydrures pontants et terminaux rendant leur discrimination impossible sur le temps caractéristique d'acquisition de la spectroscopie RMN. L'analyse RMN ¹H à l'état solide du complexe **3** à une fréquence de rotation à l'angle magique de 12 KHz ne permet pas non plus la décoalescence de cette résonance (**Figure 19**), ni l'observation d'une asymétrie du large signal à -10.5 ppm, suggérant que cette labilité est inhérente au composé.

Le spectre RMN ¹³C{¹H} du composé **3** en solution montre 5 résonances à 107.93, 93.33, 36.63, 35.92 et 10.96 ppm correspondant respectivement aux carbones des groupements Ta-CH₂,

[Chapitre II]

$C_5(CH_3)_5$, $C(CH_3)_3$, $C(CH_3)_3$ et $C_5(CH_3)_5$. Ces valeurs sont similaires à celles des résonances observées pour les complexes **1** et **2**. Tout comme la RMN 1H , la RMN ^{13}C ne permet pas de différencier les ligands Cp* des deux types d'iridium démontrant l'équivalence, sur le temps de l'analyse, des fragments $Cp^*Ir(\mu-H)_3$ et $Cp^*Ir=Ta$ et ainsi l'existence d'un échange de site rapide entre les hydrures pontants et terminaux.

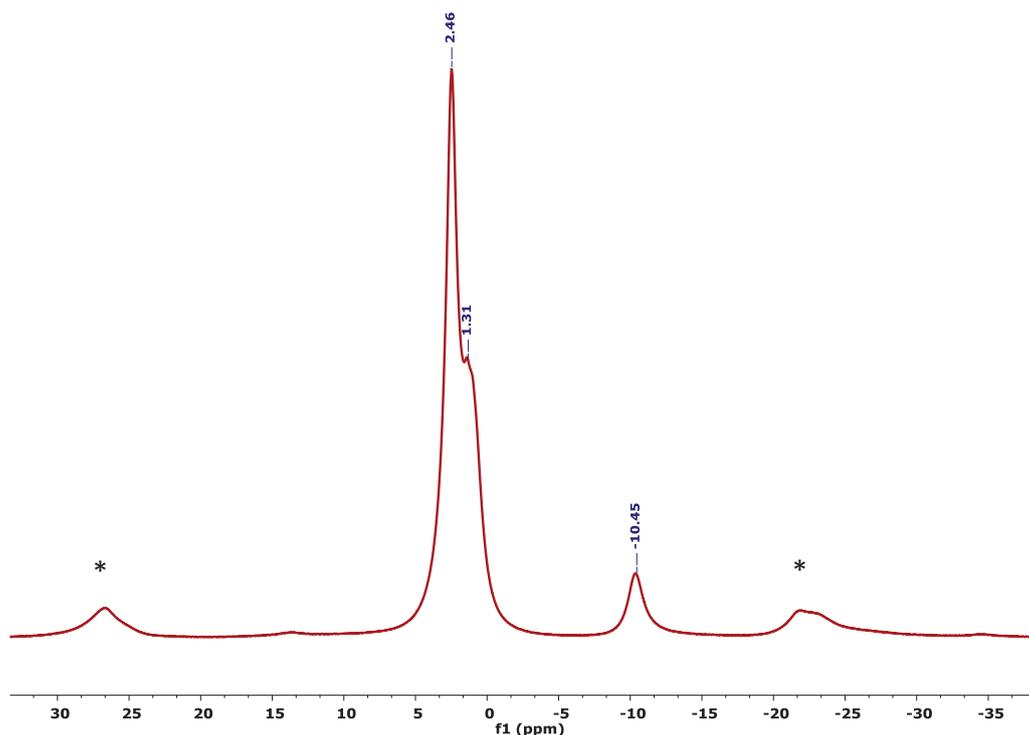


Figure 19 - Spectre RMN 1H à l'état solide (293 K, 500 MHz, sonde 4 mm, fréquence de rotation à l'angle magique 12 KHz) du composé **3**.

II.2.3.2 Caractérisation par DRX

A l'inverse du complexe hétérobimétallique **1**, le complexe trimétallique **3** est facilement cristallisable dans le pentane à $-40^\circ C$ sous forme d'aiguilles oranges adaptées à l'analyse par diffractions de rayons X sur monocristal. La caractéristique la plus notable de la structure solide, présentée dans la **Figure 20**, est la différence entre les longueurs de liaisons Ta1-Ir1 (2.4291(9) Å) et Ta1-Ir2 (2.5891(9) Å). Ces distances sont respectivement de 0.17 et 0.01 Å plus courtes que la somme des rayons des métaux (Ta : 1.343 Å ; Ir : 1.260 Å, somme = 2.603 Å) traduisant un mode d'interaction intermétallique différent. Dans le cas de la liaison Ta1-Ir1, le FSR est de 0.93, valeur

significativement inférieure à l'unité et traduisant, comme pour le complexe **1**, une forte interaction métal-métal avec un ordre de liaison multiple. À l'inverse, pour la liaison Ta1-Ir2, le FSR est de 0.99, valeur très proche de l'unité en accord avec la présence d'hydrures pontants sans liaison forte intermétallique.

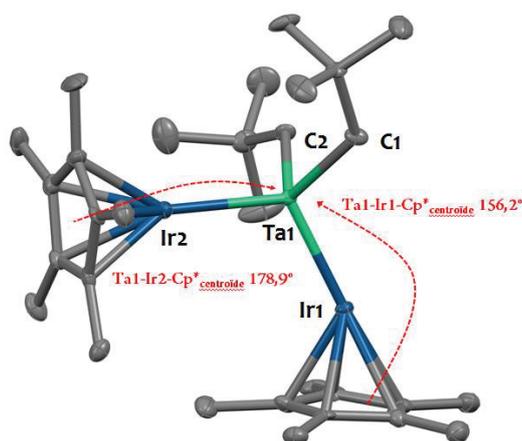


Figure 20 - Structure moléculaire à l'état solide du complexe 3 obtenue par DRX. Les ellipsoïdes sont représentés avec une probabilité de 30%. Les atomes d'hydrogènes ont été omis pour plus de clarté. Sélection de longueurs de liaisons (Å) et d'angles (deg) : Ta1-Ir1 2.4291(9), Ta1-Ir2 2.5891(9), Ta1-C1 2.17(2), Ta1-C2 2.18(2), Ir1-Cp*_{centroïde} 1.929(1), Ir2-Cp*_{centroïde} 1.857(1), Ta1-Ir1-Cp*_{centroïde} 156.16(1), Ta1-Ir2-Cp*_{centroïde} 178.93(1), Ir1-Ta1-Ir2 113.57(2).

Bien que les hydrures n'aient pas pu être localisés, leur présence a été prouvée par d'autres méthodes spectroscopiques telles que la spectroscopie RMN ou la spectroscopie infrarouge. Cependant, leur présence est visible de manière indirecte en regardant l'orientation du ligand Cp* vis-à-vis de la liaison Ta-Ir. Comme dans le complexe **1**, le fragment {Cp*Ir1} présente un angle de 156.2 ° entre le centroïde du ligand Cp* et la liaison Ta1-Ir1. Associée à la liaison d'ordre multiple, cette orientation du Cp* indique une géométrie *tabouret de piano* autour de l'atome d'iridium avec 2 hydrures terminaux. A l'inverse, le fragment {Cp*Ir2} présente la même configuration que celle présente dans le complexe **2**. L'orthogonalité du plan du ligand Cp* vis-à-vis de la liaison Ta1-Ir2 est caractéristique d'un fragment Cp*Ir(μ -H)₃ adoptant là encore une géométrie *tabouret de piano*. Cette orientation du Cp* associée à la longueur de liaison Ta1-Ir2 confirme le caractère pontant des hydrures.

II.2.3.3 Caractérisation par spectroscopie infrarouge

Le spectre infrarouge de **3**, réalisé par réflexion diffuse sous argon, en dilution dans du KBr, montre une série de vibrations d'élongations entre 2088-1968 cm^{-1} pouvant être attribuées aux vibrations d'élongation Ir-H (**Figure 21**). Une analyse de la littérature montre que les vibrations des hydrures d'iridium terminaux sont observées à 2150 cm^{-1} pour Cp^*IrH_4 , 2095 cm^{-1} pour $(\text{Cp})_2\text{Ta}(\mu\text{-CH}_2)_2\text{Ir}(\text{SiEt}_3)(\text{H})(\text{CO})_2$ ²⁶⁰ et 2056 cm^{-1} pour le complexe **1**. Comparativement, les complexes **2** et $[\{\text{Cp}^*\text{Ta}(\text{O})(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\}(\text{Cp}^*\text{Ir})(\mu\text{-H})_3]$,⁷⁸ qui ont tous deux des hydrures d'iridium pontants, présentent des vibrations d'élongations Ir-H à 1982 et 1920 cm^{-1} respectivement, valeurs plus faibles que celles observées pour les hydrures terminaux.

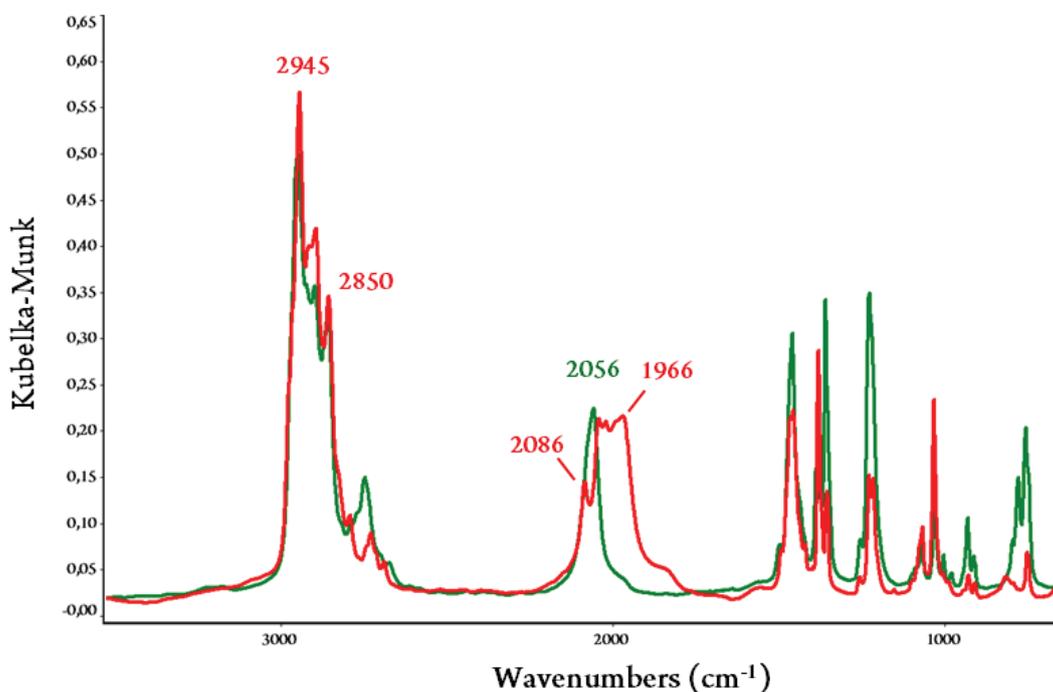


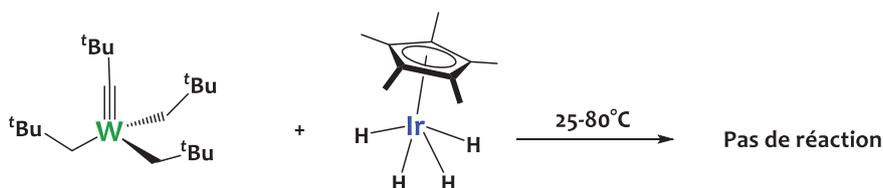
Figure 21 - Spectres infrarouges par réflexion diffuse (DRIFT) (25°C, dilution dans KBr sous argon) du complexe 3 (rouge) et du complexe 1 (vert).

Le complexe trimétallique **3** présente, quant à lui, une large distribution de signaux sur l'ensemble de cette gamme d'énergie, supportant ainsi la présence simultanée d'hydrures pontants et terminaux. La spectroscopie infrarouge étant une analyse ayant un temps caractéristique plus court que la RMN, il est possible dans ce cas de distinguer les différents types d'hydrures.

II.2.4 Extension à d'autres métaux précoces : études préliminaires

L'extension de la réactivité de Cp^*IrH_4 avec un complexe de tungstène, de la même période que Hf et Ta (6^{ème}), a également été étudiée. Étrangement, la réaction entre l'alkyldiène de tungstène $\text{W}(\equiv\text{C}^t\text{Bu})(\text{CH}_2^t\text{Bu})_3$ et Cp^*IrH_4 dans le pentane ou le C_6D_6 , et dans une gamme de température allant de 25 à 80 °C, ne conduit pas à la conversion des complexes de départ (**Schéma 44**). Le complexe Cp^*IrH_4 n'étant pas stable en solution au-delà de 80°C, il n'est malheureusement pas possible de chauffer le milieu réactionnel au-delà de cette température. En raison du manque de réactivité observé lors de ces études préliminaires, la formation de complexes hétérobimétalliques W-Ir n'a pas été poursuivie.

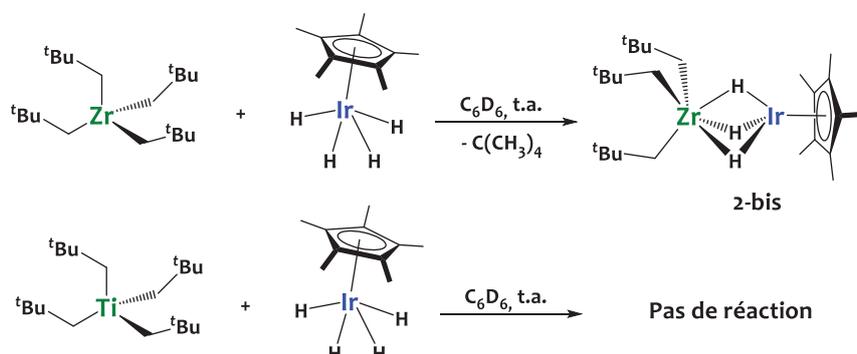
Schéma 44 - Extension de la réactivité au complexe $\text{W}(\equiv\text{C}^t\text{Bu})(\text{CH}_2^t\text{Bu})_3$



Comme détaillé dans le chapitre I, l'utilisation des métaux-alkyles du 4^{ème} groupe $\text{Zr}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_4$ et $\text{Ti}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_4$ a été minutieusement étudiée en chimie organométallique de surface, et les applications catalytiques sont nombreuses. La réactivité de ces complexes vis-à-vis de Cp^*IrH_4 a donc été étudiée à l'échelle d'un tube RMN. La réaction entre $\text{Zr}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_4$ et Cp^*IrH_4 dans un rapport stœchiométrique 1:1 à 25°C dans le C_6D_6 , conduit à la formation quantitative du complexe hétérobimétallique $[\text{Zr}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_3(\mu\text{-H})_3\text{IrCp}^*]$ **2-bis** en 10 minutes (**Schéma 45**).

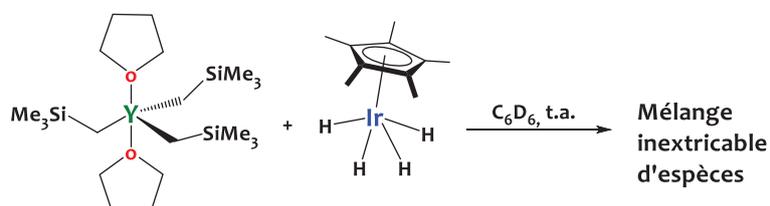
L'analyse du spectre RMN ^1H du complexe **2-bis** dans le C_6D_6 met en lumière la présence de 4 singulets à 1.98, 1.32, 1.15 et -12.28 ppm intégrant respectivement pour 15H (Cp^*), 27H (^tBu), 6H (CH_2^tBu) et 3H (Ir-H) suggérant la formation d'un complexe hétérobimétallique comportant des hydrures pontants et adoptant une structure similaire à celle du dérivé analogue d'hafnium, **2**. Étrangement, la même réaction conduite avec $\text{Ti}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_4$ dans le C_6D_6 ne montre aucune conversion des réactifs après 24 heures à 25°C. Un chauffage du milieu réactionnel à 50°C conduit à une décomposition des réactifs en un mélange complexe d'espèces qui n'ont pas pu être isolées (**Schéma 45**).

Schéma 45 - Extension de la réactivité aux complexes des groupes 4 $Zr(CH_2^tBu)_4$ et $Ti(CH_2^tBu)_4$



Enfin, nous avons étudié la réaction entre le complexe néosilyle d'yttrium $Y(THF)_2(CH_2SiMe_3)_3$ et Cp^*IrH_4 . La réaction, réalisée dans le C_6D_6 dans un rapport stœchiométrique 1 :1 conduit à la formation instantanée, à température ambiante, d'un mélange d'espèces non-identifiables, avec production de $SiMe_4$ (Schéma 46). Cette réactivité préliminaire indique qu'une réaction d'élimination d'alcane se produit, mais de façon non contrôlée, ce qui nous a conduit à stopper les recherches avec ce réactif.

Schéma 46 - Extension de la réactivité au complexe du groupe 3 $Y(THF)_2(CH_2SiMe_3)_3$.



Ces études préliminaires montrent que cette méthodologie de synthèse d'espèces hétéro-bimétalliques, basée sur la réaction d'élimination d'alcane, peut être étendue à plusieurs dérivés métal-alkyles mais soulignent une forte variabilité de réactivité en fonction des précurseurs considérés. Seul le complexe $Zr(CH_2^tBu)_4$ a montré une réactivité prometteuse avec Cp^*IrH_4 dans les mêmes conditions réactionnelles que celles utilisées pour préparer les complexes **1** et **2**. L'isolation de ce complexe sera l'objet d'un projet futur. Dans le cas des dérivés de tungstène ou de titane, des recherches plus approfondies sont nécessaires pour identifier des précurseurs organométalliques adaptés ou déterminer des conditions réactionnelles permettant d'initier la réactivité. Dans le cas de $Y(THF)_2(CH_2SiMe_3)_3$, la modification des conditions

[Chapitre II]

réactionnelles (par exemple à basse température) est nécessaire pour contrôler la formation des espèces polymétalliques.

II.3 Réactivité des complexes polymétalliques moléculaires

II.3.1 Réaction d'échange H/D

Un des premiers constats effectué lors des tests de stabilité thermique du complexe **1**, dans des solvants deutérés comme le C₆D₆ ou le toluène-d₈, est la deutération totale des protons des ligands hydrures, mais également néopentyles et Cp*, à partir de 70°C. Cette constatation souligne la capacité du complexe **1** à effectuer l'activation C-H d'arènes. Cette observation a été le point de départ de notre étude catalytique développée dans le chapitre V de ce manuscrit. Le même phénomène de deutération est observé pour le complexe **2** mais à une température supérieure à 100°C dans ce cas. Ces études seront détaillées dans le chapitre V.

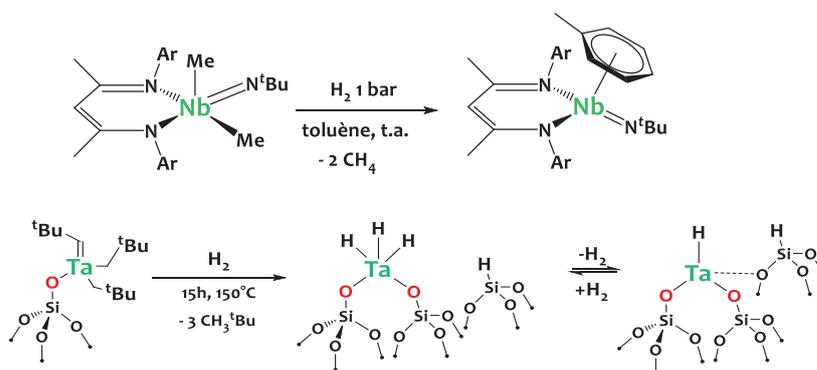
II.3.2 Réaction de réduction sous dihydrogène

L'hydrogénolyse de complexes métal-alkyles des groupes 4 et 5 est une méthode efficace pour conduire, par métathèse de liaison sigma, à des hydrures métalliques. Dans le cas où des polyhydrures sont formés, une élimination réductrice de H₂ peut s'en suivre pour conduire à des espèces de basse valence. C'est par exemple le cas lorsque le complexe de niobium(V) (BDI)Nb(N^tBu)Me₂ est traité sous hydrogène dans le toluène pour conduire à la formation du complexe de niobium(III) (BDI)Nb(N^tBu)(toluène) (**Schéma 47**).²⁷⁴

Comme détaillé dans le chapitre I, en chimie organométallique de surface, l'hydrogénolyse de métaux-alkyles supportés est une méthode classique pour générer des hydrures de surface. Dans le cas du tantale, Basset et son équipe ont par exemple reporté la synthèse d'hydrures de tantale supportés sur silice par hydrogénolyse de (≡SiO)Ta(CH^tBu)(CH₂^tBu)₂. Dans ce cas, la formation d'une espèce monohydrure de basse valence, en équilibre avec le complexe Ta(V) trishydrure sous atmosphère de H₂, est décrite (**Schéma 47**). Ces hydrures de tantale sont très réactifs et permettent, notamment, l'activation de liaisons C-H d'alcane ou l'activation de N₂.^{88,102,129,134} Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés à la

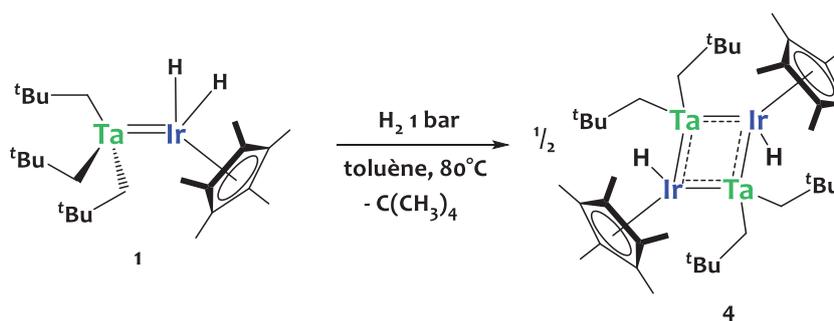
réduction sous dihydrogène des complexes hétérobimoléculaires moléculaires présentés ci-dessus.

Schéma 47 - Exemples de formation de complexes à basse valence par hydrogénolyse de métaux-alkyles du groupe 5 moléculaires²⁷⁴ ou supportés.⁴⁴



Le traitement du complexe $[\{Ta(CH_2^tBu)_3\}\{IrH_2(Cp^*)\}]$ (**1**) dans le toluène sous 1 bar de H_2 à $80^\circ C$ conduit à la formation du complexe tétranucléaire $[\{(CH_2^tBu)_2Ta\}_2\{Cp^*IrH\}_2]$ (**4**) avec un rendement après cristallisation de 35% (**Schéma 48**). Ce composé étant peu soluble dans les solvants aliphatiques, la réaction a également été réalisée dans l'octane dans le but de favoriser la précipitation du complexe **4** et d'augmenter ainsi le rendement de la réaction mais sans succès (25% de rendement).

Schéma 48 - Formation du complexe tétranucléaire 4 après traitement du complexe 1 sous dihydrogène.



Le spectre RMN 1H des cristaux isolés du complexe **4** présente 5 résonances à 2.16, 1.48, 0.66, 0.69 et -10.63 ppm intégrant respectivement pour 30H (Cp*), 36 (tBu), 4 (Ta-CH₂), 4 (Ta-CH₂) et 2 (Ir-H) (**Figure 22**). La perte de symétrie de la molécule en solution est traduite par la présence

de deux doublets diastéréotopiques correspondant aux deux fragments {Ta-CH₂}, intégrant chacun pour 4H avec une forte constante de couplage ($^2J_{\text{HH}} = 13.0$ Hz). Le spectre RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ montre 5 résonances à 123.53, 97.69, 36.20, 35.19 et 10.82 ppm correspondant respectivement aux carbones des groupements Ta-CH₂, C₅(CH₃)₅, C(CH₃)₃, C(CH₃)₃ et C₅(CH₃)₅. Le spectre infrarouge de ce composé montre une vibration d'élongation à 2090 cm⁻¹ caractéristique de la vibration Ir-H en position terminale.

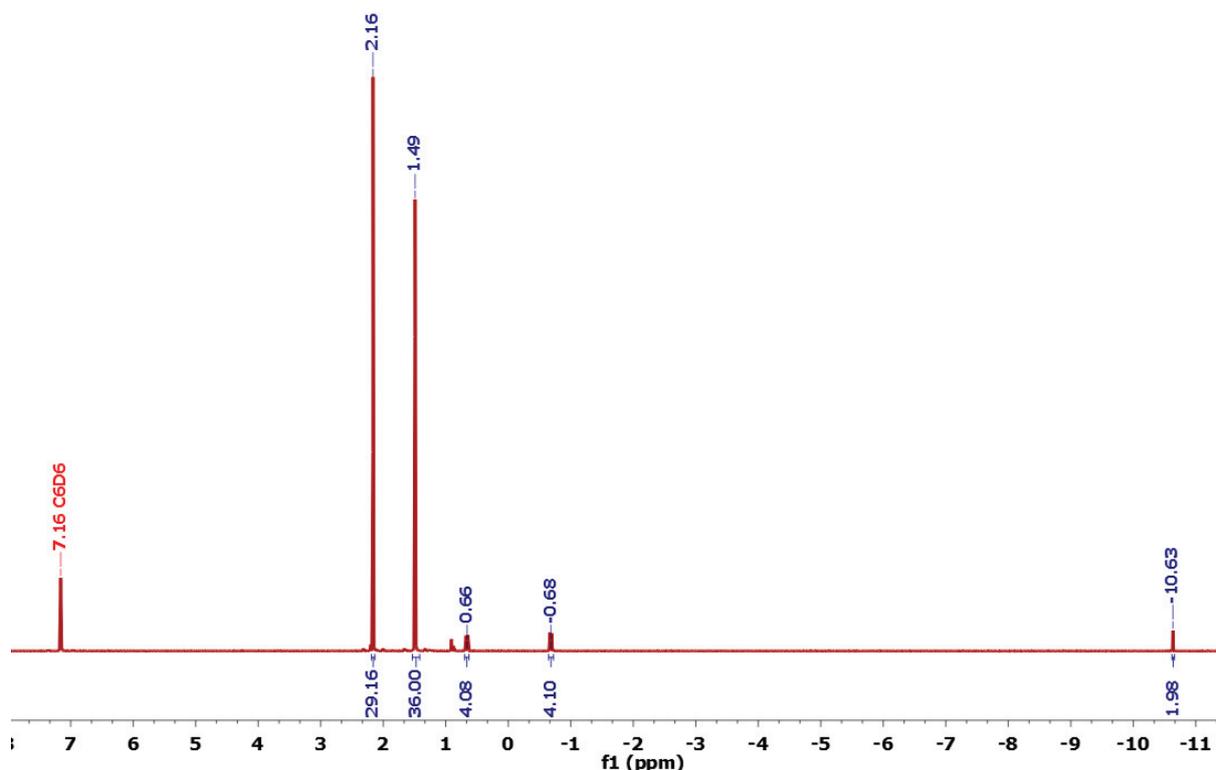


Figure 22 - Spectre RMN ^1H (293 K, 400 MHz, C₆D₆) du complexe polymétallique 4

Ces analyses spectroscopiques ne permettent pas d'apporter de preuves concernant la nucléarité du complexe **4**. La structure à l'état solide obtenue par diffraction de rayons X, représentée dans la **Figure 23**, montre que le complexe **4** se présente sous la forme d'un assemblage tétranucléaire de type Ta₂Ir₂ plan, avec un centre de symétrie localisé au centre du métallacycle. Ce dernier présente une géométrie en forme de losange avec un angle de torsion de 0° et des angles Ta1-Ir1-Ta1# et Ir1-Ta1-Ir1# de 76.07(1)° et 103.93(1)° respectivement. Les longueurs de liaison Ta-Ir sont de 2.4443(3) Å et 2.4575(4) Å ce qui correspond à des FSR de 0.94.

Cette valeur inférieure de 0.06 par rapport à l'unité dénote une forte interaction entre les deux métaux et un ordre de liaison multiple comme observé pour les complexes **1** et **3**. Les distances Ta1-Ta1# et Ir1-Ir1# sont respectivement de 3.0202(5) et 3.8609(4) Å, valeurs largement supérieures à la somme des rayons métalliques, signifiant ainsi l'absence d'interaction directe entre métaux de même nature. La présence d'hydrures terminaux, suggérée par spectroscopie infrarouge, est confirmée : ces derniers ont pu être localisés dans la carte de différence Fourier et pointent légèrement vers le centre du cycle métallique (angle H1-Ir1-Ir1# = 75.63(2)°). Ces hydrures terminaux forcent les ligands Cp* à être inclinés d'un angle de 136.7(1)° vis-à-vis de la liaison Ta-Ir. L'iridium adopte donc, encore une fois, une géométrie *tabouret de piano*. Le tantale adopte, quant à lui, une géométrie pseudo-tétraédrique avec des angles proches de 109.5° (angle C_{Np}-Ta-C_{Np} de 110.0(1)° ; angles Ir-Ta-C_{Np} de 106.9(1)° à 115.3(3)°). Les longueurs de liaisons Ta-C_{Np}, en moyenne de 2.15(2) Å, correspondent aux valeurs attendues pour des groupements néopentyles et confirment également l'absence d'alkylidènes.^{32,266}

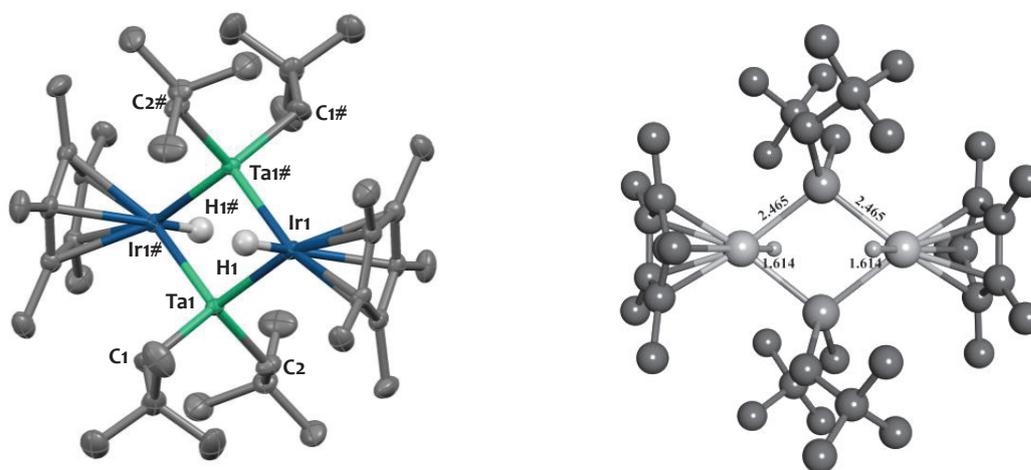


Figure 23 - Gauche: structure moléculaire du complexe 4 à l'état solide obtenue par DRX. Les ellipsoïdes sont représentés avec une probabilité de 50%. Les atomes d'hydrogènes (à l'exception des hydrures) ont été omis pour plus de clarté. Sélection de longueurs de liaisons (Å) et d'angles (deg) : Ta1-Ir1 2.4443(3), Ta1-Ir1# 2.4575(4), Ta1...Ta1# 3.0202(5), Ir1...Ir1# 3.8609(4), Ta1-C1 2.140(7), Ta1-C2 2.164(7), Ir1-Cp*_{centroïde} 2.021, Ta1-Ir1-Ta1# 76.07(1), Ir1-Ta1-Ir1# 103.93(1), Ta1-Ir1-Cp*_{centroïde} 136.69(1). Droite : structure moléculaire de 4 optimisée par calculs DFT. Les atomes d'hydrogène des ligands Cp* et Np ont été omis pour plus de clarté. Les longueurs des liaisons Ta-Ir et Ir-H sont données en Å.

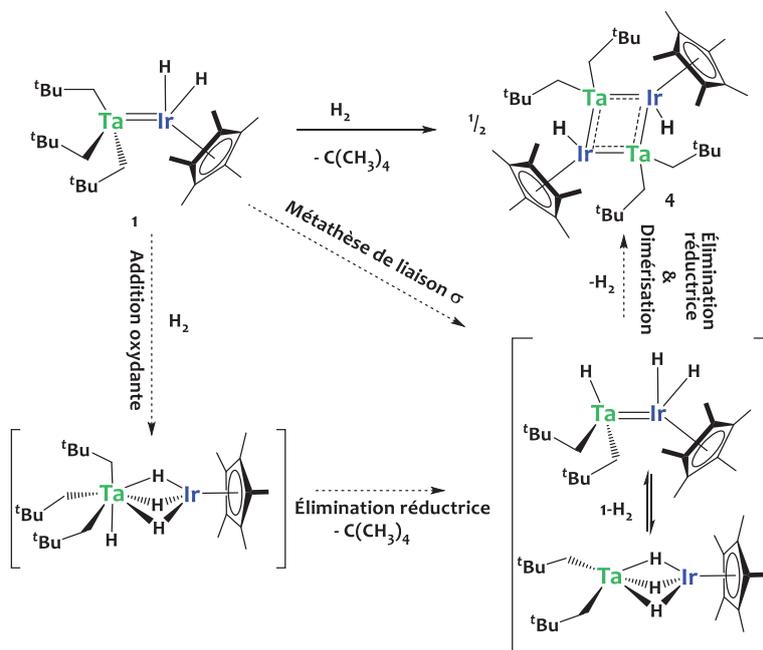
En collaboration avec le Laboratoire de Chimie des Processus Biologiques du Collège de France, des calculs DFT ont été effectués afin de valider la structure observée pour le complexe

4. Comme observé sur la **Figure 23**, la structure optimisée de **4** est en parfaite adéquation avec la structure à l'état solide obtenue expérimentalement. Les deux distances Ta-Ir sont égales à 2.465 Å, soit un écart maximum de 0.02 Å avec les longueurs expérimentales. L'orientation du Cp* est identique à celle du complexe **4** avec un angle Ta–Ir–Cp*_{centroïde} de 137.3(1)°. La longueur de liaison Ir-H calculée est de 1.614 Å avec une fréquence de vibration associée de 2180 cm⁻¹. L'écart de 90 cm⁻¹ entre cette valeur calculée et la valeur expérimentale est classique dans ce type de calculs en l'absence de corrections, et les deux valeurs sont donc en accord. Cet écart est par ailleurs le même que pour le complexe **1**. Ces analyses confirment la structure du complexe **4** sous forme de complexe tétranucléaire avec deux monohydrures d'iridium.

Cependant, à première vue, il pourrait paraître étrange de constater que la réaction d'hydrogénation du complexe hétérobimétallique **1** conduise au complexe **4**, qui contient moins d'hydrures que le complexe initial. En effet, le complexe **4** peut être vu comme le produit d'élimination réductrice d'une molécule de néopentane, sans que H₂ n'intervienne dans le bilan réactionnel. Suzuki et son équipe ont reporté en 2012 une réaction similaire : le complexe $[(Cp^*Ta(CH_2SiMe_3)_2)(Cp^*IrH_2)]$ réagit avec le dihydrogène à température ambiante pour former un complexe tétranucléaire $[(Cp^*TaH)_2(Cp^*IrH)_2]$.⁷⁸ Le mécanisme proposé pour expliquer cette transformation est une succession d'additions oxydantes de H₂ et d'éliminations réductrices.⁷⁸

En suivant un raisonnement analogue, deux principaux mécanismes sont envisageables (**Schéma 49**). Le premier consiste à effectuer l'addition oxydante de H₂ sur le complexe **1** pour conduire à un intermédiaire comportant 3 hydrures pontants et un hydrure de tantale terminal. L'étape suivante étant la réaction d'élimination réductrice d'un néopentane pour former un intermédiaire tris-hydrure **1-H₂**. Ce même intermédiaire **1-H₂** peut se former directement *via* une réaction de métathèse de liaison sigma au niveau de la liaison Ta-Np, réaction classiquement observée lorsqu'un alkyle de tantale est exposé à H₂. S'en suit une élimination réductrice de H₂ dans un processus bi-moléculaire conduisant à la dimérisation de cet intermédiaire pour former le complexe **4**. La discrimination d'un des deux mécanismes au regard des degrés d'oxydation mis en jeu, notamment lors de l'addition oxydante de H₂, est hasardeuse en raison de la nature même de l'interaction métal-métal.

Schéma 49 - Mécanismes proposés pour expliquer la formation du complexe 4.



Le complexe tétranucléaire **4** est thermiquement stable sous H₂, puisqu'aucune réaction de méta-thèse de liaison sigma des ligands néopentyles restants n'est observée jusqu'au moins 110°C sous 800 mBar de H₂ pendant 24 heures. De manière similaire, le complexe trimétallique **3** n'a montré aucune réactivité vis-à-vis de H₂ au bout de 24 heures à 110°C.

La réactivité du complexe **2** avec H₂ n'a pas permis l'isolation et la caractérisation de produits. Le suivi RMN ¹H dans le C₆D₆ et le THF-d₈ à 80°C, n'a pas montré de réactivité particulière pendant 48 heures et seul le réactif de départ **2** est observé. Un chauffage de la réaction à 110°C dans le toluène pendant 24 heures conduit à un mélange de produits non-identifiables, probablement lié à la décomposition du complexe de départ.

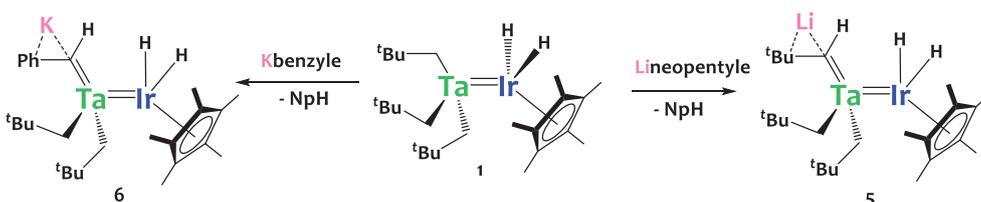
II.3.3 Réaction avec des bases fortes

Dans l'introduction de ce chapitre, nous avons présenté les observations faites par Bergman, Rheingold et Suzuki qui reportent la déprotonation d'hydrures d'iridium Ir-H lors de réactions avec des bases fortes de type alkyle de lithium ou d'aluminium.^{46,275,276} Nous avons également étudié dans ce chapitre la réactivité de Cp*IrH₄ vis-à-vis d'alkyles de tantale et d'hafnium. Afin de déterminer si les hydrures, dans les complexes Ta/Ir et Hf/Ir isolés

précédemment, possédaient un caractère acide, nous nous sommes intéressés à leur réactivité vis-à-vis de bases fortes.

La réaction du complexe hétérobimétallique **1** avec un équivalent de néopentyle de lithium (NpLi) ou de benzyle de potassium (BnK) conduit non pas à la déprotonation du groupement Ir-H, contrairement aux exemples susmentionnés, mais à la formation des complexes alkylidènes **5** et **6** représentés sur le **Schéma 50**, *via* une élimination α -H.^{277,278} Le complexe **5** est obtenu par réaction de **1** avec 1 équivalent de NpLi dans le pentane pendant 12 heures à température ambiante. Le produit se présente sous forme de cristaux jaunes obtenus par cristallisation dans le pentane à -40°C. Pour des raisons de solubilité du benzyle de potassium, la réaction de préparation du complexe **6** est conduite dans le THF pendant 4 heures et le produit est cristallisé dans un mélange pentane:THF (10:1).

Schéma 50 - Réaction du complexe hétérobimétallique 1 avec les bases fortes BnK et NpLi.



La structure à l'état solide du complexe **5**, obtenue par diffraction des rayons X, est représentée en **Figure 24**. On observe une interaction intermoléculaire entre deux complexes, due à la présence des cations lithium. Ces derniers sont en interaction avec le carbone alkylidénique et pointent en direction des hydrures de l'iridium d'un complexe adjacent ($\text{Li1-Ir}\# = 2.66(3) \text{ \AA}$, $\text{Ir1-Li}\# = 2.61(3) \text{ \AA}$). Comme expliqué dans les structures précédentes, la présence d'un ordre de liaison multiple entre le tantale et l'iridium est confirmée par un FSR de 0.94. Malgré le fait que les hydrures n'ont pu être localisés dans la carte de différence Fourier par DRX, ils peuvent être observés de manière indirecte en regardant l'angle que forme le centroïde du ligand Cp* vis-à-vis de la liaison Ta-Ir ($\text{Ta1-Ir1-Cp}^*_{\text{centroïde}} \sim 139^\circ$). Leur présence force le ligand Cp* à prendre cette inclinaison conduisant à une géométrie de coordination de type *tabouret de piano* autour de l'iridium, usuelle pour les dérivés de type Cp*Ir. Le tantale adopte, quant à lui, une

configuration pseudo-tétraédrique avec des angles proches de 109.5° (angles $C_{Np}-Ta-C_{Np}$ de $102.7(5)^\circ$ à $113.8(6)^\circ$; angles $Ir-Ta-C_{Np}$ de $106.9(4)^\circ$ à $112.1(3)^\circ$).

Le complexe **6** (**Figure 24**) présente les mêmes caractéristiques générales avec un FSR de 0.93, un angle $Ta1-Ir1-Cp^*_{\text{centroïde}}$ de 144° typique d'une géométrie *tabouret de piano* autour de Ir et une géométrie pseudo-tétraédrique autour du Ta (angles $C_{Np}-Ta-C_{Np}$ de $105.0(1)^\circ$ à $110.7(1)^\circ$; angles $Ir-Ta-C_{Np}$ de $108.7(4)^\circ$ à $113.1(3)^\circ$).

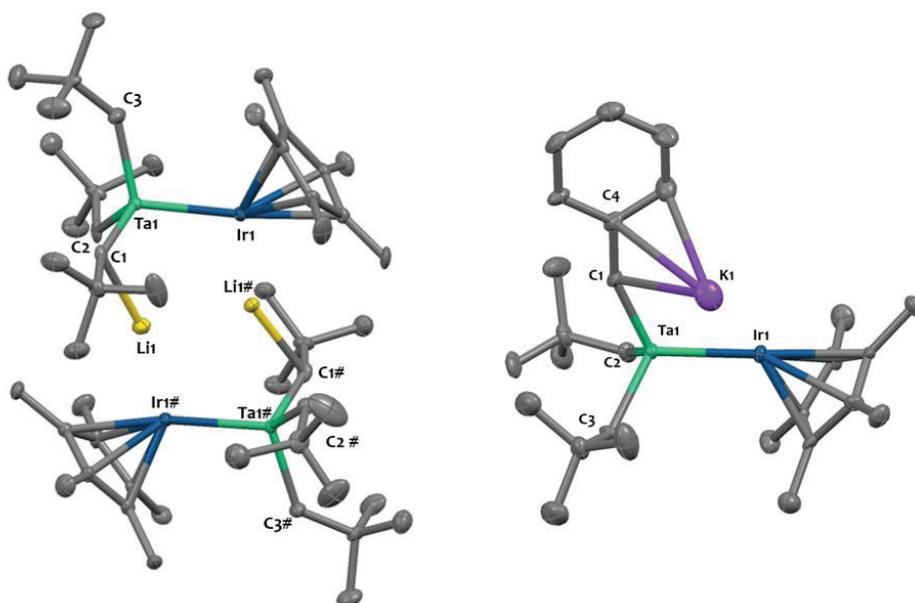


Figure 24 - Structures des complexes 5 (gauche) et 6 (droite) à l'état solide obtenues par DRX. Les ellipsoïdes sont représentés avec une probabilité de 50%. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté. Sélection de longueurs de liaisons (Å) et d'angles (deg) : Complexe 5 : Ta1-Ir1 2.4531(9), Ta1-C1 1.911(2), Ta1-C2 2.220(7), Ta1-C3 2.155(7), Ir1-Cp*_{centroïde} 1.923, Ta1-Ir1-Cp*_{centroïde} 140.92(1), Ta1#-Ir1# 2.4536(9), Ta1#-C1# 1.945(2), Ta1#-C2# 2.177(7), Ta1#-C3# 2.151(7), Ir1#-Cp*_{centroïde} 1.924, Ta1#-Ir1#-Cp*_{centroïde} 137.39(1). Complexe 6 : Ta1-Ir1 2.4111(7), Ta1-C1 1.974(9), Ta1-C2 2.181(1), Ta1-C3 2.201(2), Ir1-Cp*_{centroïde} 1.938, Ta1-Ir1-Cp*_{centroïde} 144.32(1)

Dans ces deux structures, on remarque que les cations Li^+ et K^+ sont en interaction forte avec les carbones carbéniques C1 portés par le tantalum. Les longueurs des liaisons Ta1-C1 pour les complexes **5** et **6** sont respectivement de $1.911(2) \text{ \AA}$ et $1.974(9) \text{ \AA}$, valeurs nettement plus courtes que les celles des liaisons Ta-C2 et Ta-C3 qui sont toutes supérieures à 2.1 \AA . Ainsi les « formal shortness ratios » pour les liaisons Ta-C1 des complexes **5** et **6** sont respectivement de 0.90 et

0.94 traduisant un ordre de liaison multiple entre les deux atomes et conformes aux longueurs de liaisons Ta-alkylidènes.²⁷⁹

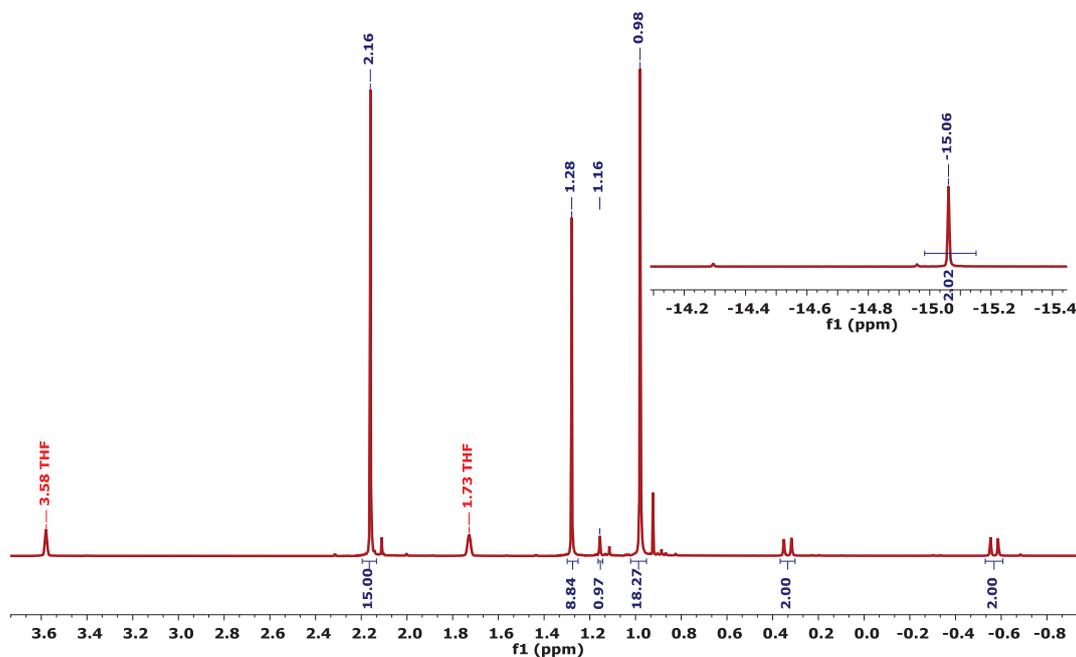


Figure 25 - Spectre RMN ^1H (293 K, 400 MHz, THF- d_8) du complexe polymétallique 5

La présence des groupements alkylidènes est également confirmée par les analyses RMN ^1H et ^{13}C de ces complexes. En effet le spectre RMN ^1H du complexe **5** dans le THF- d_8 , reproduit en **Figure 25**, fait état de 7 résonances à 2.16, 1.28, 1.16, 0.98, 0.34, -0.56, -15.06 ppm intégrant et correspondant respectivement pour 15H (Cp*), 9H (^tBu), 1H (Ta=CH), 18H (^tBu), 2H (TaCH $_2$), 2H (TaCH $_2$) et 2H (IrH). La formation de l'alkylidène de tantale induit une perte de symétrie de la molécule impliquant la présence de deux doublets diastérotopiques correspondant aux fragments Ta-CH $_2$ intégrant chacun pour 2H avec une forte constante de couplage ($^2J_{\text{HH}} = 13.0$ Hz). La résonance observée en RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ à 236.9 ppm traduit la présence d'un carbone sp $_2$ comme observé pour le complexe Ta(CH ^tBu)(CH $_2^t\text{Bu}$) $_3$.²¹⁵

De manière similaire, la structure du complexe **6** a été confirmée par spectroscopie RMN ^1H et ^{13}C . En effet, ce composé présente la même résonance caractéristique à 220.5 ppm en RMN

[Chapitre II]

^{13}C , confirmant la présence d'un groupement alkylidène, comme pour le complexe **5**. La formation de cette liaison d'ordre multiple entre le tantale et le carbone induit la même perte de symétrie de la molécule impliquant la présence de deux doublets diastéréotopiques à 0.42 et -0.29 ppm correspondant aux fragments Ta-CH₂ intégrant chacun pour 2H avec une forte constante de couplage ($^2J_{\text{HH}} = 13.0$ Hz). Les hydrides d'iridium sont observés par RMN ^1H sous forme d'un singulet à -14.61 ppm intégrant pour 2H, confirmant que la réaction de déprotonation ne les affecte pas (**Figure 26**).

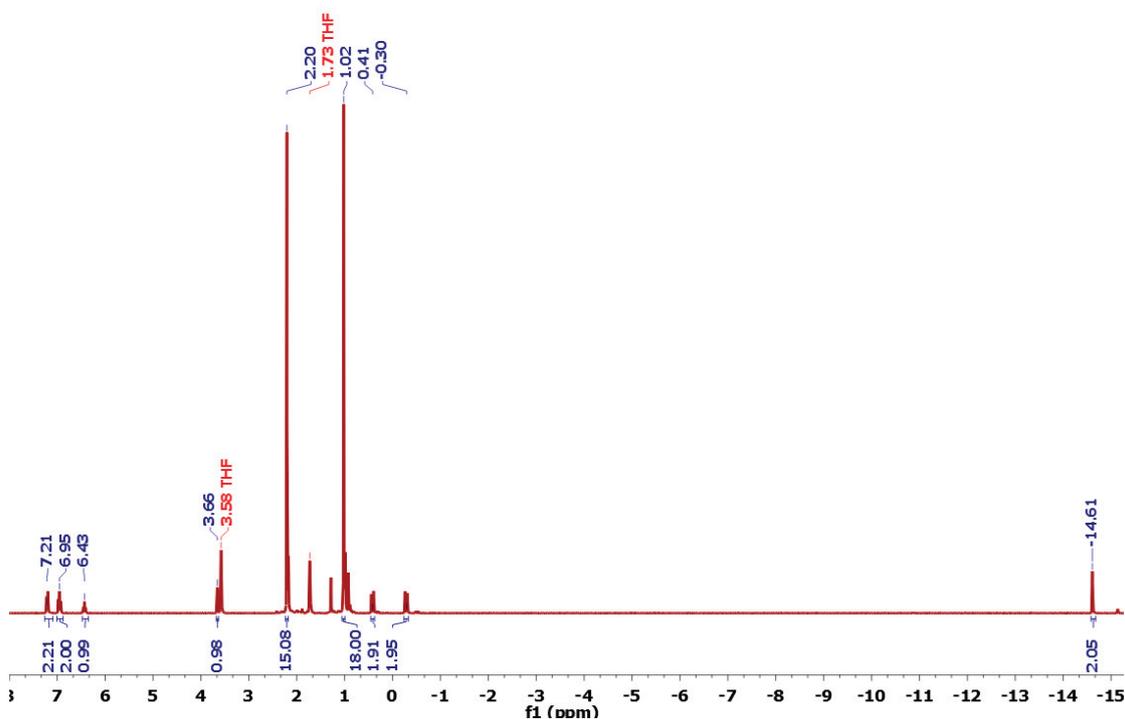
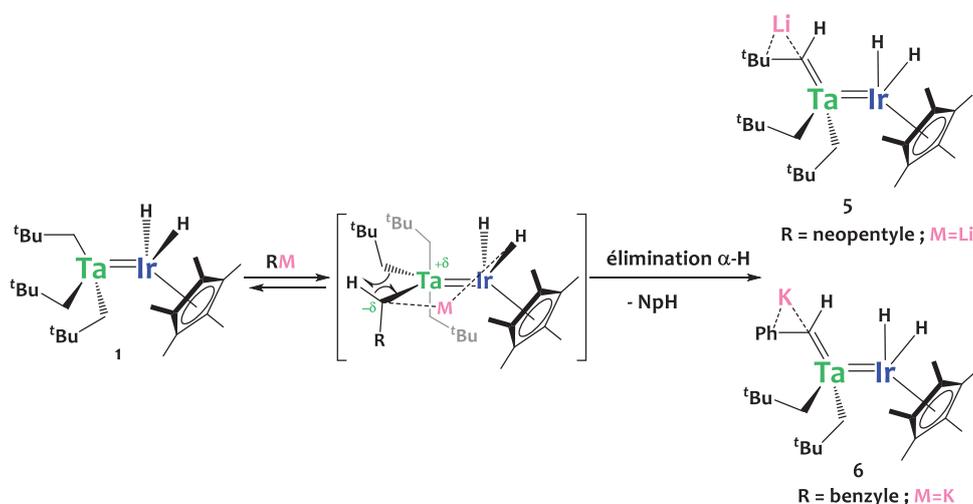


Figure 26 - Spectre RMN ^1H (293 K, 400 MHz, THF-*d*₈) du complexe polymétallique **6**.

Afin d'apporter une compréhension structurale plus poussée de ces édifices, nous nous sommes intéressés à l'environnement du carbone carbénique C1. L'angle Ta-C1-C_β est de 156.6° pour le complexe **6** et de 155.3° pour le complexe **5**. Ces valeurs sont cohérentes avec celles d'angles analogues reportés dans la littérature pour des groupements benzylidènes et néopentylidènes de tantale.²⁷⁹ Cependant, il est intéressant de noter que la valeur de ces angles est largement supérieure à 120°, valeur théorique pour une simple hybridation sp². Une telle distorsion est souvent observée pour ce type de complexes, qui présente en règle générale des

angles entre 150 et 160°, en raison de la présence d'une liaison agostique α -H.²⁷⁸⁻²⁸¹ La présence de cette interaction se traduit généralement par une faible constante de couplage $^1J_{C-H}$ comprise entre 50 et 100 Hz.²⁸¹⁻²⁸³ Dans le cas du complexe **5**, l'analyse RMN du carbone couplée au proton fait état d'une constante de couplage $^1J_{C-H}$ de 88.5 Hz corroborant la présence d'une liaison agostique avec le tantale.

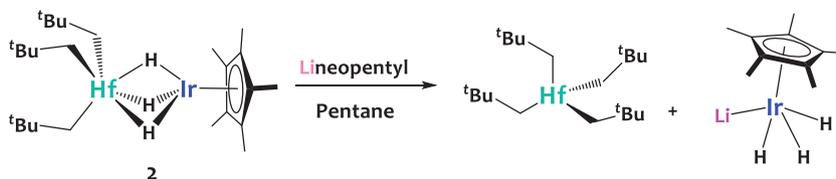
Schéma 51 - Mécanisme proposé pour la réaction de 1 avec des bases fortes.



Un mécanisme possible permettant d'expliquer la réaction des bases fortes NpLi et BnK avec le complexe hétérobimétallique **1** est représenté sur le **Schéma 51**. Dans un premier temps, l'addition nucléophile de l'alkyle de lithium, ou de potassium, sur le tantale conduit à un intermédiaire réactionnel stériquement encombré, avec le tantale adoptant une géométrie pseudo-octaédrique, et une possible interaction du cation Li^+ ou K^+ avec les hydrures, comme observé sur les structures à l'état solide. La présence de ce cation alcalin sur le carbone C1 augmente l'acidité relative du proton C1-H, le rendant plus réactif vis à vis de l'élimination alpha. Par ailleurs, Copéret et son équipe ont démontré que la réaction d'élimination α -H intramoléculaire requiert un complexe bis-alkyle avec une orbitale basse vacante sur le métal orientée dans le plan des liaisons $\text{M}-\text{C}_\alpha$ et $\text{M}-\text{C}_\alpha'$ et que cette réaction est plus favorable pour les ligands néopentyles.²⁸³ Dans le cas présent, ces deux conditions sont réunies et favorisent la réaction d'élimination α -H pour former les complexes alkyldènes **5** et **6**. Cependant, le suivi de ces réactions par spectroscopie RMN n'a pas permis d'identifier cet intermédiaire réactionnel et

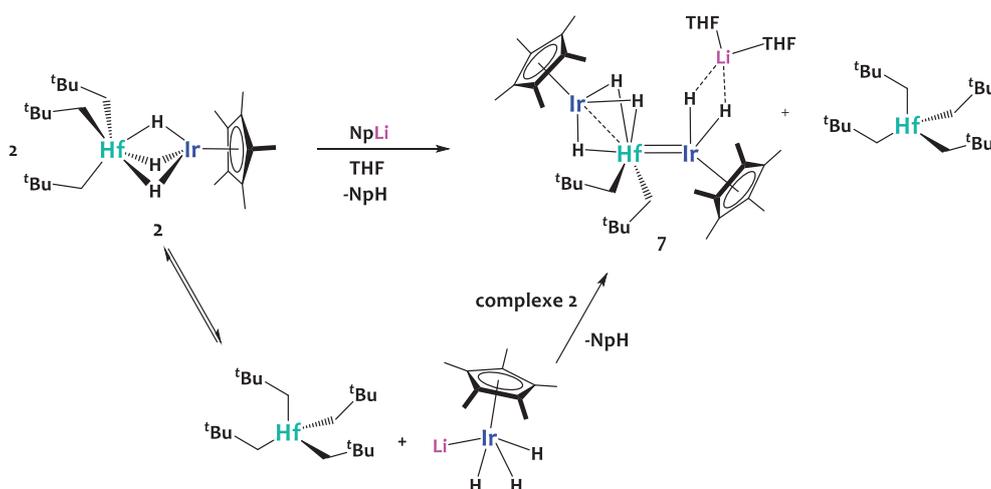
il est possible qu'une élimination α -H directe se produise ou qu'un mécanisme plus complexe impliquant les hydrures d'iridium soit à l'œuvre ici.

Schéma 52 - Réaction du complexe 2 avec NpLi dans le pentane



Le complexe hétérobimétallique $[\text{Hf}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_3(\mu\text{-H})_3\text{IrCp}^*]$ **2** présente, quant à lui, une toute autre réactivité avec le néopentyle de lithium (**Schéma 52**). En effet, la réaction de **2** avec NpLi, dans un rapport stœchiométrique 1:1, à température ambiante, en solution dans le pentane, conduit à la formation d'un précipité jaune pyrophorique. L'analyse RMN ^1H de ce dernier après solubilisation dans le THF fait état de deux résonances à 2.13 et -19.86 ppm intégrant respectivement pour 15H et 3H et correspondant au composé $\text{Cp}^*\text{IrH}_3\text{Li}$ déjà reporté dans la littérature.²⁴⁸ L'analyse du filtrat du brut réactionnel dans le pentane par RMN montre les résonances caractéristiques du complexe HfNp_4 . Cette réactivité supporte l'idée qu'une addition nucléophile de NpLi se produit dans un premier temps, la réaction s'arrêtant à ce stade dans le cas de Hf qui a moins tendance à former des complexes alkylidènes stables que le tantale.

Schéma 53 - Formation du complexe trimétallique 7 par réaction de NpLi avec 2 dans le THF.



Pour éviter la précipitation de $\text{Cp}^*\text{IrH}_3\text{Li}$, pouvant déplacer l'équilibre de la réaction dans le pentane, la même réaction est répétée dans le THF (**Schéma 53**). Après addition d'un équivalent de NpLi à une solution incolore de **2** dans le THF, la solution tourne immédiatement au jaune. Les espèces volatiles sont retirées sous vide dynamique et le produit brut est cristallisé à froid dans le pentane. L'analyse RMN ^1H des cristaux jaunes obtenus (25% de rendement molaire) montre 6 résonances à 2.14, 1.01, 0.11, -0.45, -12.61 et -15.81 ppm intégrant respectivement pour 30H (Cp^*), 18H (^tBu), 2 (Ta-CH_2), 2 (Ta-CH_2), 3 (IrH_3), 2 (IrH_2) (**Figure 27**). Le spectre RMN ^{13}C montre les résonances caractéristiques des carbones des ligands à 99.95 (Ta-CH_2), 90.46 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 36.63 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 35.56 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.79 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 11.65 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$) ppm. L'analyse RMN ^1H du filtrat souligne la présence de HfNp_4 comme co-produit.

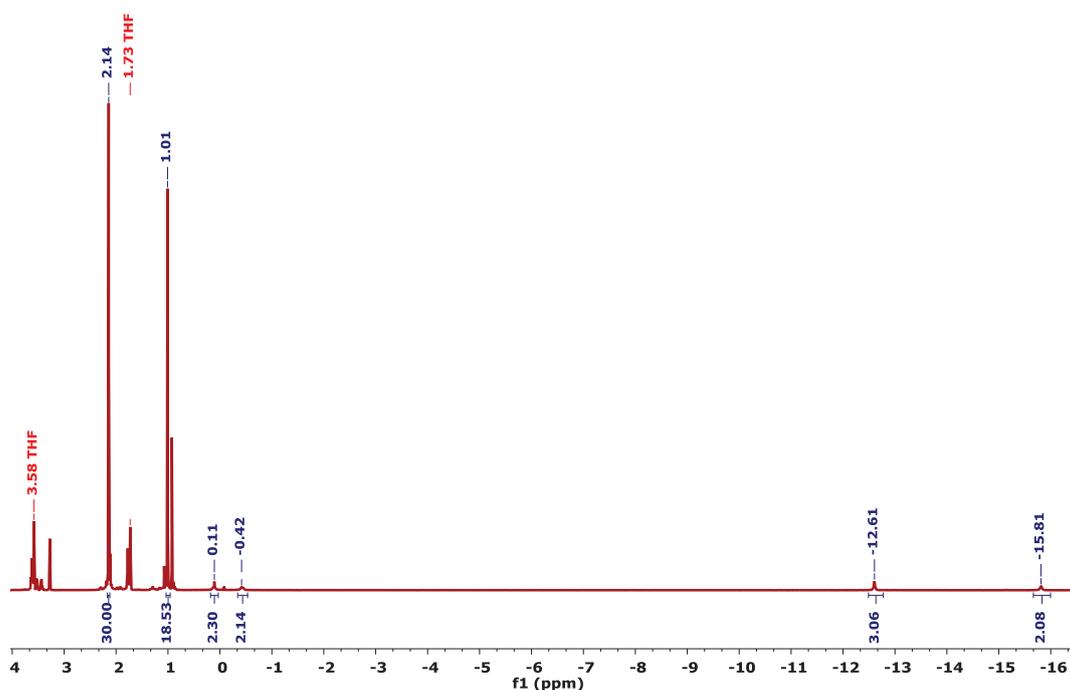


Figure 27 - Spectre RMN ^1H (293 K, 400 MHz, THF-d_8) du complexe polymétallique **7**.

Il est intéressant de noter que, dans ce cas, l'interaction du lithium avec les hydrures d'iridium limite fortement leur mobilité les rendant ainsi distincts pendant le temps d'acquisition de la RMN à température ambiante. La formation du complexe trimétallique **7** résulte probablement de la rupture du complexe hétérobimétallique **2** pour former HfNp_4 et $\text{Cp}^*\text{IrH}_3\text{Li}$,

comme observé dans le pentane. L'utilisation du THF permet la solubilisation de ce dernier qui réagit avec le complexe **2** résiduel *via* une réaction de protonolyse pour former le complexe trimétallique **7** qui s'accompagne de l'élimination d'un équivalent de néopentane (**Schéma 53**).

La confirmation de la structure du complexe **7** est apportée par l'analyse de la structure à l'état solide obtenue par diffraction des rayons X (**Figure 28**). La structure présente la même asymétrie observée pour le complexe trimétallique **3**, avec des longueurs de liaisons Hf-Ir1 (2.52218(6) Å) et Hf-Ir2 (2.7741(7) Å) sensiblement différentes traduisant une forte interaction hafnium-iridium, d'ordre multiple pour Hf-Ir1 (FSR = 0.93) et une interaction plus faible pour Hf-Ir2 (FSR = 1.03). Ces modes de liaisons sont corroborés par les angles de 150.2(1)° et 175.2(1)° entre les centroïdes des ligands Cp* et les liaisons Hf-Ir correspondantes. De plus, la structure de **7** à l'état solide suggère l'interaction du lithium avec les hydrures terminaux (Li1-Ir1 = 2.72(2) Å ; Li1-Ir2 = 3.12(3) Å).

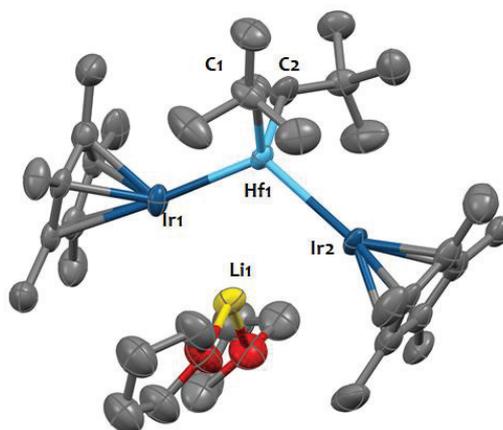


Figure 28 - Structure moléculaire du complexe **7** à l'état solide obtenue par DRX. Les ellipsoïdes sont représentés avec une probabilité de 50%. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté. Sélection de longueurs de liaisons (Å) et d'angles (deg) : Hf1-Ir1 2.52218(6), Hf1-Ir2 2.7741(7), Hf1-C1 2.24(1), Hf1-C2 2.25(1), Hf1-Ir1-Cp*_{centroïde} 150.2(1), Hf1-Ir2-Cp*_{centroïde} 175.2(1)

II.4 Conclusion et remarques

En résumé, le travail présenté dans ce chapitre valide la méthodologie de synthèse proposée pour accéder à de nouveaux édifices hétérobimétalliques moléculaires, *via* la réaction d'élimination d'alcanes entre un dérivé métal-alkyle précoce et un dérivé métal-hydruire tardif. Deux principaux complexes ont été isolés avec de très bons rendements de réaction :

[Chapitre II]

[{Ta(CH₂^tBu)₃}{IrH₂(Cp*)}] **1** et [Hf(CH₂^tBu)₃(μ-H)₃IrCp*] **2**. La caractérisation de ces complexes par un arsenal de techniques a permis notamment de mettre en évidence la présence d'hydrures pontants ou terminaux. Ces études ont également montré qu'une sur-réactivité des espèces hétérobimétalliques formées était possible : ce point est illustré par la formation du complexe trimétallique **3** lorsque la stœchiométrie de la réaction n'est pas bien contrôlée.

La réactivité avec H₂ de ces édifices a été étudiée afin d'apporter une meilleure compréhension de leur potentiel réactionnel. Le premier constat de cette étude est la grande différence réactionnelle entre ces deux composés, liée bien sûr à la nature différente des métaux, mais également à l'interaction métal-métal. Le complexe **1** réagit en présence de dihydrogène, par l'hydrogénolyse partielle d'un ligand néopentyle du complexe, conduisant, après dimérisation, au complexe tétranucléaire [{(CH₂^tBu)₂Ta}₂(Cp*IrH)₂] **4**. À l'inverse, le complexe **2** réagit plus difficilement avec H₂ et des produits de décomposition sont observés à plus haute température.

L'acidité relative des hydrures d'iridium a été étudiée par réaction de ces complexes hétérobimétalliques avec des bases fortes telles que le néopentyle de lithium ou le benzyle de potassium. Ici encore, la réactivité des complexes **1** et **2** est différente. Dans le cas du complexe **1**, la réaction conduit à la formation de complexes alkylidènes (**5** et **6**) avec une réaction localisée sur le tantale sans altérer les hydrures localisés sur l'iridium. Dans le cas du complexe **2**, en présence d'une base forte telle que NpLi, la réaction conduit, soit à la rupture de l'assemblage bimétallique, soit à la formation, *via* un processus intermoléculaire, du complexe trimétallique [Hf(CH₂^tBu)₂]{Ir₂H₅(Cp*)₂}Li] **7**.

Ce travail ouvre la voie à la préparation de complexes hétérobimétalliques supportés. Cependant, afin d'anticiper la réaction de ces précurseurs avec le support solide et également afin d'apporter une meilleure compréhension des espèces de surface, une étude approfondie basée sur la recherche de modèles moléculaires des espèces greffées sur silice est nécessaire et fait l'objet du chapitre suivant.

[Chapitre II]

II.5 Partie expérimentale

General considerations.

Unless otherwise noted, all reactions were performed either using standard Schlenk line techniques or in an MBraun inert atmosphere glovebox under an atmosphere of purified argon (<1 ppm O₂/H₂O). Glassware and cannulae were stored in an oven at ~100 °C for at least 12 h prior to use. Toluene, *n*-pentane and THF were purified by passage through a column of activated alumina, dried over Na/benzophenone, vacuum-transferred to a storage flask and freeze-pump-thaw degassed prior to use. Deuterated solvents (THF-*d*₈, toluene-*d*₈ and C₆D₆), were dried over Na/benzophenone vacuum-transferred to a storage flask and freeze-pump-thaw degassed prior to use. Cp*IrH₄²⁴⁸, Ta(CH^tBu)(CH₂^tBu)₃²⁸⁴ and benzyl potassium²⁸⁵ were prepared using literature procedures. All other reagents were acquired from commercial sources and used as received. H₂ gas was dried and deoxygenated over freshly regenerated R311G BASF catalyst/molecular sieves (4Å) prior to use.

NMR Spectroscopy.

Solution NMR spectra were recorded on Bruker AV-300, AVQ-400 and AV-500 spectrometers. Chemical shifts were measured relative to residual solvent peaks, which were assigned relative to an external TMS standard set at 0.00 ppm. ¹H and ¹³C NMR assignments were confirmed by ¹H-¹H COSY and ¹H-¹³C HSQC and HMBC experiments. The spin-lattice relaxation time (T₁) measurements were recorded on a temperature range from -45°C to 25°C. These values were measured using the 180°-τ-90° method (inversion-recovery). For each temperature 14 values of τ were tried, from 1 ms to 4s. The solid-state NMR spectra were obtained on a Bruker 500 MHz wide-bore spectrometer using a double resonance 4-mm MAS probe. The samples were introduced under argon in a zirconia rotor, which was then tightly closed.

IR Spectroscopy

Samples for IR spectroscopy were prepared in a glovebox, diluted in KBr and sealed under argon in a DRIFT cell equipped with KBr windows and analyzed on a Nicolet 670 FT-IR spectrometer.

[Chapitre II]

Elemental analyses

Analyses were performed under inert atmosphere either at the School of Human Sciences, Science Center, London Metropolitan University or at Mikroanalytisches Labor Pascher, Germany.

X-ray crystallography

X-ray structural determinations were performed at the centre de diffractométrie Henri Longchambon, Université de Lyon. A suitable crystal coated in Parabar oil was selected and mounted on a Gemini kappa-geometry diffractometer (Rigaku Oxford Diffraction) equipped with an Atlas CCD detector and using Mo radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Intensities were collected at 150 K by means of the CrysAlisPro software. Reflection indexing, unit-cell parameters refinement, Lorentz-polarization correction, peak integration and background determination were carried out with the CrysAlisPro software. An analytical absorption correction was applied using the modeled faces of the crystal.²⁸⁶ The resulting set of hkl was used for structure solution and refinement. The structures were solved by direct methods with SIR97²⁸⁷ and the least-square refinement on F^2 was achieved with the CRYSTALS software.²⁸⁸ All non-hydrogen atoms were refined anisotropically. The hydrogen atoms were all located in a difference map, but those attached to carbon atoms were repositioned geometrically. The H atoms were initially refined with soft restraints on the bond lengths and angles to regularize their geometry (C---H in the range 0.93--0.98 Å, O---H = 0.82 Å) and Uiso(H) (in the range 1.2-1.5 times Ueq of the parent atom), after which the positions were refined with riding constraints.

Computational Details.

Complexes **1** and **4** were optimized at the PBE0²⁸⁹/def2-TZVP²⁹⁰ level of density functional theory (DFT) using the Gaussian 09 software package.²⁹¹ Quasi-relativistic Stuttgart-Dresden pseudopotentials were used for Ta and Ir.²⁹² Additional benchmarking was performed with the following functionals: BP86, B3LYP, PBE, TPSS, TPSSh, M11 and M11L as well as basis sets cc-pVTZ and def2-TZVPP, along with LANL2DZ pseudopotentials on Ta and Ir. Solvent effects of benzene were taken into account using the SMD implicit-solvation model.²⁹³ Frequency calculations on optimized geometries ensured that structures were minima (zero imaginary frequency) on the potential energy surface.

Complete active space self-consistent field (CASSCF)²⁹⁴ method was used to analyze the nature of the metal–metal bond employing the MOLCAS 8.1 package²⁹⁵ at the DFT/PBE0/def2-TZVP optimized geometry of complex **1**. Relativistic all electron ANO-RCC basis sets of triple-zeta quality (VTZP) were used for all atoms with the following contractions: 8s7p5d3f2g1h for Ta and Ir, 4s3p2d1f for C and 3s2p1d for H.^{296,297} Scalar relativistic effects were included using the Douglas-Kroll-Hess Hamiltonian.²⁹⁸ The complete active space contains ten electrons in ten active orbitals (10/10), comprising the σ and π Ta-Ir bonding orbitals and the corresponding antibonding orbitals, as well as the σ Ir-H bonding and antibonding orbitals. The computational costs arising from the two-electron integrals were drastically reduced by employing the Cholesky decomposition (CD) technique^{299–301} combined with the Local Exchange (LK) screening.³⁰²

[{Ta(CH₂^tBu)₃}{IrH₂(Cp*)}] **1**

A colorless pentane solution (30 mL) of Cp*IrH₄ (300 mg, 0.91 mmol, 1 eq.) was added dropwise (1 gtt/sec) to a dark-brown pentane solution (30 mL) of Ta(CH^tBu)(CH₂^tBu)₃ (420 mg, 0.91 mmol, 1 eq.). The reaction mixture turned red and was stirred at room temperature for 2h. Volatiles were removed under vacuum affording pure **1** as an orange powder (650 mg, 0.90 mmol, 99%). Single crystals of **1** suitable for X-ray diffraction were grown upon sublimation under 10⁻⁵ mbar vacuum. ¹H NMR (400 MHz, 293K, toluene-*d*₈) δ = 2.16 (s, 15H, Cp*), 1.28 (s, 27H, ^tBu), 0.18 (s, 6H, Ta-CH₂), -12.03 (s, 2H, Ir-H). ¹H NMR (300 MHz, 293K, C₆D₆) δ = 2.18 (s, 15H, Cp*), 1.32 (s, 27H, ^tBu), 0.23 (s, 6H, Ta-CH₂), -11.97 (s, 2H, Ir-H), ¹H NMR (300 MHz, 293K, THF-*d*₈) δ = 2.20 (s, 15H, Cp*), 1.18 (s, 27H, ^tBu), 0.10 (s, 6H, Ta-CH₂), -12.34 (s, 2H, Ir-H); ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, 293K, C₆D₆) δ = 122.16 (Ta-CH₂), 94.15 (C₅Me₅), 35.02 (C(CH₃)₃), 34.37 (C(CH₃)₃), 10.50 (C₅Me₅). DRIFT (293K, cm⁻¹) ν = 2950 (s, ν_{C-H}), 2898 (s, ν_{C-H}), 2859 (s, ν_{C-H}), 2751 (s, ν_{C-H}), 2056 (s, ν_{Ir-H}), 1457 (s), 1390 (s), 1380 (s), 1361 (s), 1255 (s), 1229 (m), 1069 (m), 1031 (s), 1004 (s), 980 (s), 932 (s), 915 (m), 768 (s), 779 (s), 757 (s), 614 (s). Elemental analysis calcd (%) for C₂₅H₅₀IrTa: C 41.48, H 6.96; found: C 41.66, H 7.00.

[Hf(CH₂^tBu)₃(μ -H)₃IrCp*] **2**

A colorless pentane solution (10mL) of Cp*IrH₄ (423.4 mg, 1.28 mmol, 1eq) was added dropwise to a colorless pentane solution (10 mL) of Hf(CH₂^tBu)₄ (591.3 mg, 1.28 mmol, 1eq). The

[Chapitre II]

reaction mixture was stirred at room temperature for 2 hours and remains colorless. Volatiles were removed under vacuum affording a white powder. The crude product was dissolved in the minimum amount of pentane and stored at -40°C overnight to yield colorless crystals of $[\text{Hf}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_3(\mu\text{-H})_3\text{IrCp}^*] \mathbf{2}$ (859 mg, 1.19 mmol, 93%). Single crystals suitable for X-ray diffraction were obtained similarly. ^1H NMR (400 MHz, 293K, C_6D_6) δ 1.93 (s, 15H, Cp*), 1.33 (s, 27H, ^tBu), 0.79 (s, 6H, Ta- CH_2), -11.10 (s, 2H, Ir-H). ^1H NMR (400 MHz, 293K, Tol-d8) 1.99 (s, 15H, Cp*), 1.33 (s, 27H, ^tBu), 0.77 (s, 6H, Ta- CH_2), -11.10 (s, 2H, Ir-H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, 293K, C_6D_6) δ = 109.98 (Hf- CH_2), 92.00 (C_5Me_5), 36.12 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 35.92 (C^tBu), 10.69 ($\text{Cp}(\text{CH}_3)_5$). DRIFT (293K, cm^{-1}) ν = 2953.3 (s, $\nu_{\text{C-H}}$), 2858.7 (s, $\nu_{\text{C-H}}$), 2767.4 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 2689.1 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 1981.5 (s, $\nu_{\text{Ir-H}}$), 1463.0 (m), 1378.3 (m), 1355.4 (m), 1225.0 (m), 745.7 (m).

$[\{\text{Ta}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_2\}\{\text{Ir}_2\text{H}_5(\text{Cp}^*)_2\}] \mathbf{3}$

a) From $[\text{Ta}(\text{CH}^t\text{Bu})(\text{CH}_2^t\text{Bu})_3]$, . A colorless pentane solution (10 mL) of Cp^*IrH_4 (171 mg, 0.52 mmol, 2 eq.) was added dropwise to a dark-brown pentane solution (10 mL) of $\text{Ta}(\text{CH}^t\text{Bu})(\text{CH}_2^t\text{Bu})_3$ (120 mg, 0.26 mmol, 1 eq.). The reaction mixture turned dark orange and was stirred at room temperature for 24h. The volatiles were removed *in vacuo* to yield a red/orange solid (253 mg). The crude product was dissolved in the minimum amount of pentane and stored at -40°C overnight to yield orange needles crystals of $\mathbf{3}$ (223 mg, 0.23 mmol, 88%). Single crystals suitable for X-ray diffraction were obtained similarly.

b) From $[\{\text{Ta}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_3\}\{\text{IrH}_2(\text{Cp}^*)\}]$, $\mathbf{1}$. A colorless pentane solution (8 mL) of Cp^*IrH_4 (23 mg, 0.07 mmol, 1 eq.) was added dropwise to an orange pentane solution (8 mL) of $\mathbf{1}$ (50 mg, 0.07 mmol, 1 eq.). The reaction mixture turned dark orange and was stirred at room temperature for 24h. The volatiles were removed *in vacuo* to yield a red/orange solid. The crude product was dissolved in the minimum amount of pentane and stored at -40°C overnight to yield orange needles crystals of $\mathbf{3}$ (60 mg, 0.06 mmol, 87%). ^1H NMR (400 MHz, 293K, C_6D_6) δ 2.11 (s, 30H, Cp*), 1.33 (s, 18H, ^tBu), 0.62 (s, 4H, Ta- CH_2), -10.52 (s, 5H, Ir-H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, 293K, C_6D_6) δ = 107.9 (Ta- CH_2), 93.3 (C_5Me_5), 35.6 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 11.0 (C_5Me_5). DRIFT (293K, cm^{-1}) ν = 2949 (s, $\nu_{\text{C-H}}$), 2898 (s, $\nu_{\text{C-H}}$), 2854 (s, $\nu_{\text{C-H}}$), 2734 (m, $\nu_{\text{C-H}}$), 2084 (s, $\nu_{\text{Ir-H}}$), 2043 (s, $\nu_{\text{Ir-H}}$), 2018 (s, $\nu_{\text{Ir-H}}$), 1996 (s, $\nu_{\text{Ir-H}}$).

[Chapitre II]

H), 1967 (s, $\nu_{\text{Ir-H}}$), 1457 (s), 1380 (s), 1353 (s), 1220 (s), 1073 (m), 1069 (m), 1027 (s). Elemental analysis calcd (%) for $\text{C}_{30}\text{H}_{57}\text{Ir}_2\text{Ta}$: C 36.65, H 5.84; found: C 36.67, H 5.87.

$\{[(\text{CH}_2^t\text{Bu})_2\text{Ta}]_2(\text{Cp}^*\text{IrH})_2\}$ **4**

Complex **1** (150 mg, 0.21 mmol, 1 eq.) was introduced in a 150 mL Schlenk flask and 6 mL of toluene were added at room temperature leading to a bright red solution. The solution was frozen in liquid nitrogen and vacuum was applied to the flask (10^{-5} mBar). A H_2 atmosphere (750 mBar, 22 eq.) was then introduced at room temperature. The mixture was then heated at 80°C for 18 hours. The color turned from red to dark brown. The volatiles were removed under vacuum affording a dark yellow powder. Recrystallization from a pentane/toluene (3/1) saturated solution at -40°C yielded **4** as yellow crystals (45 mg, 0.04 mmol, 35%). Single crystals suitable for X-ray diffraction were grown similarly. ^1H NMR (400 MHz, 293K, C_6D_6) δ = 2.16 (s, 30H, Cp*), 1.49 (s, 36H, ^tBu), 0.66 (d, $^2J_{\text{HH}}=13\text{Hz}$, 4H, Ta- CH_2), -0.68 (d, $^2J_{\text{HH}}=13\text{Hz}$, 4H, Ta- CH_2), -10.63 (s, 2H, Ir-H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, 293K, C_6D_6) δ = 123.22 (Ta- CH_2), 97.38 (C_5Me_5), 35.89 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.88 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 10.51 (C_5Me_5). DRIFT (293K, cm^{-1}) 2948 (s, $\nu_{\text{C-H}}$), 2901 (s, $\nu_{\text{C-H}}$), 2858 (s, $\nu_{\text{C-H}}$), 2747 (m, $\nu_{\text{C-H}}$), 2689 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 2090 (s, $\nu_{\text{Ir-H}}$), 1460 (s), 1381 (s), 1357 (4), 1233 (s), 1079 (w), 1028 (m), 982.7 (w), 936 (m), 754 (m). Elemental analysis calcd (%) for $\text{C}_{40}\text{H}_{76}\text{Ir}_2\text{Ta}_2$: C 36.86, H 5.88; found: C 37.21, H 5.85.

$\{[\text{Ta}(\text{CH}^t\text{Bu})(\text{CH}_2^t\text{Bu})_2]\{\text{IrH}_2(\text{Cp}^*)\}\text{Li}\}$ **5**

A colorless pentane solution (6mL) of neopentyl lithium NpLi (23.6 mg, 0.30 mmol, 1eq) was added dropwise to an intense red solution of complex $\{[\text{Ta}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_3]\{\text{IrH}_2(\text{Cp}^*)\}\}$ **1** (218.2 mg, 0.30 mmol, 1eq) under vigorous stirring at room temperature. After 5 minutes, yellow precipitate was observed. The reaction mixture was stirred 1 hour at room temperature. The yellow solid was removed by filtration on a glass microfiber filter, and yellow filtrate was concentrated and stored 3 days at -40°C to yield compound $\{[\text{Ta}(\text{CH}^t\text{Bu})(\text{CH}_2^t\text{Bu})_2]\{\text{IrH}_2(\text{Cp}^*)\}\text{Li}\}$ **5** (138mg, 0.19 mmol, 63%) as yellow crystals. ^1H NMR (400 MHz, 293K, C_6D_6) δ = 2.16 (s, 15H, Cp*), 1.28 (s, 9H, ^tBu), 1.16 (s, 18H, ^tBu), 0.98 (s, 1H, Ta= $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{H}$), 0.34 (d, $^2J_{\text{HH}}=13\text{Hz}$, 2H, Ta- CH_2), -0.56 (d, $^2J_{\text{HH}}=13\text{Hz}$, 2H, Ta- CH_2), -15.06 (s, 2H, Ir-H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, C_6D_6) δ 239.72 (Ta= $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{H}$), 98.71 (Ta- $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{H}$), 93.69 (C_5Me_5), 46.42 ($\text{C}_{\text{sp}^2}\text{HC}(\text{CH}_3)_3$), 39.53 ($\text{C}_{\text{sp}^2}\text{HC}(\text{CH}_3)_3$), 38.77 ($\text{C}_{\text{sp}^3}\text{H}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 36.53 ($\text{C}_{\text{sp}^3}\text{H}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$),

[Chapitre II]

14.79 (C_5Me_5). DRIFT (293K, cm^{-1}) 2982 (s, ν_{C-H}), 2963 (s, ν_{C-H}), 2912 (s, ν_{C-H}), 2864 (m, ν_{C-H}), 2150 (s, ν_{Ir-H}), 1475 (s), 1384 (s), 1258 (m), 1244 (m).

$[Ta(C_7H_6)(CH_2^tBu)_2\{IrH_2(Cp^*)\}K]$ 6

A red THF solution (6mL) of benzyl potassium BnK (9.0 mg, 0.07 mmol, 1eq) was added dropwise to an orange solution (8mL) of complex $[Ta(CH_2^tBu)_3\{IrH_2(Cp^*)\}]$ **1** (50 mg, 0.07 mmol, 1eq) at room temperature. The reaction mixture was stirred 4 hours at 25°C leading to an orange solution. Volatiles were removed *in vacuo* to yield crude product as orange foam. Recrystallization from a pentane/THF (20/1) saturated solution at -40°C yielded $[Ta(C_7H_6)(CH_2^tBu)_2\{IrH_2(Cp^*)\}K]$ **6** as yellow crystals (54mg, 0.07 mmol, 99%). 1H NMR (300 MHz, 293K, THF- d_8) δ 7.21 (d, $^2J_{HH}=7.5Hz$, 2H, C_6H_5-o), 6.95 (t, $^2J_{HH}=7.5Hz$, 2H, C_6H_5-m), 6.43 (t, $^2J_{HH}=7.5Hz$, 1H, C_6H_5-p), 3.66 (s, 1H, Ta- $C_{sp^2}H$), 2.20 (s, 15H, Cp*), 1.02 (s, 18H, tBu), 0.42 (d, $^2J_{HH}=13Hz$, 2H, Ta- CH_2), -0.28 (d, $^2J_{HH}=13Hz$, 2H, Ta- CH_2), -14.61 (s, 2H, Ir-H). $^{13}C\{^1H\}$ NMR (75 MHz, THF) δ 220.47 (Ta= $C_{sp^2}H$), 151.04 (C_6H_5-q), 128.12 (C_6H_5-m), 126.06 (C_6H_5-o), 118.46 (C_6H_5-p), 100.04 (Ta- CH_2), 92.35 (C_5Me_5), 35.72 ($C(CH_3)_3$), 34.15 ($C(CH_3)_3$), 11.53 (C_5Me_5).

$[Hf(CH_2^tBu)_2\{Ir_2H_5(Cp^*)_2\}Li]$ 7

a) Reactivity in pentane: To a colorless pentane (25mL) solution of complex $[Hf(CH_2^tBu)_3(\mu-H)_3IrCp^*]$ **2** (183 mg, 0.25 mg, 1eq) was added dropwise a colorless pentane solution (10mL) of neopentyl lithium NpLi (20 mg, 0.25 mg, 1eq) at room temperature. The reaction mixture was stirred 1 hour at room temperature. Yellow precipitate formed during the reaction was removed by filtration and identified as Cp^*IrH_3Li . The colorless filtrate was only composed of $HfNp_4$. Cp^*IrH_3Li : 1H NMR (300 MHz, 293K, THF- d_8) δ 2.13 (s, 15H, Cp*), -19.9 (s, 3H, Ir-H); $HfNp_4$: 1H NMR (300 MHz, 293K, C_6D_6) δ 1.18 (s, 36H, tBu), 0.94 (s, 8H, Hf- CH_2)

b) Reactivity in THF: To a colorless THF solution (10mL) of complex **2** (133 mg, 0.18 mmol, 1eq) was added a colorless solution of NpLi (14.4 mg, 0.18mmol, 1eq) in THF (10mL). The color turned for colorless to an intense yellow solution. The reaction mixture was stirred 2 hours at room temperature and volatiles were removed under vacuum. Residual THF on the crude yellow oil was removed by a pentane (3mL) strip affording a yellow powder. Recrystallization from a pentane saturated solution stored 3 days at -40°C afforded $[Hf(CH_2^tBu)_2\{Ir_2H_5(Cp^*)_2\}Li]$ **7** as

[Chapitre II]

yellow crystals (51 mg, 0.046mmol, 25%) . ^1H NMR (400 MHz, 293K, THF- d_8) δ 2.14 (s, 30H, Cp*), 1.01 (s, 18H, ^tBu), 0.11 (d, $^2J_{\text{HH}} = 11\text{Hz}$, 2H, Ta-CH $_2$), -0.43 (d, $^2J_{\text{HH}} = 11\text{Hz}$, 2H, Ta-CH $_2$), -12.61 (s, 3H, Ir-H), -15.81 (s, 2H, Ir-H). ^{13}C NMR (101 MHz, 293K, THF- d_8) δ 99.95 (Ta-CH $_2$), 90.46 (C_5Me_5), 36.63 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 35.56 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.79 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 11.65 (C_5Me_5).

Chapitre III

**Étude de la réactivité des complexes hétérobimétalliques vis-à-vis de
groupements hydroxyles mimant les silanols isolés de surface de
matériaux siliciques**

III. Étude de la réactivité des complexes hétérobimétalliques vis-à-vis de groupements hydroxyles mimant les silanols isolés de surface de matériaux siliciques

III.1 Contexte

Depuis maintenant plusieurs décennies, la chimie organométallique de surface s'est avérée être une méthodologie de choix pour la préparation et l'étude de nouveaux catalyseurs hétérogènes possédant des sites actifs relativement uniformes et bien définis. Ceci est primordial pour pouvoir établir des liens entre la structure des sites actifs et leur activité, permettant d'apporter une compréhension fine des mécanismes élémentaires mis en jeu en catalyse hétérogène et ainsi développer de manière rationnelle de nouveaux catalyseurs plus performants. La détermination fine de la structure moléculaire des sites organométalliques présents à la surface de ces solides nécessite une caractérisation avancée de ces matériaux catalytiques par un arsenal de techniques, comme par exemple la spectroscopie vibrationnelle (IR), la spectroscopie RMN de l'état solide, la spectroscopie d'absorption X, etc.

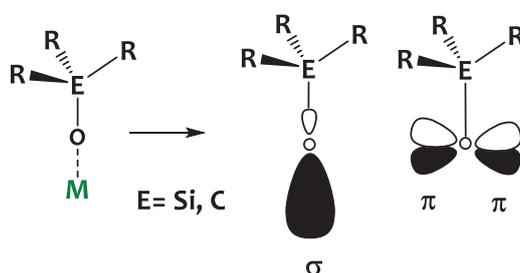
Cependant, malgré de nombreux progrès et l'émergence de nouveaux outils de pointe (par exemple en RMN solide avec l'apparition de spectromètres à très haut champ, de méthodes de rotation à l'angle magique à très haute fréquence ou d'amplification du signal par polarisation dynamique nucléaire), la caractérisation précise, à l'état solide, de ces centres actifs reste un défi, et est bien plus délicate (outils plus difficilement accessibles, temps d'acquisitions parfois longs, difficultés d'interprétations des données, multiplicité de sites etc.) que la caractérisation d'espèces organométalliques moléculaires, dont la structure à l'état solide peut dans de très nombreux cas être résolue par diffraction des rayons X sur monocristal.

Dès lors, la recherche de modèles moléculaires, reproduisant les interactions avec le support solide, par l'utilisation de ligands ayant des propriétés stériques et électroniques proches de ce dernier, s'avère particulièrement intéressante pour modéliser les espèces de surface tout en utilisant les techniques de caractérisations structurales usuelles en chimie organométallique moléculaire. Ce travail permet également d'anticiper la réactivité d'un précurseur

organométallique avec le support solide, préalablement au greffage. Dans le cadre de ce travail de thèse, nous nous sommes concentrés sur des matériaux siliciques, par conséquent nous restreindrons notre discussion à ce type de supports. La réactivité des surfaces siliciques avec les dérivés des métaux de transition est principalement localisée au niveau des groupements silanols de surface, comme décrit dans le chapitre I, qui servent de points d'ancrage pour greffer de façon covalente le centre métallique sur le support. De façon classique, ceci est réalisé par un processus de protonolyse entre ces groupements Si-O-H de surface et une espèce organométallique possédant des ligands basiques, typiquement des alkyles. Afin de modéliser ces espèces de surface, les ligands siloxydes et alkoxydes sont des candidats de choix.³⁰³⁻³⁰⁷

Les ligands alkoxydes et siloxydes sont pseudo isolobaux avec les ligands oxos ou cyclopentadienyles (Cp) dans la mesure où ils peuvent interagir comme donneurs envers le centre métallique *via* une orbitale σ et deux orbitales π (**Schéma 54**).^{308,309}

Schéma 54 - Représentation des orbitales donneuses σ - et π - des ligands siloxydes et alkoxydes.^{308,309}



En tant que ligands chimiquement durs, ces derniers interagissent fortement avec les cations des métaux de transition précoces à haut degré d'oxydation, très électropositifs, pour former des liaisons métal-oxygène extrêmement robustes, comportant une composante électrostatique relativement importante. La contribution de la dimension covalente π - à la liaison dépend de la nature du métal, de son état d'oxydation, de son nombre de coordination et de la nature des ligands ancillaires : elle est généralement d'autant plus importante que le centre métallique est déficient en électrons. Ces ligands ont donc la capacité d'adapter leur degré de donation électronique en fonction des besoins du centre métallique. La π -donation de ces ligands au métal se traduit par une augmentation de l'angle M-O-Si : ce dernier varie généralement entre 120° et 180° ,³⁰⁵ et une linéarité de cet angle indique une participation importante des orbitales π

à la liaison (**Schéma 55**). Ainsi, une analyse structurale, par exemple par DRX, permet d'apporter des informations sur la nature de liaison M-O.

Schéma 55 - Influence de la donation (σ et π) sur l'angle M-O-E (E = Si, C) dans des complexes métal-siloxyde et métal-alkoxyde.



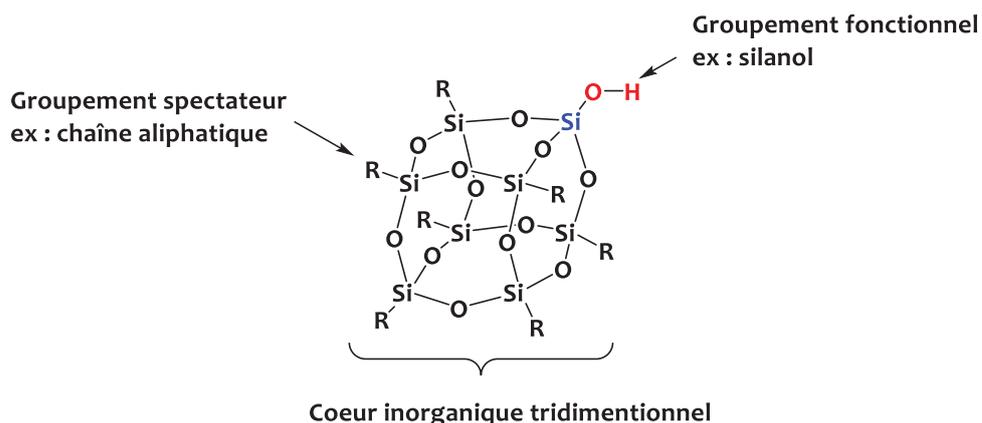
La nature des substituants portés par l'atome d'oxygène impacte de façon significative les propriétés électroniques et stériques de ces ligands. La différence d'électronégativité, selon l'échelle de Pauling, entre les atomes de carbone (2.55) et de silicium (1.90) induit généralement un caractère moins basique aux ligands siloxydes, comparé aux alkoxydes.³⁰⁵ Ceci se traduit par la plus grande acidité des silanols par rapport aux alcools, d'autant plus lorsque l'atome de silicium porte des substituants électro-attracteurs. Ainsi, alors que les alcools ne sont généralement pas déprotonés dans l'eau, le pK_A du couple R_3SiOH/R_3SiO^- est de 13.6 pour $R = Et$, 10.8 pour $R = Ph$ et environ 9 pour $R = OR'$. La valeur de pK_A de déprotonation des silanols isolés de la silice est encore plus faible, et est généralement estimée aux alentours de 7. Afin de bien modéliser la chimie de ces silanols surfaciques il convient d'utiliser des ligands moléculaires ayant des propriétés similaires, et on préférera donc l'utilisation des dérivés de type silanols ou phénols, plus acides que les alcools.

Les facteurs stériques jouent également un rôle important pour modéliser correctement la surface de silice. Parmi les silanols couramment utilisés, le tris(tert-butoxy)silanol ($HOSi(O^tBu)_3$), possédant des substituants O^tBu encombrants sur l'atome de silicium, peut favoriser la formation de complexes faiblement coordonnés. Cependant l'estimation de la valeur de l'angle de cône de Tolman (130°) pour le ligand $(O^tBu)_3SiO^-$, basée sur l'étude de la structure d'une série de complexes dans lesquels le ligand siloxy adopte un mode de coordination monodentate, suggère que le profil stérique de ce ligand est proche de celui du cyclopentadiène, et n'est donc pas extrêmement important.³¹⁰⁻³¹² Le tris(tert-butoxy)silanol possède néanmoins

plusieurs avantages : il est facile d'accès (disponible commercialement) et ses dérivés sont très solubles dans les solvants organiques ce qui facilite leur manipulation.

Les dérivés des silsesquioxanes oligomères polyédriques, connus sous l'abréviation POSS (Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes) et caractérisés par leur structure en forme de cage, comptent parmi les analogues moléculaires les plus convaincants des silanols de surface de la silice. Cette famille de silanols a été utilisée avec succès pour préparer de nombreux complexes de métaux de transition servant de modèles aux espèces organométalliques supportées sur silice.^{278,305,313-316} Les dérivés POSS se composent d'un cœur inorganique, sous forme de cage constituée d'un enchainement d'atomes de silicium et d'oxygène mimant la silice, et de groupements organiques portés par les atomes de silicium aux extrémités, conférant de la solubilité en milieu organique. Parmi la multitude de POSS existants, les dérivés monofonctionnels (**Schéma 56**), comportant 7 organosiloxanes spectateurs, généralement substitués par des groupements aliphatiques, et un groupement fonctionnel silanol, sont d'excellents candidats pour imiter les silanols isolés surfaciques. Cependant, la complexité de la synthèse de tels édifices (parfois plusieurs mois de maturation) combinée aux difficultés de cristallisation des complexes résultants, limitent souvent leur utilisation.

Schéma 56 - Structure générale des POSS monofonctionnels

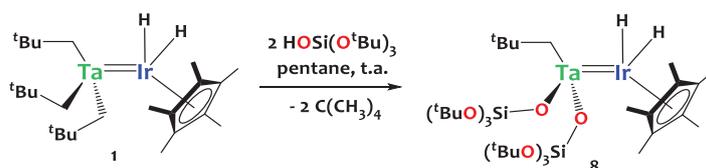


III.2 Réactivité autour du tris(*tert*-butoxy)silanol HOSi(O^tBu)₃

III.2.1 Réaction avec $[\{\text{Ta}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_3\}\{\text{IrH}_2(\text{Cp}^*)\}] \mathbf{1}$

Afin d'anticiper la réactivité du complexe hétérobimétallique $[\{\text{Ta}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_3\}\{\text{IrH}_2(\text{Cp}^*)\}] \mathbf{1}$ avec les silanols du surface de la silice et pour apporter un modèle moléculaire des espèces greffées, il a été choisi d'étudier la réaction du complexe **1** avec des silanols moléculaires. Comme détaillé dans le paragraphe III.1, l'utilisation du tris(*tert*-butoxy)siloxyde comme ligand a été choisi pour modéliser la silice en première approche. La réaction du complexe **1** avec HOSi(O^tBu)₃, réalisée dans le toluène avec un rapport stœchiométrique 1:2, conduit à la réaction de protonolyse de 2 ligands néopentyles pour former le complexe $[\{\text{Ta}(\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3)_2(\text{CH}_2^t\text{Bu})\}\{\text{IrH}_2(\text{Cp}^*)\}] \mathbf{8}$, avec un rendement de 80% après cristallisation dans le pentane (**Schéma 57**). Le composé **8** se présente sous forme de cristaux jaunes stables à température ambiante sous argon. Étonnamment lorsque la même réaction est réalisée avec un seul équivalent de siloxyde tris(*tert*-butoxy)silanol, dans une gamme de température allant de -40°C à +25°C dans le pentane ou le toluène, le composé di-substitué **8** est également obtenu (50% du réactif **1** n'est pas consommé au cours de la réaction). Il n'a pas été possible d'isoler, ni même de détecter par suivi RMN ¹H de la réaction, l'espèce transitoire monopodale $[\{\text{Ta}(\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3)(\text{CH}_2^t\text{Bu})_2\}\{\text{IrH}_2(\text{Cp}^*)\}]$.

Schéma 57 - Formation du complexe hétérobimétallique **8 par réaction de protonolyse avec le tris(*tert*-butoxy)silanol**



Le complexe **8** a été caractérisé par spectroscopies IR, RMN multinoyaux en solution, diffraction des rayons-X sur monocristal et analyses élémentaires. Le spectre RMN ¹H de ce composé, réalisé en solution dans le C₆D₆, montre 5 résonances à 2.33, 1.52, 1.36, 1.13 et -11.65 ppm intégrant et correspondant respectivement pour 15H (Cp*), 54H (^tBuO), 9H (^tBu), 2H (CH₂^tBu) et 2H (Ir-H). Cette dernière résonance est similaire à celle obtenue pour le complexe **1** (-11.97

ppm) traduisant ainsi que la sphère de coordination de l'iridium n'est que très peu affectée par la présence des ligands siloxydes. De plus, cette analyse confirme que la réaction de **1** avec les groupements Si-OH conduit à la réaction de protonolyse des liaisons Ta-Np (le néopentane dégagé est quantifié par RMN ^1H) et non pas à une addition sur la liaison métal-métal. Le spectre RMN ^{13}C du composé **8** présente 7 résonances à 93.28 ppm ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 92.77 ppm ($\text{Ta}-\text{CH}_2$), 72.91 ppm ($\text{OC}(\text{CH}_3)_3$), 34.97 ppm ($\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 32.99 ppm ($\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.61 ppm ($\text{OC}(\text{CH}_3)_3$), 11.08 ppm ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$). L'introduction de ligand siloxy dans la sphère de coordination du tantale induit un fort déplacement de la résonance du carbone Ta- CH_2 (92.77) comparé à celle de **1** (122.2 ppm).

Le spectre infrarouge du complexe **8**, mesuré par réflexion diffuse sous argon, montre une vibration d'élongation caractéristique $\nu(\text{Ir}-\text{H})$ à 2022 cm^{-1} , valeur quasiment identique à celle de **1** (2055 cm^{-1}), confirmant là encore la similitude de la sphère de coordination de l'iridium dans ces deux composés.

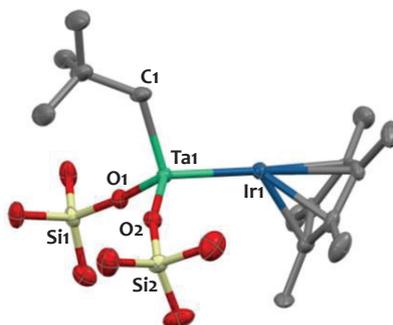


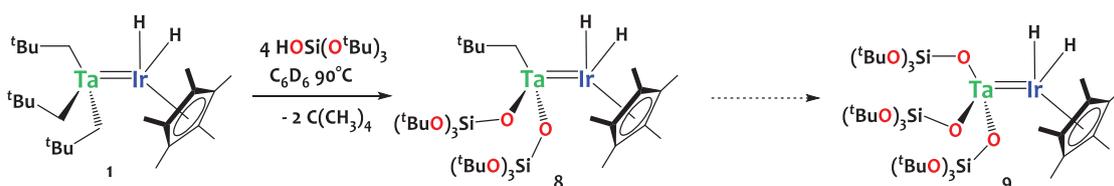
Figure 29 - Structure à l'état solide du complexe **8** obtenue par DRX sur monocristal. Les ellipsoïdes sont représentés avec une probabilité de 50%. Les atomes d'hydrogènes et les groupement ^tBu des ligands $\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ ne sont pas représentés pour plus de clarté. Sélection de longueurs de liaisons (Å) et d'angles (deg) : Ta1-Ir1 2.3992(6), Ta1-O1 1.881(8), Ta1-O2 1.886(7), Ta1-C1 2.159(12), Ir1-Cp*_{centroïde} 1.937(1), Ta1-Ir1-Cp*_{centroïde} 154.4(1) ; Si1-O1-Ta1 170(1) ; Si2-O2-Ta1 165 (1).

Des monocristaux du composé **8** de qualité suffisante pour réaliser une analyse par diffraction de rayons-X ont été obtenus par croissance lente à -40°C dans le pentane. La structure à l'état solide obtenue est représentée en **Figure 29**. La longueur de la liaison Ta1-Ir1 est de 2.3992(6) Å soit un FSR de 0.922 qui confirme l'ordre de liaison multiple Ta=Ir. Comme observé pour le complexe **1**, la présence des hydrides d'iridium est suggérée par l'angle (154.4°) que forme le centroïde du ligand Cp* avec la liaison Ta1-Ir1, conférant ainsi à l'iridium une géométrie

tabouret de piano. Le tantale adopte une géométrie pseudo-tétraédrique avec des angles proches de 109.5° (Angles C1-Ta-O de 105.4(5)° à 109.6(6)°; angle Ir-Ta-C_{Np} de 106.3(4)°). Les longueurs de liaisons Ta1-O (en moyenne de 1.88(2) Å) sont conformes aux valeurs attendues pour des siloxydes de tantale.³⁰⁹ La linéarité relative des angles Si-O-Ta (Si1-O1-Ta = 170°, Si2-O2-Ta = 165°) traduit une forte interaction des orbitales $p\pi$ de l'oxygène avec les orbitales vides $d\pi$ du tantale (hybridation des atomes d'oxygène quasiment sp).

Cette réaction met en lumière plusieurs points: tout d'abord, la réaction de protonolyse envisagée comme méthode de greffage sur le support silicique fonctionne, ce qui est un point très positif. Cette réaction de protonolyse est plus favorable qu'une addition oxydante de la liaison O-H sur la liaison métal-métal ou sur l'atome d'iridium. Ensuite, la substitution d'un ligand alkyle par un siloxyde ne semble pas affecter de façon significative la structure de ces espèces : la sphère de coordination de l'iridium est inchangée, tout comme la nature de la liaison métal-métal. Le phénomène de poly-protonolyse observé, conduisant à la formation du complexe bis-siloxyde **8**, est d'importance capitale. Cela implique d'utiliser une silice comportant une faible densité de silanols à sa surface afin d'éviter tout phénomène de poly-substitution lors du greffage de **1** sur le support qui conduirait à des espèces bipodales, ou à un mélange d'espèces bipodales et monopodales.

Schéma 58 - Réaction de protonolyse du complexe **1 avec un excès de $\text{HOSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3$**



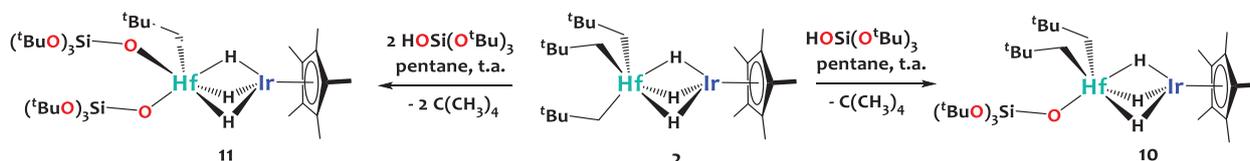
Afin de pousser plus loin cette réaction de protonolyse, le complexe **1** a été mis à réagir avec un excès (4 éq.) de $\text{HOSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3$. Le suivi de la réaction par RMN ^1H , dans le C_6D_6 , montre la formation quantitative du complexe **8** en 10 minutes à 25°C , l'excédent résiduel de $\text{HOSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ n'ayant pas réagi. Afin de forcer le processus de protonolyse du dernier ligand néopentyle il est nécessaire de chauffer le milieu réactionnel à 90°C pendant plusieurs jours. Après 8 jours de réaction à 90°C , on obtient un mélange du produit bi-substitué **8** (43%) et du produit tri-substitué

9 (57%) (**Schéma 58**). Ce dernier présente une résonance caractéristique Ir-H à -12.1 ppm. Malheureusement ce produit n'a pas pu être obtenu de façon pure car la séparation de **8** et de **9**, qui présentent des solubilités extrêmement proches, s'est avérée impossible. La faible réactivité du 3^{ème} ligand néopentyle est attribuée à la forte gêne stérique induite par les deux ligands siloxydes.

III.2.2 Réaction avec $\text{Hf}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_3(\mu\text{-H})_3\text{IrCp}^*$ **2**

La réaction du complexe hétérobimétallique $\text{Hf}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_3(\mu\text{-H})_3\text{IrCp}^*$ **2** avec $\text{HOSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ a été étudiée de la même façon afin d'anticiper la réactivité de ce composé avec les silanols de surface de la silice. La réaction est conduite avec une stœchiométrie 1:1 dans le pentane pendant 2h et mène à la formation, après cristallisation dans le HMDSO, de l'espèce monosiloxyde $[\{\text{Hf}(\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3)(\text{CH}_2^t\text{Bu})_2\}(\mu\text{-H})_3\text{IrCp}^*]$ **10**, avec un rendement de 57% (**Schéma 59**), par protonolyse d'un seul ligand néopentyle. Le suivi de la réaction par RMN ^1H , réalisé en présence d'un étalon interne, indique qu'un seul équivalent de néopentane est formé au cours de la réaction.

Schéma 59 - Formation des complexes hétérobimétalliques 10 et 11 par réaction de protonolyse avec $\text{HOSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3$



L'introduction d'un ligand siloxyde dans la sphère de coordination de l'hafnium induit une rupture de symétrie de la molécule, observable en RMN ^1H . En effet, le spectre obtenu dans le C_6D_6 présente deux doublets diastéréotopiques correspondant aux fragments Hf- CH_2 à 0.95 et 0.75 ppm avec une forte constante de couplage ($^2J_{\text{HH}} = 13.0$ Hz) comme observés pour les complexes **4**, **5** et **6**. Le spectre présente également une résonance à -11.97 ppm, attribuée aux hydrures, sous la forme d'un singulet intégrant pour 3H. Le suivi par RMN ^1H de la réaction de **2** avec deux équivalents de $\text{HOSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ dans le C_6D_6 fait état de la formation du complexe bipodal **11** avec comme résonance caractéristique un signal Ir-H à -12.85 ppm et l'élimination de deux équivalents de néopentane quantifiés par RMN ^1H (**Schéma 59**).

L'analyse du spectre infrarouge obtenu par réflexion diffuse sous argon du complexe **10** montre une vibration d'élongation caractéristique des hydrures d'iridium pontants à 1987 cm^{-1} . La similitude de cette vibration avec celle du complexe **2** (1982 cm^{-1}) montre que l'introduction d'un groupement siloxy dans la sphère de coordination de l'hafnium ne modifie guère la structure du complexe, tout du moins le mode de vibration des hydrures, suggérant le caractère pontant de ces derniers.

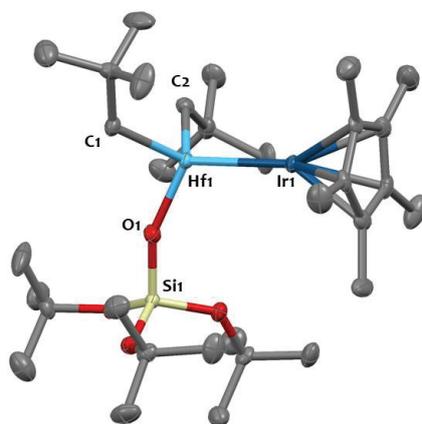


Figure 30 - Structure à l'état solide du complexe 10 obtenue par DRX. Les ellipsoïdes sont représentés avec une probabilité de 50%. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés pour plus de clarté. Sélection de longueurs de liaisons (Å) et d'angles (deg) : Hf1-Ir1 2.6981(8), Hf1-O1 1.916(7), Hf1-C1 2.202(11), Hf1-C2 2.214(12), Ir1-Cp*_{centroïde} 1.843(5), Hf1-Ir1-Cp*_{centroïde} 179(1) ; Si1-O1-Hf1 156(1).

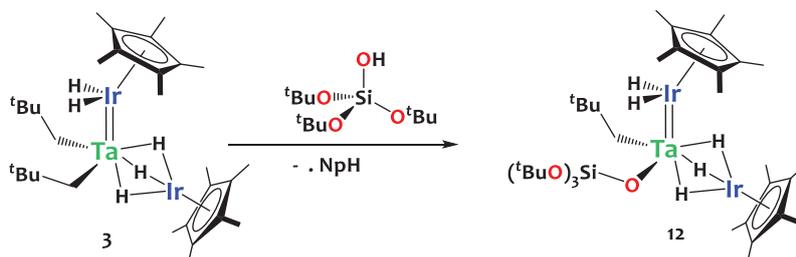
Cette dernière affirmation est confirmée par l'analyse de la structure cristallographique du complexe **10**, obtenue par DRX sur monocristal (**Figure 30**). Comme observé pour le complexe **2**, la linéarité de l'angle entre le centroïde du ligand Cp* et les atomes d'iridium et d'hafnium ($179(1)^\circ$) est caractéristique de la présence de 3 hydrures pontants. L'introduction d'un ligand siloxyde dans la sphère de coordination de l'hafnium conduit à une élongation de 0.03 Å de la liaison intermétallique Hf...Ir ($2.6981(8)\text{ Å}$). En conséquence, ce FSR (0.998), très proche de l'unité, suggère une très faible interaction métal-métal, suggérant également la présence d'hydrures pontant les deux métaux. Contrairement au complexe **8**, la donation- π de l'oxygène du siloxyde au métal précoce est beaucoup moins prononcée, au regard de la valeur de l'angle Si-O-Hf ($156(1)^\circ$) formé.

La formation de ce siloxyde d'hafnium monopodal traduit une importante différence de réactivité entre les complexes **1** et **2**. Cependant, à chaque fois, la réactivité est localisée sur le métal précoce *via* la réaction de protonolyse des liaisons métal-néopentyles. Ceci permet donc d'envisager le greffage de ces deux complexes sur la silice.

III.2.3 Réaction avec $\{Ta(CH_2^tBu)_2\{Ir_2H_5(Cp^*)_2\}\}$ **3**

Nous nous sommes également intéressés à la réactivité du complexe hétérotrimétallique $\{Ta(CH_2^tBu)_2\{Ir_2H_5(Cp^*)_2\}\}$, **3**, avec $HOSi(O^tBu)_3$. La réaction est conduite dans le pentane, avec une stœchiométrie 1:1, pendant 4 heures à 25°C et conduit exclusivement à la formation du complexe monopodal analogue $\{Ta(OSi(O^tBu)_3)(CH_2^tBu)\{Ir_2H_5(Cp^*)_2\}\}$ **12** (Schéma 60). Le produit est purifié par cristallisation dans le pentane à -40°C pendant 3 jours et celui-ci se présente sous forme de cristaux orange avec un rendement de 88%.

Schéma 60- Formation du complexe polymétallique **12** par réaction de protonolyse avec $HOSi(O^tBu)_3$



Le spectre RMN 1H du complexe **12** en solution dans le C_6D_6 présente 5 résonances à 2.15, 1.56, 1.33, 1.08 et -11.14 ppm intégrant et correspondant respectivement à 15H (Cp^*), 54H (tBuO), 9H (tBu), 2H (CH_2^tBu) et 5H (Ir-H). Malgré l'introduction du siloxyde, la décoalescence de la résonance des hydrides n'est pas observable et la discrimination entre les hydrides pontants et terminaux n'est pas possible par analyse RMN 1H à température ambiante. Comme pour le complexe **8**, la coordination du ligand siloxyde a une forte influence sur la résonance du C_{sp^2} du groupe $\{Ta-CH_2\}$ observable en RMN ^{13}C . En effet, on observe un écart de 14.5 ppm entre les résonances correspondantes des complexes **3** (107.93ppm) et **12** (93.35 ppm), lié probablement à une forte donation- π de l'oxygène pour l'atome de tantale. Le spectre RMN ^{13}C présente

également des résonances à 93.3 ($C_5(CH_3)_5$), 72.8 ($OC(CH_3)_3$), 35.6 ($CH_2C(CH_3)_3$), 34.2 ($CH_2C(CH_3)_3$), 32.1 ($OC(CH_3)_3$) et 11.2 ($C_5(CH_3)_5$) ppm, en accord avec la structure proposée (**Figure 31**).

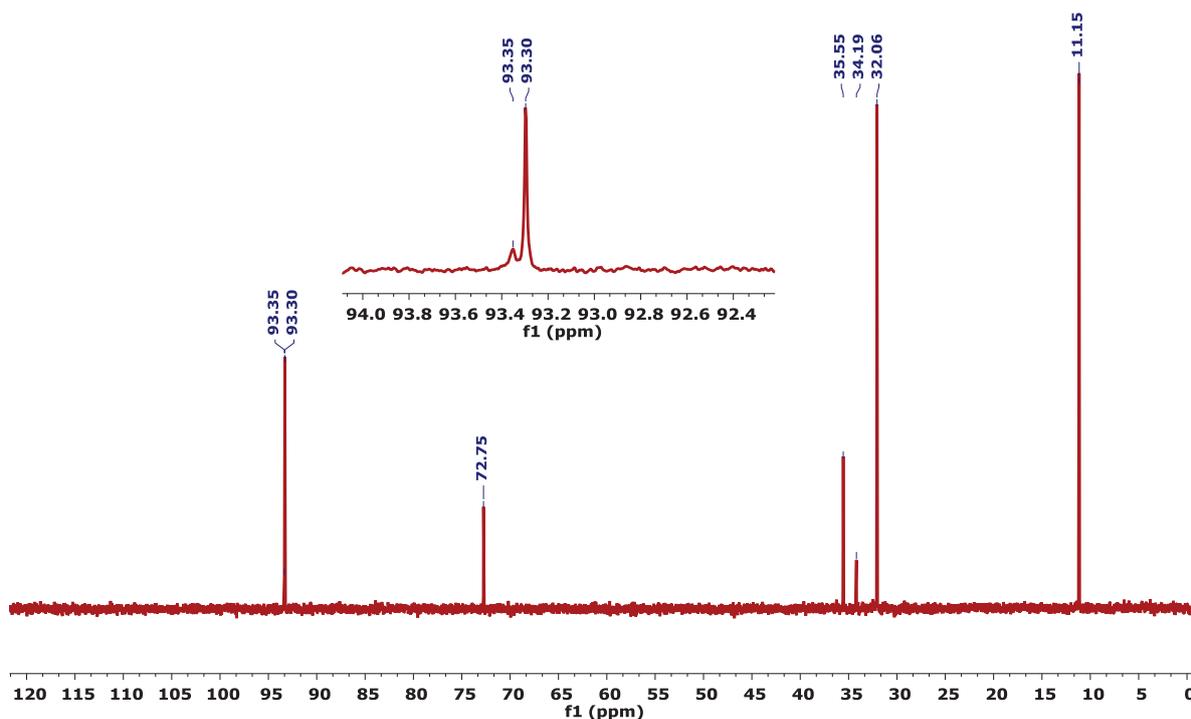


Figure 31 - Spectre RMN ^{13}C (293 K, 101 MHz, C_6D_6) du complexe polymétallique **12**.

La forte donation- π de l'oxygène au tantale est effectivement suggérée par l'angle Si-O-Ta ($170(1)^\circ$), proche de la linéarité, dans la structure à l'état solide du complexe **12** obtenue par diffraction des rayons-X (**Figure 32**). Mis à part cela, la géométrie de coordination de chaque métal et les paramètres métriques des complexes **3** et **12** sont pour la majeure partie similaires. Les FSR calculés pour les liaisons Ta1-Ir1 et Ta1-Ir2 (0.93 et 1.00 respectivement) indiquent un ordre de liaison multiple pour le premier fragment et une interaction métal-métal faible pour le second fragment. Même si les hydrures n'ont pu être localisés, l'orientation caractéristique des ligands Cp* vis-à-vis des liaisons Ta1-Ir1 et Ta1-Ir2, confirme la présence d'hydrures terminaux dans le premier cas, et pontants dans le second cas.

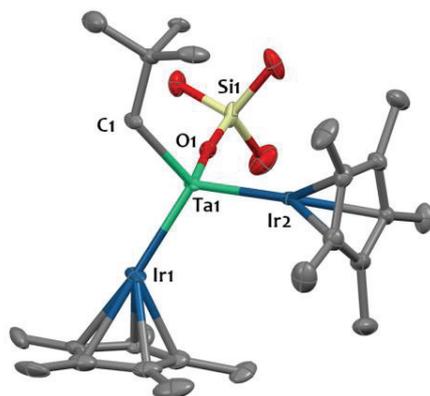


Figure 32 - Structure du complexe **12** à l'état solide obtenue par DRX. Les ellipsoïdes sont représentés avec une probabilité de 50%. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés pour plus de clarté. Sélection de longueurs de liaisons (Å) et d'angles (deg) : Ta1-Ir1 2.4115(7), Ta1-Ir2 2.6001(8), Ta1-C1 2.172(12), Ta1-O1 1.880(9), Ir1-Cp*_{centroïde} 1.913(1), Ir2-Cp*_{centroïde} 1.843(1), Ta1-Ir1-Cp*_{centroïde} 155.85; Ta1-Ir2-Cp*_{centroïde} 177.37, Ta1-O1-Si1 169.8(6)

Le spectre infrarouge du complexe **12**, réalisé par réflexion diffuse sous argon, montre un ensemble de vibrations entre 2034 et 1950 cm^{-1} attribué aux vibrations $\nu(\text{Ir-H})$ (Figure 33). Comme pour le complexe **3**, la signature vibrationnelle associée aux hydrures est complexe, ce qui est en accord avec la structure de ces espèces, comportant 5 hydrures dans des environnements chimiques et modes de coordination différents.

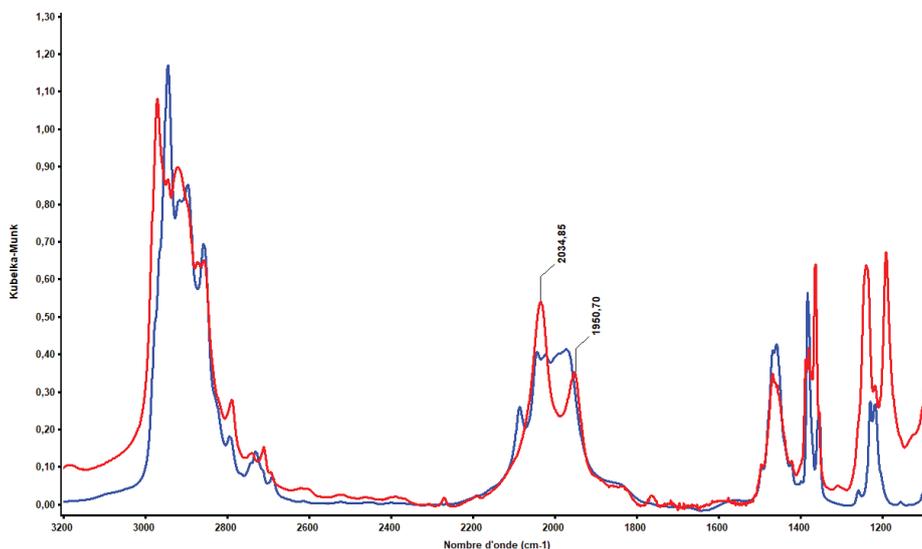


Figure 33 - Comparaison des spectres infrarouge par réflexion diffuse (DRIFT) (25°C, dilution dans KBr sous argon) du complexe **3** (bleu) et **12** (rouge).

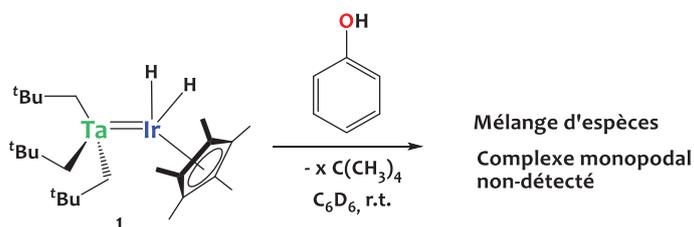
Le but premier de cette étude était d'anticiper la réactivité des précurseurs polymétalliques moléculaires avec les silanols de surface de la silice. Nous pouvons tirer plusieurs conclusions des résultats obtenus. Premièrement, les complexes **1**, **2** et **3**, sont particulièrement sujets aux réactions de protonolyse comme anticipé, ce qui permet d'envisager leur greffage covalent sur silice. Cependant, de par leur nature polyalkyle, ils peuvent conduire à des espèces bipodales par poly-protonolyse. Il sera donc nécessaire de contrôler précisément la densité surfacique des silanols de la silice utilisée comme support afin que des silanols soient isolés les uns des autres et ainsi éviter ce type de phénomène. De plus, la réaction avec les groupements Si-OH est localisée sur le tantale et ne modifie guère la sphère de coordination de l'iridium. Afin de confirmer la relative inertie des hydrures d'iridium envers les silanols, le complexe Cp^*IrH_4 a été exposé à un équivalent de $\text{HOSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ dans le C_6D_6 et aucune réaction n'a été observée. Ceci laisse supposer que ce dernier ne réagira pas avec la silice. L'utilisation du tris(tert-butoxy)silanol a permis d'isoler deux espèces monopodales : les complexes **10** et **12** qui serviront de modèles structuraux pour mieux comprendre la nature des espèces de surface décrites dans le chapitre IV. Malheureusement, l'impossibilité d'obtenir l'espèce monopodale $[\{\text{Ta}(\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3)(\text{CH}_2^t\text{Bu})_2\}\{\text{IrH}_2(\text{Cp}^*)\}]$ traduit que cette espèce n'est pas stable en solution. L'utilisation du tris(tert-butoxy)silanol ne permet donc pas, dans ce cas, d'obtenir un modèle correct de l'espèce monopodale supportée sur silice.

III.3 Utilisation de dérivés phénoliques

Afin d'isoler une espèce monopodale dérivée du complexe **1**, plus représentative de l'espèce monopodale attendue après greffage sur silice, nous avons étudié la réactivité de ce dernier vis-à-vis d'autres dérivés hydroxylés. Nous avons donc porté notre attention sur différents dérivés phénoliques avec des profils stériques différents.

III.3.1 Réactivité du phénol avec 1

L'ajout d'un équivalent de phénol au complexe **1**, en solution dans le C_6D_6 à température ambiante, a été suivi par RMN ^1H . Comme attendu, en raison du faible encombrement stérique du phénol, on observe la formation d'une multitude d'espèces poly-substituées sans pour autant détecter la formation du complexe monosubstitué (**Schéma 61**).

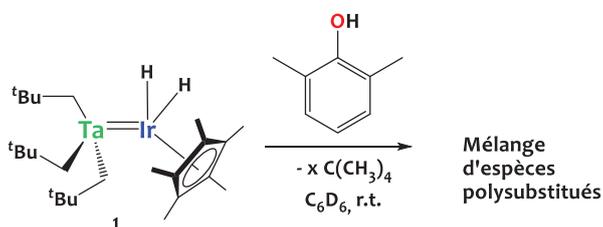
Schéma 61 - Réactivité du complexe hétérobimétallique **1 envers le phénol.**

L'utilisation d'un dérivé phénolique plus encombré en position ortho de la fonction hydroxyle est donc nécessaire pour apporter un meilleur contrôle de la réactivité. Le xylénol possédant deux ligands méthyles en position ortho s'avère donc un candidat de choix.

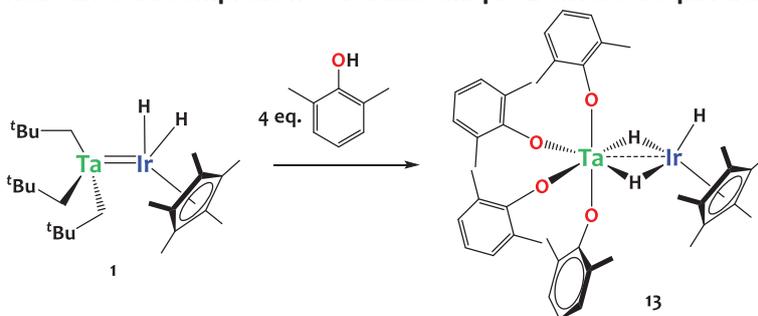
III.3.2 Réactivité du xylénol avec **1**

La réaction entre le complexe **1** et un équivalent de xylénol est conduite dans le C_6D_6 à 25°C . L'analyse RMN ^1H réalisée après 15 min de réaction montre la disparition de la résonance caractéristique du groupement OH à 4.04 ppm traduisant une consommation totale du réactif. Cependant, l'analyse du spectre, dans la zone des hydrures, indique la formation d'un mélange complexe d'espèces, avec 5 résonances à -10.75, -10.94, -10.95, -11.53 et -11.98 (excédant du complexe **1** n'ayant pas réagi) ppm (**Schéma 62**). Afin d'identifier les espèces formées et ainsi mieux comprendre cette réactivité, l'expérience est répétée dans des rapports stœchiométriques de 1.0, 2.0, 3.0 et 4.0 équivalents de xylénol par rapport au tantale.

Comme attendu pour des réactions de poly-substitutions, la conversion du complexe **1** augmente avec la quantité de xylénol introduite. La conversion n'est totale que lors de l'utilisation de 4 équivalents de xylénol. Les résonances observées dans la zone des hydrures à -10.94, -10.95 et -11.53 ppm correspondent donc à des complexes phénoxydes formés par réaction de protonolyse des ligands néopentyles. La forte poly-substitution observée indique que ce dérivé phénolique n'est pas un bon candidat pour isoler une espèce monosubstituée et la caractérisation détaillée de chacun des produits de la réaction n'a donc pas été poursuivie.

Schéma 62 - Réactivité du complexe hétérobimétallique **1** envers 1 équivalent de xylénol

Cependant le fait que la conversion du complexe **1** ne soit totale que lors de l'ajout de 4 équivalents de xylénol traduit une sur-réactivité du complexe **1** qui ne peut pas être simplement le fruit de la protonolyse des 3 ligands néopentyles. Afin d'identifier l'espèce formée, le complexe **1** a donc été traité avec 4 équivalents de xylénol dans le pentane. Ceci a permis d'isoler, après cristallisation à froid dans un mélange pentane/toluène (5/2), le complexe $[\{\text{Ta}(\text{2,6-(CH}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{O})_4\}\{\text{IrH}_3(\text{Cp}^*)\}]$ **13** sous forme de cristaux blancs avec un rendement de 82%. Ce complexe résulte de la réaction de protonolyse des 3 ligands néopentyles et de l'addition oxydante du 4^{ème} équivalent de xylénol sur la liaison Ta=Ir (**Schéma 63**). L'importante distribution de produits observée lors du traitement du complexe **1** avec 1 équivalent de xylénol, s'explique donc par la compétition entre les réactions de protonolyse multiples et d'addition oxydante.

Schéma 63 - Réactivité du complexe hétérobimétallique **1** envers 4 équivalents de xylénol

Le spectre RMN ^1H , du complexe **13**, dans le C_6D_6 montre une seule résonance caractéristique des hydrures à -10.75 ppm, intégrant pour 3H. Ces derniers sont donc équivalents sur le temps d'acquisition de la RMN à 25°C (**Figure 34**). Le spectre RMN ^{13}C présente 7 résonances à 161.28 (i- C_{Ar}), 128.33 (m- C_{Ar}), 127.35 (o- C_{Ar}), 121.09 (p- C_{Ar}), 97.11 (Cp^*), 18.62 (CH_3 xylénolate) et 10.41 (CH_3 Cp^*) ppm, en accord avec la structure proposée.

Malgré le fait que la spectroscopie RMN ^1H ne permette la décoalescence du signal des hydrures, le spectre infrarouge réalisé en transmission montre deux absorptions distinctes à 2185 et 2106 cm^{-1} attribués aux vibrations $\nu(\text{Ir-H})$, probablement en positions terminales et pontantes (**Figure 35**).^{206,248}

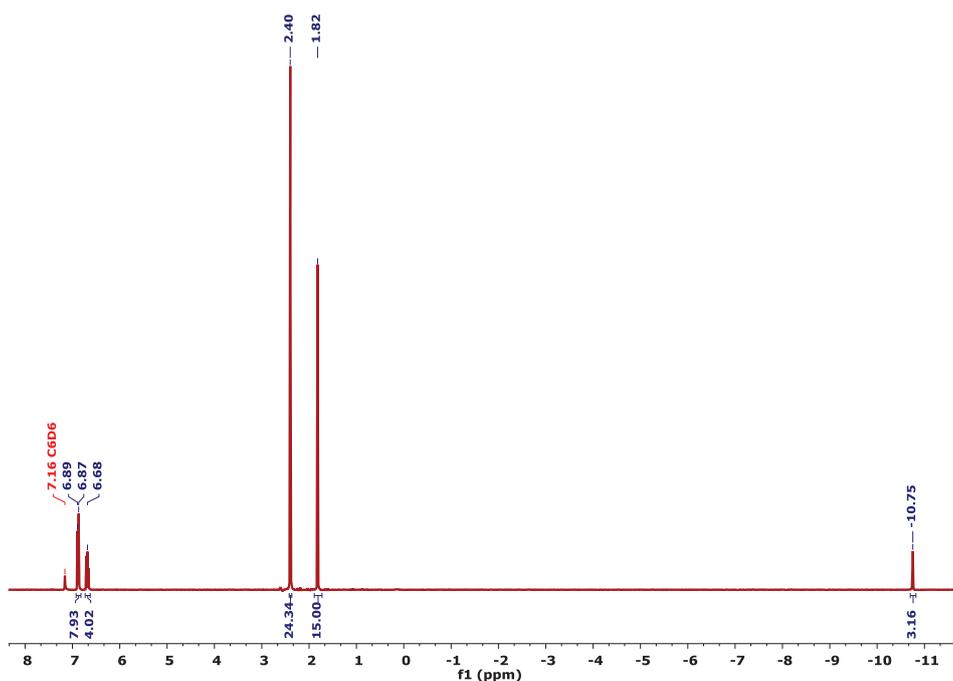


Figure 34 - Spectre RMN ^1H (293 K, 500 MHz, C_6D_6) du complexe 13.

Une confirmation de la structure du complexe **13** (**Schéma 63**) a été obtenue par diffraction de rayons-X sur monocristal. La structure à l'état solide, présentée **Figure 36**, confirme la coordination de 4 phénoxydes sur le tantale. La longueur de la liaison Ta1-Ir1 est de 2.5926(2) Å (FSR = 0.99), soit une élongation conséquente de 0.23 Å par rapport au complexe **1** mais qui, toutefois, n'exclue pas une interaction directe, bien que plus faible, entre les deux centres métalliques au regard des distances intermétalliques observées dans les quelques complexes Ta-Ir reportés dans la littérature (2.43 à 2.85 Å).³¹⁷⁻³²⁰

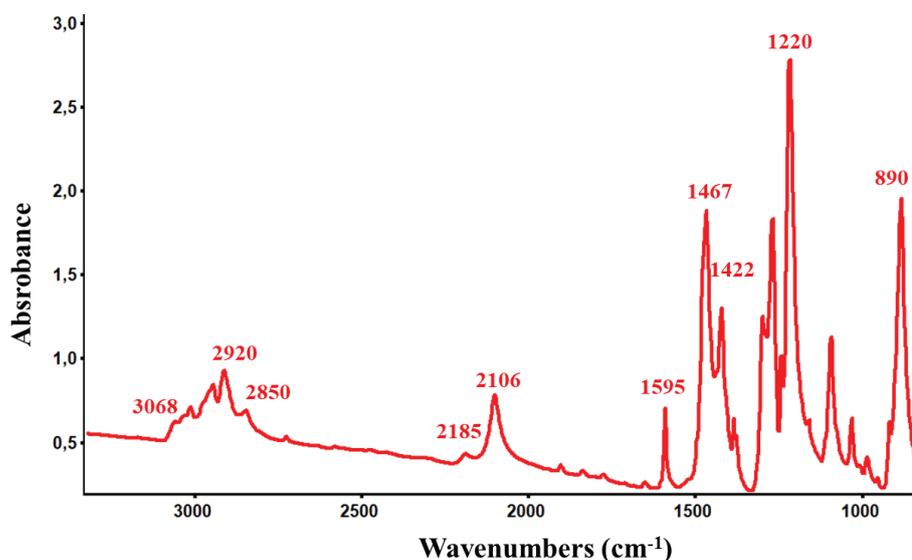


Figure 35 - Spectre infrarouge en transmission (25°C, dilution dans KBr sous argon) du complexe **13**.

Cette distance entre les deux centres métalliques est probablement le résultat de la présence d'hydrures pontants. Bien que les 3 ligands hydrures n'aient pu être localisés dans la carte de différence Fourier, l'inclinaison du ligand Cp* vis-à-vis de la liaison Ta1-Ir1 (Ta-Ir-Cp*_{centroïde} = 141.3(1)°) indique également la présence d'un – ou plusieurs - hydrures terminaux conférant à l'iridium la géométrie de coordination usuelle « *tabouret de piano* ». L'analyse des angles de liaison autour du tantale (O4(O2)-Ta1-O3(O1) = 87(1)° et O1-Ta1-O3 = 134(1)°) suggère que ce dernier adopte une géométrie de coordination pseudo-octaédrique, en accord avec la présence de 2 hydrures pontants. Les ligands phénoxydes situés en position axiale présentent une plus forte donation- π de l'oxygène au tantale (Ar*-O2-Ta = 164,98(1)°, Ar*-O4-Ta = 166,56(1)°) que leurs homologues en position équatoriale (Ar*-O1-Ta = 143,10(1)°, Ar*-O3-Ta = 155,07(1)°).

Des calculs DFT ont été réalisés en collaboration avec les Drs. I. D. Rosal et L. Maron du Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets (LPCNO) à Toulouse afin d'apporter des précisions concernant le mode de coordination des hydrures au sein du complexe **13**. Deux structures ont été optimisées par DFT : la première comporte 3 hydrures pontants, et un ligand Cp* orienté perpendiculairement à l'axe Ta-Ir, et la deuxième fait état de 2 hydrures pontants et 1 hydrure en position terminale sur l'iridium, conduisant à une inclinaison du ligand Cp* par rapport à l'axe Ta-Ir (**Figure 37**).

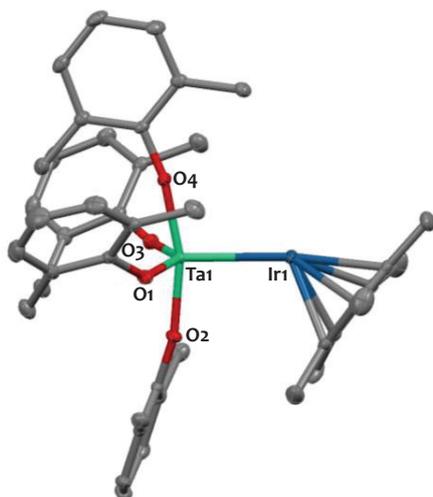


Figure 36 - Structure du complexe 13 à l'état solide obtenue par DRX. Les ellipsoïdes sont représentés avec une probabilité de 30%. Les atomes d'hydrogène ainsi que le toluène interstitiel ne sont pas représentés pour plus de clarté. Sélection de longueurs de liaisons (Å) et d'angles (deg) : Ta1-Ir1 2.5926(2) ; Ta1-O1 1.925(2) ; Ta1-O2 1.907(2) ; Ta1-O3 1.916(2) ; Ta1-O4 1.926(2) ; Ta1-Ir1-Cp*_{centroïde} 141.3(1) ; Ar-O1-Ta 143,10(1); Ar-O2-Ta 164,98(1); Ar-O3-Ta 155,07(1); Ar-O4-Ta 166,56(1).

D'après les calculs, ces deux structures sont stables avec une très faible préférence énergétique (1,4 kcal.mol⁻¹, ce qui est dans les limites de la précision de la méthode) pour la forme avec deux hydrures pontants et un ligand Cp* incliné (**Figure 37**), en accord avec la structure cristallographique. Ce faible écart énergétique laisse supposer un équilibre rapide entre les deux formes en solution, en adéquation avec l'observation d'une seule résonance Ir-H intégrant pour 3H par spectroscopie RMN ¹H.

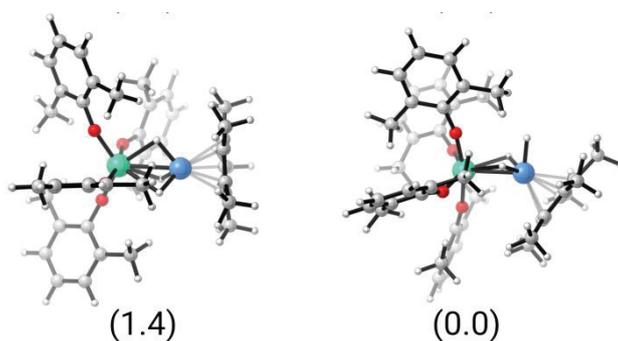
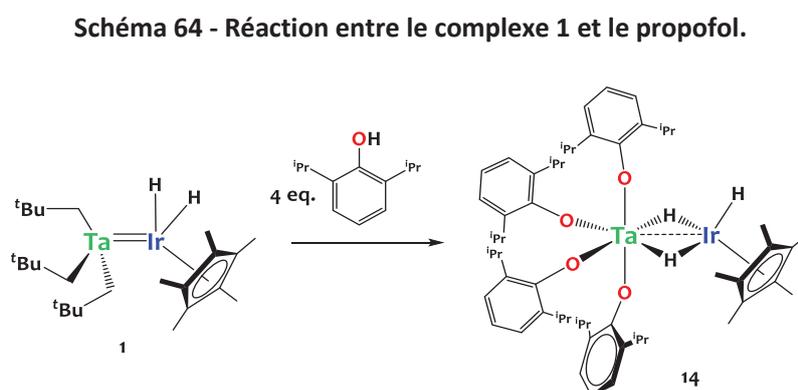


Figure 37 - Structures optimisées par DFT pour les produits issus de l'addition oxydante O-H sur le complexe 13. Les énergies correspondantes sont indiquées en Kcal.mol⁻¹.

Même si le xylénol a montré une réactivité intéressante envers le complexe **1** par réaction d'addition oxydante, il n'en demeure pas moins qu'il ne permet pas d'obtenir un modèle moléculaire satisfaisant pour l'espèce monopodale greffée sur silice. Afin d'atteindre cet objectif il est indispensable d'éviter les phénomènes de polysubstitutions. Nous avons donc étudié la réaction de **1** avec le 2,6 di-isopropylphénol (propofol) et le 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol (BHT), plus encombrés stériquement que le xylénol.

III.3.3 Réactivité de **1** avec le propofol et le BHT

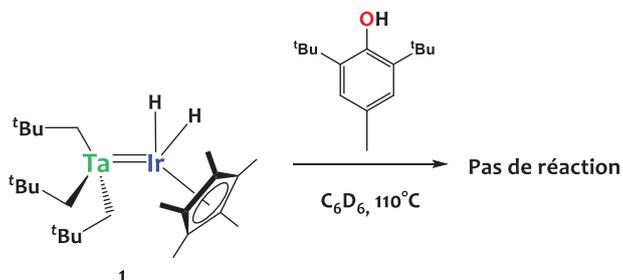
Ces études ont été menées dans un tube RMN avec le C₆D₆ en utilisant un 1.0, 2.0, 3.0 et 4.0 équivalents de propofol par rapport au complexe **1**. Comme dans le cas du xylénol, les réactions avec 1.0, 2.0 et 3.0 équivalents conduisent à la formation de plusieurs produits polysubstitués et ce n'est que lorsque 4 équivalents de propofol sont ajoutés que la conversion de **1** est complète et que la couleur de la solution change de l'orange au jaune. La réactivité du complexe **1** avec le propofol est donc identique à celle observée avec le xylénol. Le complexe tétrasubstitué **14** (Schéma 64) demeure l'espèce majoritaire même lorsque les réactions sont conduites avec 1.0, 2.0 ou 3.0 équivalents traduisant une vraie différence de réactivité par rapport au tris-*tert*butoxysilanol.



Ces résultats indiquent que l'encombrement stérique du propofol n'est pas suffisant, nous conduisant donc à considérer l'utilisation du 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol (BHT). Malheureusement, l'ajout d'un équivalent de BHT au complexe **1**, dans le C₆D₆ ou le toluène deutéré, ne conduit à aucune réaction dans une gamme de température allant de 25°C à 110°C

(Schéma 65). La forte gêne stérique induite par les groupements ^tBu en position *ortho* inhibe donc totalement la réactivité de protonolyse.

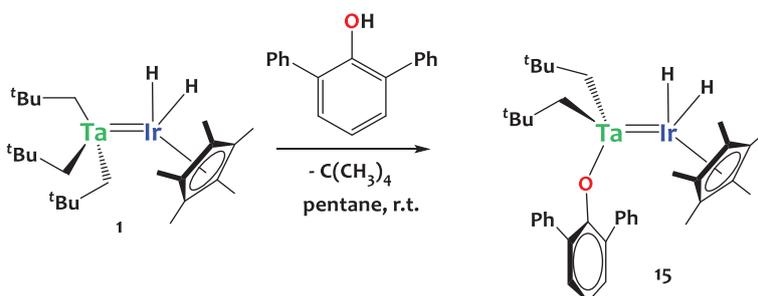
Schéma 65 - Réactivité du complexe 1 avec le BHT.



III.3.4 Réactivité du complexe 1 avec le 2,6-diphénylphénol

Le 2,6-diphénylphénol présente un encombrement stérique intermédiaire entre celui du propofol et celui du 2,6-di-tert-butyl-4-méthylphénol. Ce dernier candidat a finalement permis d'observer une réactivité de protonolyse contrôlée. La réaction entre 1 équivalent de 2,6-diphénylphénol et le complexe 1 est réalisée dans un mélange pentane:toluène (7:1) pour des raisons de solubilité. Après 2 heures de réaction à 25°C, le complexe monopodal 15 [{Ta(OAr)(CH₂^tBu)₂}{IrH₂(Cp*)}] (OAr = 2,6-(Ph)₂-C₆H₃O), tant désiré, est isolé sous la forme d'aiguilles oranges par cristallisation lente dans le pentane à froid avec un rendement de 96% (Schéma 66).

Schéma 66 - Réaction de protonolyse contrôlée du complexe 1 avec le diphenylphénol.



L'analyse RMN ¹H du complexe 15 dans le C₆D₆ est en parfait accord avec la structure proposée sur le Schéma 66. Il est intéressant de noter que l'introduction du ligand diphenylphénoxyde dans la sphère de coordination du tantale induit une perte de la symétrie de

la molécule qui se traduit par l'apparition de doublets diastérotopiques avec une forte constante de couplage ($^2J_{\text{HH}} = 14.4 \text{ Hz}$) à 0.08 et -0.11 ppm correspondant aux groupements méthylène (Ta-CH₂) des ligands néopentyles. L'intégration des signaux correspondant aux ligands aryloxydes, néopentyles et Cp* confirment un ratio 1:2:1 pour ces ligands. Une résonance caractéristique dans la zone des hydrures, à -11.3 ppm et intégrant pour 2H, est observée (**Figure 38**). Le spectre infrarouge du complexe **15** obtenu par réflexion diffuse sous argon montre 2 bandes d'absorption à 2094 et 2054 cm⁻¹ attribuées aux modes de vibration de la liaison Ir-H.

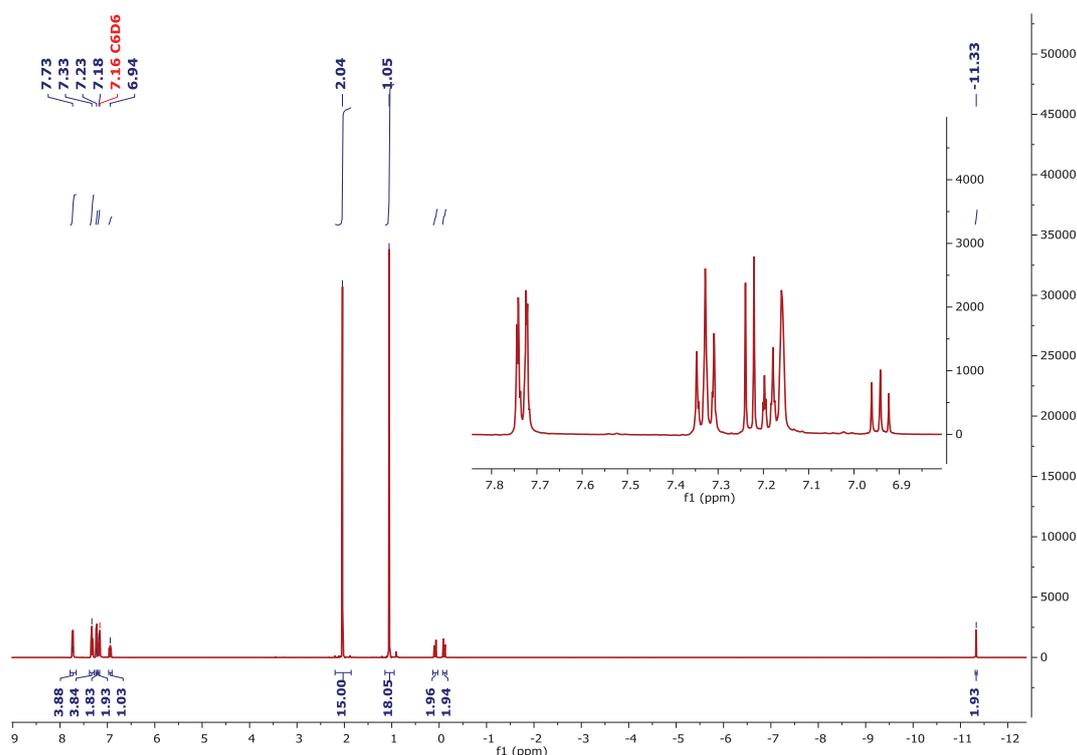


Figure 38 - Spectre RMN ¹H (293K, 400 MHz, C₆D₆) du complexe 15.

L'analyse de la structure cristallographique du complexe **15**, obtenue par DRX sur monocristal, confirme la formation de l'espèce désirée (**Figure 39**). L'introduction du ligand phénoxyde dans la sphère de coordination du tantale n'influence pas de manière significative la liaison Ta1-Ir1 (2.386(6) Å), qui n'est que 0.03 Å plus longue que celle observée dans le complexe initial, **1**. Les autres paramètres structuraux sont également très semblables à ceux du composé **1**. L'iridium reste dans une géométrie *tabouret de piano* avec un angle de 151° entre le ligand Cp* et la liaison Ta1-Ir1 confirmant une fois de plus la présence d'hydrures terminaux. La longueur

des liaisons Ta1-C1 2.136(6) Å et Ta1-C2 2.168(4) Å correspondent aux valeurs attendues pour des groupements néopentyles. Le tantale adopte une géométrie pseudo-tétraédrique avec des angles proches de 109.5° ($C_{Np}-Ta-C_{Np} = 109.4(1)^\circ$; Ir-Ta- C_{Np} de 108.2(1)° à 112.1(3)°).

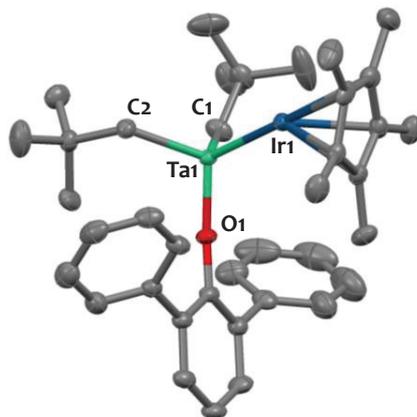


Figure 39 - Structure du complexe 15 à l'état solide, obtenue par DRX. Les ellipsoïdes sont représentés avec une probabilité de 50%. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés pour plus de clarté. Sélection de longueurs de liaisons (Å) et d'angles (deg) Ta1-Ir1 2.386(6), Ta1-O1 1.871(2), Ta1-C1 2.136(6), Ta1-C2 2.168(4), Ir1-Cp*_{centroïde} 1.946(1), Ta1-Ir1-Cp*_{centroïde} 151(2).

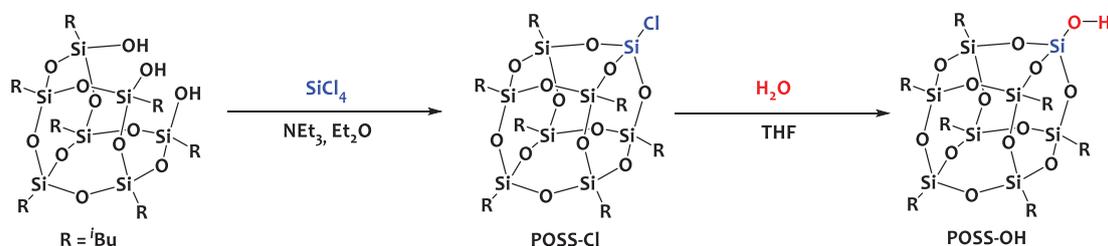
L'obtention d'une espèce phénoxyde monopodale, imitant celle immobilisée sur silice a été un vrai challenge et a finalement été rendue possible en utilisant le diphenylphénol. De ce travail nous tirons trois conclusions principales : (1) la persévérance a du bon, (2) la liaison métal-métal est réactive sous certaines conditions et (3) les espèces monopodales obtenues par chimie organométallique de surface, peuvent être difficiles à stabiliser en solution : ceci illustre une fois encore l'intérêt de la méthodologie COMS qui permet d'obtenir des espèces originales, difficilement accessibles ou instables en phase homogène. Cependant, le complexe **15** est peu stable et commence à se décomposer dès 65°C dans le C₆D₆ (au bout 18 heures, environ 30% du complexe est dégradé à cette température). Nous aurions souhaité déterminer si la présence du ligand phénoxyde avait un impact sur la réactivité du complexe vis-à-vis de H₂ (décrite dans le chapitre II). Cependant la faible stabilité thermique du complexe **15** n'a pas permis cette étude et a impliqué la recherche d'un autre modèle.

III.4 Utilisation de ligands « Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane » (POSS)

III.4.1 Synthèse et caractérisation de la cage de Feher $[(CH_3)_2CHCH_2]_7Si_8O_{12}OH$

Le dérivé « Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane » $(iBu)_7Si_7O_{12}SiOH$ (**POSS-OH**), comportant un seul groupement hydroxyle, est synthétisé en adaptant les protocoles expérimentaux établis par Duchateau et son équipe ainsi que par Feher dans les années 1990.^{321,322} Ce composé est synthétisé à partir du trisilanol $[(CH_3)_2CHCH_2]_7Si_7O_9(OH)_3$ (**Schéma 67**). Ce dernier est mis à réagir avec 1.0 équivalent de tétrachlorure de silicium et 3.0 équivalents de triéthylamine pour conduire au dérivé chloré $(iBu)_7Si_7O_{12}SiCl$ (**POSS-Cl**) avec un rendement de 95%. Le monosilanol est obtenu par hydrolyse du dérivé **POSS-Cl** par une solution THF/ H_2O avec un ratio 2:1 pendant 50 heures à température ambiante (**Schéma 67**). Le produit se présente sous forme de poudre blanche stable à l'air après évaporation des composés volatiles. Plusieurs extractions au pentane, suivies de lavages aqueux, sont nécessaires pour éliminer toute trace de HCl résiduel et atteindre un pH neutre.

Schéma 67 - Synthèse de la cage silsesquioxane $(iBu)_7Si_7O_{12}SiOH$ (POSS-OH) à partir du dérivé trisilanol $(iBu)_7Si_7O_9(OH)_3$

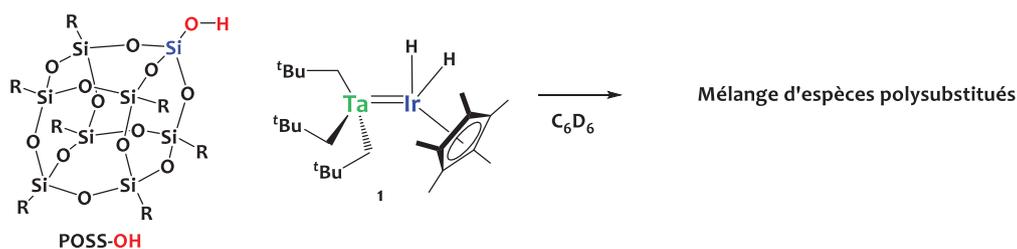


Avant son utilisation, le produit **POSS-OH** est séché 24 heures sous vide dynamique (10^{-5} mBar) et est stocké en boîte à gants. Le spectre RMN 1H de ce composé dans le C_6D_6 présente 4 résonances à 2.06 (m, $^3J_{HH} = 7Hz$, 7H, CH), 1.99 (1H, SiOH), 1.07 (m, $^3J_{HH} = 7Hz$, 42H, CH_3) et 0.82 (m, $^3J_{HH} = 7Hz$, 14H, CH_2) ppm, en accord avec la structure de ce dérivé.

III.4.2 Utilisation de POSS-OH comme modèle de silice pour la formation de complexes polymétalliques en une étape

La réactivité du complexe $[\{\text{Ta}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_3\}\{\text{IrH}_2(\text{Cp}^*)\}]$ **1** vis-à-vis du silanol **POSS-OH** (1 équivalent) a été étudiée dans le C_6D_6 (**Schéma 68**).

Schéma 68 - Réactivité de POSS-OH avec le complexe 1.



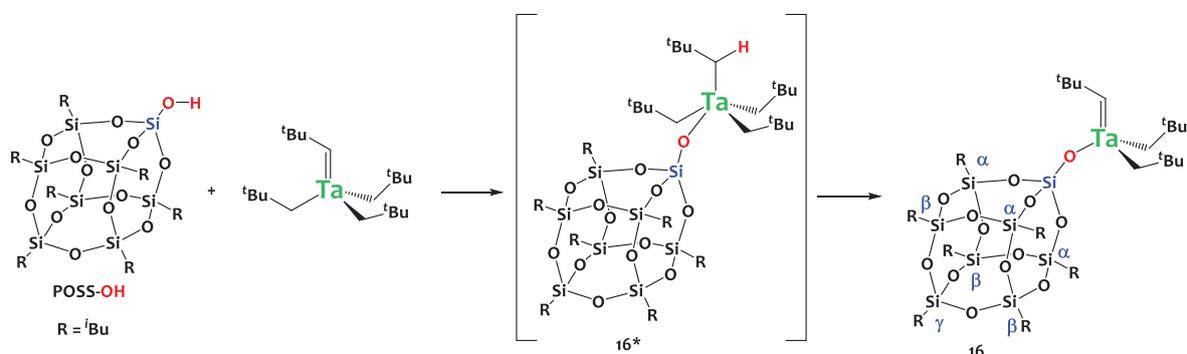
De manière surprenante, alors même que le silsesquioxane **POSS-OH** pourrait sembler plus encombré que le tris-tert-butoxy silanol, la réaction conduit à la formation d'un mélange de produits poly-substitués. Comme dans le cas des phénols peu encombrés, la réaction a été répétée en faisant varier la stœchiométrie **1:POSS-OH** dans des rapports 0.5:1, 1:1, 1:2, 1:3 et 1:4. Cependant, la complexité des signatures RMN ^1H , liée notamment à la superposition d'un grand nombre de signaux dans la zone des résonances des ligands isobutyles du silsesquioxane, a rendu impossible la différenciation des espèces. Au regard de la quantité de complexe **1** n'ayant pas réagi dans chaque cas, il est évident que des processus de poly-substitution, tels qu'observés dans le cas des phénols, se produisent. La réactivité a été tentée à froid (-40°C) dans le pentane ou le toluène à -40°C , mais cela n'a cependant pas permis d'éviter la formation d'un mélange d'espèces. La poursuite des investigations avec cette voie de synthèse a donc été stoppée.

III.4.3 Utilisation de POSS-OH comme modèle de silice pour la formation de complexes polymétallique en deux étapes

III.4.3.1 *Synthèse du monosiloxyde de tantale $\{(\text{tBu})_7\text{Si}_7\text{O}_{12}\text{SiO}\}\text{Ta}(\text{CH}^t\text{Bu})(\text{CH}_2^t\text{Bu})_2$ **16***

Dans le but d'anticiper la synthèse multi-étapes de complexes hétérobimétalliques à la surface de la silice présentée dans le Chapitre IV, section IV.3, nous nous sommes intéressés à la formation de l'espèce monopodale de tantale $\{(\text{tBu})_7\text{Si}_7\text{O}_{12}\text{SiO}\}\text{Ta}(\text{CH}^t\text{Bu})(\text{CH}_2^t\text{Bu})_2$ **16**. Ces

travaux sont basés sur une étude publiée en 2001, dans laquelle il a été montré que l'utilisation de la cage de silsesquioxane $(c\text{-C}_5\text{H}_9)_7\text{Si}_7\text{O}_{12}\text{SiOH}$, après réaction avec $\text{Ta}(\text{CH}^t\text{Bu})(\text{CH}_2^t\text{Bu})_3$, conduisait à la formation du complexe monopodal $(c\text{-C}_5\text{H}_9)_7\text{Si}_7\text{O}_{12}\text{SiO}\{\text{Ta}(\text{CH}^t\text{Bu})(\text{CH}_2^t\text{Bu})_2$. Ceci a permis de modéliser de façon convaincante la réactivité de $\text{Ta}(\text{CH}^t\text{Bu})(\text{CH}_2^t\text{Bu})_3$ avec les silanols de surface de la silice pour conduire au complexe $[=\text{SiO})\text{Ta}(\text{CH}^t\text{Bu})(\text{CH}_2^t\text{Bu})_2]$.³²³ Bien que la cage silsesquioxane **POSS-OH** (paragraphe III.4.1) utilisée dans notre cas possède des substituants carbonés légèrement différents de ceux du dérivé POSS utilisé dans cette première étude, la chimie observée est similaire et le composé analogue $\{(\text{tBu})_7\text{Si}_7\text{O}_{12}\text{SiO}\}\text{Ta}(\text{CH}^t\text{Bu})(\text{CH}_2^t\text{Bu})_2$ **16** a été obtenu. Le suivi de réaction par RMN ^1H montre la formation de l'intermédiaire tétraalkyle **16*** (Schéma 69), résultant de l'addition-1,2 du groupement OH sur la fonction alkylidène $\text{Ta}=\text{C}$, comme intermédiaire de réaction. Le complexe **16** est obtenu après un chauffage de 30 min à 60°C permettant le processus d'élimination $\alpha\text{-H}$, libérant un équivalent de néopentane. Le produit est isolé par précipitation à froid dans l'HMDSO avec un rendement de 85%.

Schéma 69 - Réaction de $\text{Ta}(\text{CH}^t\text{Bu})(\text{CH}_2^t\text{Bu})_3$ avec $(\text{tBu})_7\text{Si}_7\text{O}_{12}\text{SiOH}$ 

Le spectre RMN ^1H du complexe **16**, enregistré dans le C_6D_6 , présente les résonances caractéristiques du ligand néopentylidène à 4.75 (1H) et 1.42 (9H) ppm. L'ensemble des autres signaux observés sur le spectre RMN ^1H de ce composé (Figure 40) sont en adéquation avec la structure proposée. La présence du groupement alkylidène est également confirmé par RMN ^{13}C , avec l'observation d'une résonance caractéristique à 245.2 ppm, valeur conforme à celle observée pour des complexes similaires.^{90,108,113,284,324} L'obtention d'une espèce monosiloxyde de tantalum est donc rendue possible par l'utilisation de la cage silsesquioxane avec un excellent rendement. L'étude de sa réactivité envers le polyhydrure d'iridium Cp^*IrH_4 a donc été étudiée

afin d'apporter un éclairage moléculaire aux processus de formation d'espèces Ta/Ir à la surface de la silice.

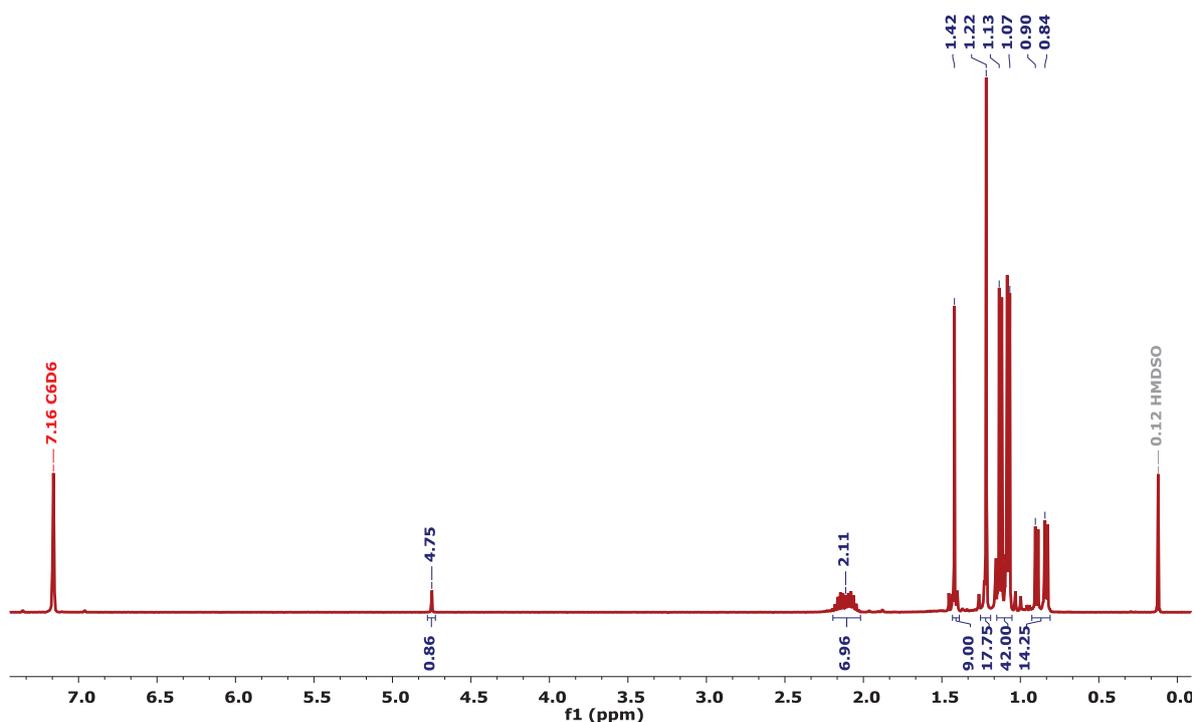


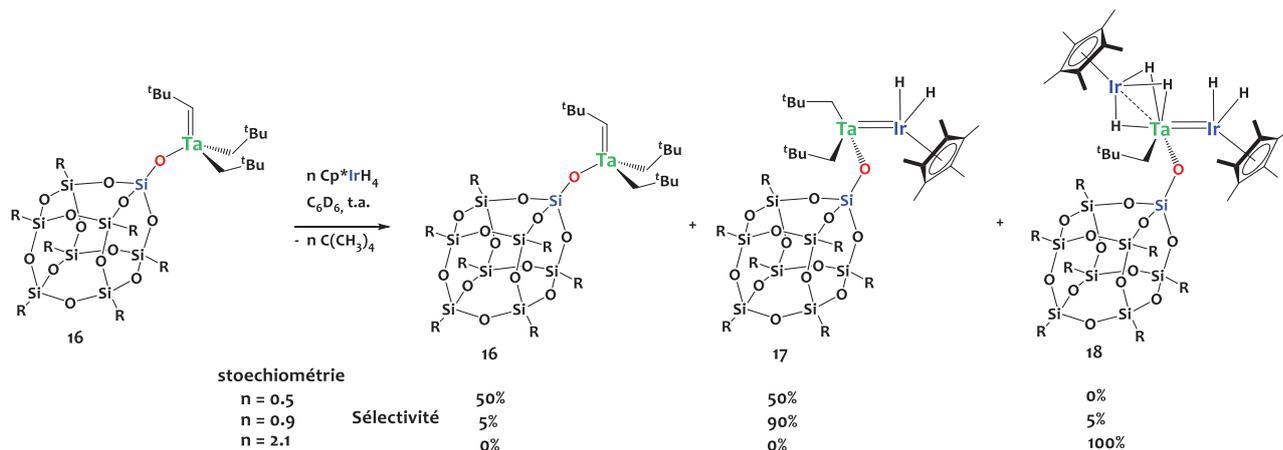
Figure 40 - Spectre RMN ^1H (293K, 400 MHz, C_6D_6) du complexe **16**.

III.4.3.2 Etude la réactivité de $\{(\text{iBu})_7\text{Si}_7\text{O}_{12}\text{SiO}\}\text{Ta}(\text{CH}^t\text{Bu})(\text{CH}_2^t\text{Bu})_2$ avec Cp^*IrH_4

La réaction entre le complexe **16** et Cp^*IrH_4 , réalisée à température ambiante dans le C_6D_6 avec un rapport stœchiométrique 2:1, montre la formation quantitative du complexe hétérobimétallique $[\{\text{Ta}(\text{iBu})_7\text{Si}_7\text{O}_{12}\text{SiO}\}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_2\}\{\text{IrH}_2(\text{Cp}^*)\}]$ **17** désiré par RMN ^1H (Schéma 70), ainsi que les résonances du complexe **16** résiduel, comme attendu puisque le dérivé d'iridium a été introduit en défaut (ce dernier est totalement consommé au cours de la réaction). Cependant lorsque la quantité de Cp^*IrH_4 introduite augmente, on observe non seulement la formation du complexe hétérobimétallique **17**, mais également celle du complexe hétérotrimétallique, $[\{\text{Ta}(\text{iBu})_7\text{Si}_7\text{O}_{12}\text{SiO}\}(\text{CH}_2^t\text{Bu})\}\{\text{Ir}_2\text{H}_5(\text{Cp}^*)_2\}]$ **18**, de façon concomitante. En effet, lors d'un ajout 0.9 équivalents de Cp^*IrH_4 , 5% de complexe **18** est formé, et lors de l'ajout de 2 équivalents, 100%

de complexe **18** est obtenu. Cette réactivité est liée à la compétition entre l'addition du Cp^*IrH_4 sur le complexe bimétallique **17**, conduisant au complexe trimétallique **18**, et l'addition du Cp^*IrH_4 sur le complexe monométallique **16**, conduisant au composé bimétallique **17** (Schéma 70).

Schéma 70 - Réaction du complexe monométallique de tantale **16** avec Cp^*IrH_4 .



Afin de vérifier si cette sur-réactivité pouvait être liée aux conditions réactionnelles (solvant, concentration), la réaction a été répétée à plus grosse échelle dans le pentane ainsi que dans le toluène avec un rapport stœchiométrique Ta:Ir = 1:1. Lorsque la réaction est réalisée dans le pentane à 25°C pendant 10 minutes, le complexe bimétallique **17** est obtenu avec un rendement de 56% et les complexes **16** et **18** à hauteur de 22%. La réaction a également été effectuée à froid (-40°C) et la sélectivité n'est pas modifiée (58% du complexe **17**). Lorsque la réaction est conduite dans le toluène à 25°C pendant 10 minutes, le produit majoritaire est le complexe bimétallique **17** (88%) mais on observe également les complexes **16** et **18** à hauteur de 6%.

Dans l'objectif de confirmer les structures des complexes **17** et **18**, ces derniers ont été isolés. Le complexe $\{(\text{tBu})_7\text{Si}_7\text{O}_{12}\text{SiO}\}\text{Ta}(\text{CH}_2\text{tBu})_2\{\text{IrH}_2(\text{Cp}^*)\}$ **17** est synthétisé dans le toluène à 25°C par réaction de **16** avec 1 équivalent de Cp^*IrH_4 . **17** est ensuite isolé par cristallisation lente à -40°C dans l'HMDSO avec un rendement de 75%. Les données spectroscopiques sont en parfait accord avec la structure envisagée pour ce composé. L'analyse du spectre RMN ^1H complexe **17**

en solution dans le C_6D_6 montre la résonance caractéristique des hydrures à -11.70 ppm et deux singulets à 2.31 et 1.22 ppm correspondant aux groupements Cp^* et tBu (**Figure 41**). Le spectre RMN ^{13}C confirme l'absence d'alkylidène et montre, entre autres, 2 résonances caractéristiques à 107.7 ppm (Ta-CH₂) et 94.9 ppm (C₅(CH₃)₅). Le spectre infrarouge effectué par réflexion diffuse dans le KBr montre 3 signaux distinctifs à 2064, 2032 et 1961 cm^{-1} attribués aux vibrations $\nu(Ir-H)$.

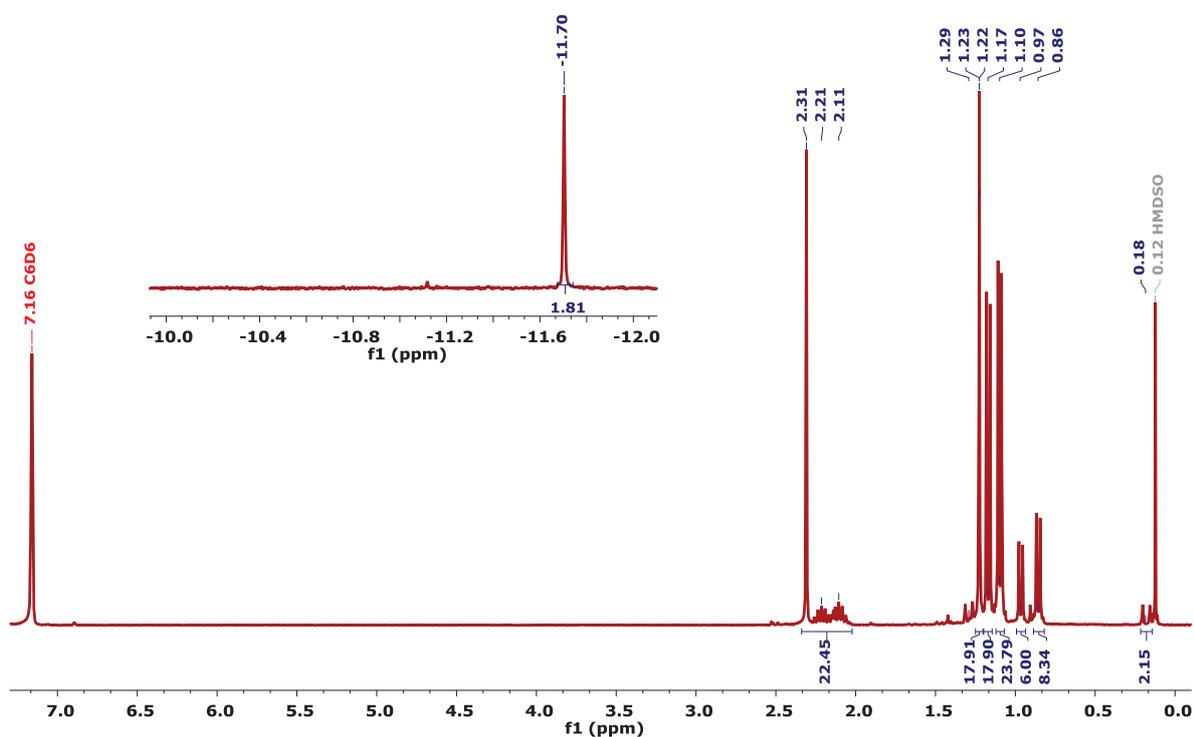


Figure 41 - Spectre RMN 1H (293K, 300 MHz, C_6D_6) du complexe hétérobimétallique 17.

Très peu de structures cristallographiques de complexes monopodales basés sur un ligand silesquioxane ont été reportées dans la littérature, en particulier dans la chimie du tantale, en raison des difficultés expérimentales pour cristalliser ce type d'objets. Cependant, la croissance de cristaux à $-40^\circ C$ dans l'HMDSO, qui ont été collectés puis transportés à $-40^\circ C$ dans de l'huile paratone jusqu'au diffractomètre, a permis d'effectuer une collecte DRX sur monocristal de bonne qualité. La structure du complexe **17**, présentée en **Figure 42**, est en adéquation avec celle proposée. La longueur de liaison Ta1-Ir1 (2.350(2) Å) est de 0.2 Å plus courte que la somme des

même à -40°C . Comme pour le complexe analogue **12** comportant le ligand siloxyde $\{\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3\}$, le silsesquioxane a une forte influence sur la résonance du groupe $\{\text{Ta}-\text{CH}_2\}$ observée en RMN ^{13}C . En effet, on observe un écart de 14.3 ppm entre les résonances correspondantes des complexes **3** (107.93 ppm) et **18** (93.6 ppm). Seule l'analyse du spectre de corrélation RMN $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ HMBC permet de distinguer les deux résonances, superposées dans ce cas, des signaux des carbones portés par les groupes $\{\text{Ta}-\text{CH}_2\}$ et $\{\text{C}_5(\text{CH}_3)_5\}$ à 93.6 ppm (**Figure 43**).

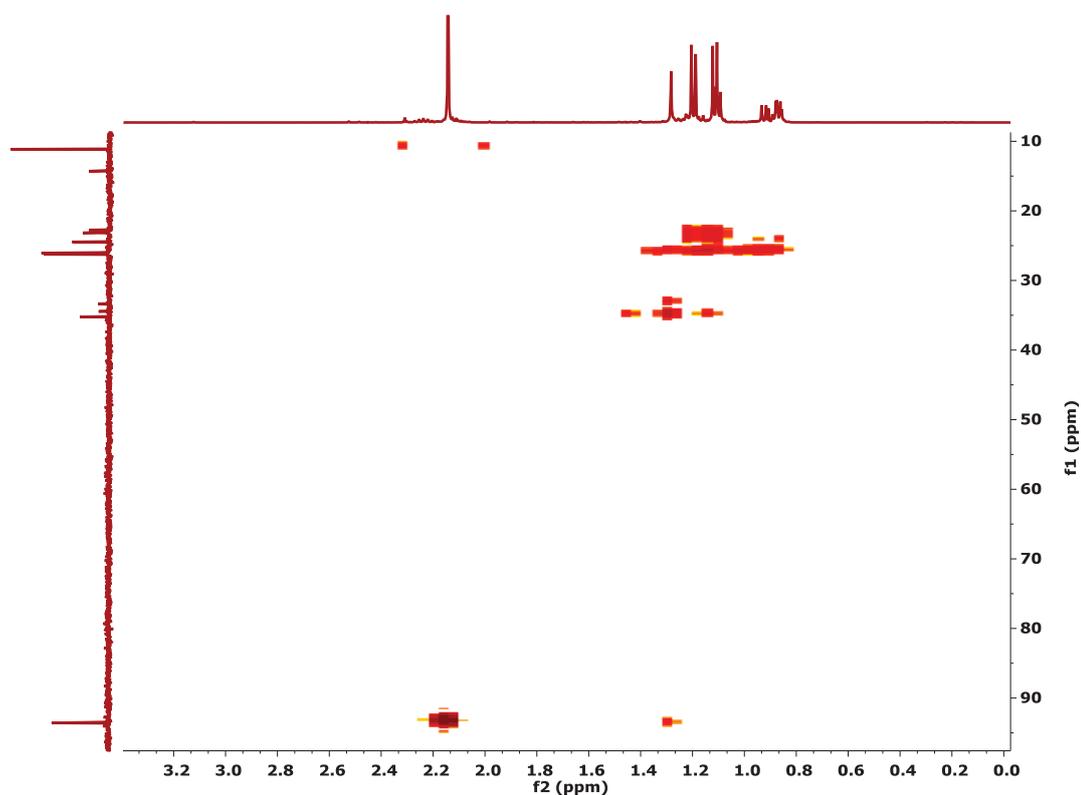


Figure 43 - Spectre RMN $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ HMBC (400 MHz/101 MHz, C_6D_6) du composé **18.**

La caractéristique principale de la structure à l'état solide du complexe **18**, obtenue par DRX et présentée en **Figure 44**, est la forte disparité observée entre les distances intermétalliques et la géométrie des atomes d'iridium, comme observé sur l'ensemble des composés trimétalliques présentant un cœur « TaIr_2 ». Le *formal shortness ratio* de la liaison Ta1-Ir1 est de 0.92 confirmant une liaison d'ordre multiple et celui de la liaison Ta1-Ir2 est de 1.003, indiquant une faible interaction intermétallique. La différence d'orientation des Cp^* vis-à-vis des liaisons Ta1-Ir1 et Ta1-Ir2 confirment la présence d'hydrures terminaux dans le premier cas et pontants

dans le deuxième cas. Les autres paramètres métriques des structures des complexes trimétalliques **3**, **12**, et **18** sont similaires.

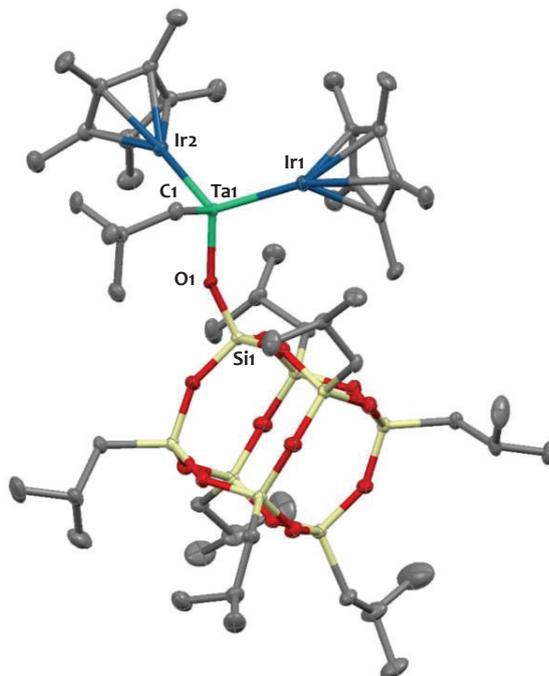


Figure 44 - Structure du complexe 18 obtenue par DRX sur monocristal. Les ellipsoïdes sont représentés avec une probabilité de 30%. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté. Sélection de longueurs de liaisons (Å) et d'angles (deg) : Ta1-Ir1 2.3893(5), Ta1-Ir2 2.6113(4), Ta1-O1 1.902(5), Ta1-C2 2.185(9), Ir1-Cp*_{centroïde} 1.927(1), Ir2-Cp*_{centroïde} 1.855(1), Ta1-Ir1-Cp*_{centroïde} 151.38(1), Ta1-Ir2-Cp*_{centroïde} 177.83(1), Ir1-Ta1-Ir2 112.05(2), Ta1-O1-Si1 152.6(4).

Il est intéressant de noter que, suite à la formation du complexe $\{(\text{iBu})_7\text{Si}_7\text{O}_{12}\text{SiO}\}\text{Ta}(\text{CH}_2\text{iBu})_2\{\text{IrH}_2(\text{Cp}^*)\}$ **17**, nous avons étudié sa réactivité sous 800 mBar de H_2 dans le C_6D_6 et le toluène- d_8 , dans une gamme de température de 25 à 110°C. Cependant, la réaction conduit à un mélange d'espèces, dont la discrimination est rendue difficile par la superposition d'un grand nombre de signaux dans la zone des résonances des ligands isobutyles du silsesquioxane. L'isolation et l'observation de complexes comportant des hydrures de tantalum suite à cette réaction d'hydrogénolyse n'ont donc pas été possibles.

III.5 Conclusion et remarques

Les travaux présentés dans ce chapitre ont été focalisés sur la recherche de modèles moléculaires pour permettre une meilleure compréhension des espèces de surfaces attendues et décrites dans le chapitre suivant. Ces résultats ont mis en lumière que l'utilisation du tris(tert-butoxy)silanol ($\text{HOSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3$), comme modèle des silanols isolés à la surface de la silice, n'est pas toujours adéquat en raison des réactions de poly-substitutions observées avec le complexe **1**. Cependant, ces résultats ont également souligné que la réaction des silanols est localisée sur le tantale. De plus, ces résultats démontrent la nécessité de travailler avec une silice déshydroxylée contenant majoritairement des silanols isolés afin d'éviter les processus de poly-protonolyse.

Comme modèle alternatif, notre attention s'est portée sur les dérivés phénoliques. Dans ce cas, l'encombrement stérique en position *ortho* du groupement hydroxyle joue un rôle primordial pour éviter des phénomènes de poly-substitution. Ces travaux ont montré que la réaction d'addition oxydante d'un groupe R-O-H est possible sur la liaison Ta=Ir, en plus des réactions de protonolyse (ces dernières semblant cependant plus favorables). L'utilisation d'un dérivé phénolique avec un profil stérique adéquat, le 2,6-diphénylphénol, a permis d'isoler le produit de monosubstitution sur le tantale. L'obtention de ce composé permet de montrer que la structure générale de l'espèce hétérobimétallique demeure peu changée après la réaction de monoprotionolyse.

La troisième partie de cette étude s'est portée sur l'utilisation d'un dérivé de type polysilsesquioxane comme modèle des silanols isolés de la silice. Son fort encombrement stérique permet l'accès au complexe de tantale monopodal $\{(\text{tBu})_7\text{Si}_7\text{O}_{12}\text{SiO}\}\text{Ta}(\text{CH}^t\text{Bu})(\text{CH}_2^t\text{Bu})_2$ **16**. Ces travaux permettent de comprendre les phénomènes réactionnels pouvant se produire lors de la construction, étape par étape, d'assemblages polymétalliques à la surface de la silice. Ils ont en outre permis d'isoler les espèces monopodales bimétallique $\{(\text{tBu})_7\text{Si}_7\text{O}_{12}\text{SiO}\}\text{Ta}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_2\{\text{IrH}_2(\text{Cp}^*)\}$ **17** et trimétallique $\{(\text{tBu})_7\text{Si}_7\text{O}_{12}\text{SiO}\}\text{Ta}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_2\{\text{Ir}_2\text{H}_5(\text{Cp}^*)_2\}$ **18**, avec une caractérisation structurale complète par DRX sur monocristal. Ces modèles apportent des éléments de compréhensions essentiels et peuvent servir de référence pour interpréter les

[Chapitre III]

données spectroscopiques enregistrées pour les espèces greffées sur silice et présentées dans le prochain chapitre.

III.6 Partie expérimentale

General considerations.

Unless otherwise noted, all reactions were performed either using standard Schlenk line techniques or in an MBraun inert atmosphere glovebox under an atmosphere of purified argon (<1 ppm O₂/H₂O). Glassware and cannulae were stored in an oven at ~100 C for at least 12 h prior to use. Toluene, *n*-pentane, Et₂O and THF were purified by passage through a column of activated alumina, dried over Na/benzophenone, vacuum-transferred to a storage flask and freeze-pump-thaw degassed prior to use. Hexamethyldisiloxane (HMDSO) was refluxed and distilled from CaH₂, freeze-pump-thaw degassed and stored over 4 Å molecular sieves prior to use. Deuterated solvents (THF-*d*₈, toluene-*d*₈ and C₆D₆), were dried over Na/benzophenone vacuum-transferred to a storage flask and freeze-pump-thaw degassed prior to use. All other reagents were acquired from commercial sources, freeze-pump-thaw degassed if liquids, and used as received.

NMR Spectroscopy.

Solution NMR spectra were recorded on Bruker AV-300, AVQ-400 and AV-500 spectrometers. Chemical shifts were measured relative to residual solvent peaks, which were assigned relative to an external TMS standard set at 0.00 ppm. ¹H and ¹³C NMR assignments were confirmed by ¹H-¹H COSY and ¹H-¹³C HSQC and HMBC experiments.

IR Spectroscopy

Samples for IR spectroscopy were prepared in a glovebox, diluted in KBr and sealed under argon in a DRIFT cell equipped with KBr windows and analyzed on a Nicolet 670 FT-IR spectrometer.

Elemental analyses

Analyses were performed under inert atmosphere either at the School of Human Sciences, Science Center, London Metropolitan University or at Mikroanalytisches Labor Pascher, Germany.

X-ray crystallography

X-ray structural determinations were performed at the centre de diffractométrie Henri Longchambon, Université de Lyon. A suitable crystal coated in Parabar oil was selected and

mounted on a Gemini kappa-geometry diffractometer (Rigaku Oxford Diffraction) equipped with an Atlas CCD detector and using Mo radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Intensities were collected at 150 K by means of the CrysAlisPro software. Reflection indexing, unit-cell parameters refinement, Lorentz-polarization correction, peak integration and background determination were carried out with the CrysAlisPro software. An analytical absorption correction was applied using the modeled faces of the crystal.²⁸⁶ The resulting set of hkl was used for structure solution and refinement. The structures were solved by direct methods with SIR97²⁸⁷ and the least-square refinement on F^2 was achieved with the CRYSTALS software.²⁸⁸ All non-hydrogen atoms were refined anisotropically. The hydrogen atoms were all located in a difference map, but those attached to carbon atoms were repositioned geometrically. The H atoms were initially refined with soft restraints on the bond lengths and angles to regularize their geometry (C---H in the range 0.93--0.98 \AA , O---H = 0.82 \AA) and Uiso(H) (in the range 1.2-1.5 times Ueq of the parent atom), after which the positions were refined with riding constraints.

POSS-OH synthesis

To a transparent Et₂O (50mL) solution of $[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2]_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$ (1.71g, 2.16 mmol) was added NEt₃ (0.91mL, 6.48 mmol) and SiCl₄ (0.3 mL, 2.6 mmol) at room temperature. After complete addition under stirring, a white precipitate was observed. The mixture was stirred 12 hours at room temperature. The precipitate, [Et₃NH]Cl, was filtered and washed with Et₂O (3*10mL). Evaporation of the filtrate *in vacuo* yielded $[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2]_7\text{Si}_8\text{O}_{12}\text{Cl}$, **POSS-Cl**, as a white powder. The crude product was then suspended in a THF/H₂O mixture (20/1, 60mL) and refluxed for 18 hours. Evaporation of the volatiles afforded crude $[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2]_7\text{Si}_8\text{O}_{12}\text{OH}$, **POSS-OH**, as a white powder. The solid was dissolved in pentane (20 mL) and the organic phase was washed with H₂O until pH=7. The volatiles were removed *in vacuo* and the resulting solid was dried 24 hours under dynamic high vacuum (10^{-5} mBar) yielding pure $[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2]_7\text{Si}_8\text{O}_{12}\text{OH}$, **POSS-OH**, as white powder (1.6 g, 1.95 mmol, 90%). ¹H NMR (300 MHz, 293K, C₆D₆) δ 2.06 (m, ³J_{HH} = 7Hz, 7H, CH), 1.99 (1H, SiOH), 1.07 (m, ³J_{HH} = 7Hz, 42H, CH₃), 0.82 (m, ³J_{HH} = 7Hz, 14H, CH₂).

[{Ta(OSi(O^tBu)₃)₂(CH₂^tBu)}{IrH₂(Cp*)}] 8

To a toluene solution (5 mL) of complex **1** (46 mg, 0.06 mmol, 1 eq.) was added dropwise a toluene solution (5 mL) of [HOSi(O^tBu)₃]₂ (33 mg, 0.12 mmol, 2 eq.) at room temperature. The solution was stirred 18 hours at 70°C leading to a pale yellow solution. Volatiles were removed under vacuum affording a yellow powder. The crude product was dissolved in the minimum amount of pentane and stored at -40°C for 3 days to yield yellow crystals of **8** (55 mg, 0.05 mmol, 80%). Single crystals suitable for X-ray diffraction were obtained similarly. ¹H NMR (400 MHz, 293K, C₆D₆) δ = 2.33 (s, 15H, Cp*), 1.52 (s, 54H, O^tBu), 1.36 (s, 9H, CH₂^tBu), 1.13 (s, 2H, Ta-CH₂), -11.64 (s, 2H, Ir-H). ¹³C NMR (101 MHz, 293K, C₆D₆) δ = 93.28 (C₅Me₅), 92.77 (Ta-CH₂), 72.91 (OC(CH₃)₃), 34.97 (CH₂C(CH₃)₃), 32.99 (CH₂C(CH₃)₃), 31.61 (OC(CH₃)₃), 11.08 (C₅Me₅). DRIFT (293K, cm⁻¹) ν = 2973 (s, ν_{C-H}), 2930 (m, ν_{C-H}), 2898 (m, ν_{C-H}), 2871 (w, ν_{C-H}), 2022 (m, ν_{Ir-H}), 1472 (m), 1388 (s), 1364 (s), 1240 (s), 1191 (s), 1061 (s), 1027 (s), 1004 (s), 934 (s), 831 (s), 805 (m), 703 (m). Elemental analysis calcd (%) for C₃₉H₈₂O₈Si₂TaIr: C 42.26, H 7.46; found: C 42.42, H 7.43.

[{Hf(OSi(O^tBu)₃)(CH₂^tBu)₂} (μ-H)₃IrCp*] 10

To a pentane solution (5 mL) of **2** Np₃Hf(μ-H)₃IrCp* (150 mg, 0.21 mmol, 1eq.) was added dropwise a pentane solution (10 mL) of [HOSi(O^tBu)₃]₂ (55 mg, 0.21 mmol, 1eq.). The colorless solution was stirred 1 hour at room temperature and volatiles were removed *in vacuo* affording a white powder. The crude product was dissolved in the minimum amount of HMDSO and stored at -40°C for 3 days to yield white crystals of **10** (58.3 mg, 0.12 mmol, 58%). ¹H NMR (500 MHz, 293K, C₆D₆) δ 1.94 (s, 15H, Cp*), 1.54 (s, 27H, O^tBu), 1.39 (s, 18H, ^tBu), 0.95 (d, ²J_{HH} = 13 Hz, 2H, Hf-CH₂), 0.75 (d, ²J_{HH} = 13 Hz, 2H, Hf-CH₂), -11.96 (s, 2H, Ir-H). ¹³C NMR (75 MHz, 293K, C₆D₆) δ 99.35 (Hf-CH₂), 92.00 (C₅Me₅), 72.48 (Si-O-C(CH₃)₃), 36.01 (CH₂-C(CH₃)₃), 35.85 (CH₂-C(CH₃)₃), 31.96 (Si-O-C(CH₃)₃), 10.83 (C₅Me₅). DRIFT (293K, cm⁻¹) ν = 2974 (s, ν_{C-H}), 2949 (s, ν_{C-H}), 2862 (m, ν_{C-H}), 2099-1860 (br, ν_{Ir-H}), 1471 (m), 13.87 (m), 1194 (m), 1064 (m), 986 (m), 830 (w), 701(w).

[{Ta(OSi(O^tBu)₃)(CH₂^tBu)}{Ir₂H₅(Cp*)₂}] 12

A colorless pentane solution (4 mL) of HOSi(O^tBu)₃ (13.4 mg, 0.51 mmol, 1 eq.) was added dropwise to an orange pentane solution (10 mL) of **3** (50.0 mg, 0.51 mmol, 1 eq.). The reaction mixture turned slightly lighter and was stirred at room temperature for 2h. The volatiles were

[Chapitre III]

removed *in vacuo* to yield orange solid (58 mg). The crude product was dissolved in the minimum amount of pentane and stored at -40°C overnight to yield yellow crystals of **12** (223 mg, 0.23 mmol, 88%). Single crystals suitable for X-ray diffraction were obtained similarly. ¹H NMR (400 MHz, 293K, C₆D₆) δ = 2.15 (s, 30H, Cp*), 1.56 (s, 27H, ^tBu), 1.33 (s, 9H, ^tBu), 1.08 (s, 2H, Ta-CH₂), -11.14 (s, 5H, Ir-H). ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, 293K, C₆D₆) δ = 93.4 (Ta-CH₂), 93.3 (C₅Me₅), 72.8 (OC(CH₃)₃), 35.6 (CH₂C(CH₃)₃), 34.2 (CH₂C(CH₃)₃), 32.1 (OC(CH₃)₃), 11.2 (C₅Me₅). DRIFT (293K, cm⁻¹) ν = 2974 (s, ν_{C-H}), 2920 (s, ν_{C-H}), 2857 (s, ν_{C-H}), 2793 (m, ν_{C-H}), 2711 (w, ν_{C-H}), 2034 (s, ν_{Ir-H}), 1948 (s, ν_{Ir-H}), 1470 (s), 1362 (s), 1339 (s), 1195 (s), 1062 (s), 964 (s), 825 (m), 704 (w).

[{Ta(2,6-(CH₃)₂-C₆H₃O)₄}{IrH₃(Cp*)}] **13**

A colorless solution of xylenol (67.4 mg, 0.552 mmol, 4 eq) in pentane (4 mL) was added dropwise to an orange solution of complex **1** (100.2 mg, 0.138 mmol, 1 eq) in pentane (4 mL) at room temperature. The solution was firstly orange, then turned to yellow, and a beige precipitate was observed. After, 19h of stirring at room temperature, the beige precipitate was filtered off and dried under vacuum leading a beige solid as crude product (122 mg). The solid was purified by crystallization in a mixture of pentane and toluene (17 mL, 7:3) at -40°C for 2 days to yield white crystals of **13** (113 mg, 0.113 mmol, 82%). ¹H NMR (500 MHz, 293K, C₆D₆) δ 6.88 (d, ²J_{HH} = 6 Hz, 8H, CH_{Ar-m}), 6.68 (t, ²J_{HH} = 6 Hz, 4H, CH_{Ar-p}), 2.40 (s, 24H, CH₃ Me_{xylenol}), 1.82 (s, 15H, Cp*), -10.75 (s, 3H, Ir-H). ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, C₆D₆) δ 161.28 (*ipso*-C_{Ph}), 128.33 (*m*-C_{Ph}), 127.35 (*o*-C_{Ph}), 121.09 (*p*-C_{Ph}), 97.11 (Cp*), 18.62 (CH₃ xylenol), 10.41 (CH₃ Cp*). DRIFT (293K, cm⁻¹) ν = 3062.8 (w, ν_{C-H}), 3012.1 (m, ν_{C-H}), 2945.6 (s, ν_{C-H}), 2910.8 (s, ν_{C-H}), 2847.5 (m, ν_{C-H}), 2185.8 (m, ν_{Ir-H}), 2103.4 (s, ν_{Ir-H}), 1587.3 (m), 1465.4 (s), 1420.7 (m), 1383.1 (w), 1295.5 (m), 1266.8 (s), 1238.2 (m), 1215.0 (s), 1089.7 (m), 1027.1 (w), 880.4 (s).

[{Ta(2,6-(Ph)₂-C₆H₃O)(CH₂^tBu)₂}{IrH₂(Cp*)}] **15**

A pentane:toluene solution (8 mL, 7:1) of 2,6-diphenylphenol (69 mg, 0.28 mmol, 1 eq) was added at room temperature to a 4 mL pentane solution of complex **1** (200 mg, 0.28 mmol, 1 eq.) under vigorous stirring. The reaction mixture was stirred for 2 hours at room temperature yielding an orange solution. The volatiles were removed *in vacuo* to yield **15** as an orange powder (238 mg, 0.27 mmol, 96 %). Single crystals suitable for X-Ray diffraction were grown from a saturated

[Chapitre III]

solution of **15** in the minimum amount of pentane stored at -40°C for 5 days. ^1H NMR (400 MHz, 293K, C_6D_6) $\delta = 7.73$ (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, 4H, H_{Ar}), 7.33 (m, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 4H, H_{Ar}), 7.23 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, 2H, H_{Ar}), 7.18 (tt, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, 2H, H_{Ar}), 6.94 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 1H, H_{Ar}), 2.04, (s, 15H, Cp^*), 1.05 (s, 18H, ^tBu), 0.08 (d, $^2J_{\text{HH}} = 14.4$ Hz, 2H, Ta- CH_2), -0.11 (d, $^2J_{\text{HH}} = 14.4$ Hz, 2H, Ta- CH_2), -11.33 (s, 2H, Ir-H). ^{13}C NMR (101 MHz, 293K, C_6D_6) $\delta = 156.35$ (C_{Ar}), 139.74 (C_{Ar}), 133.33 (C_{Ar}), 130.83 (C_{Ar}), 130.76 (C_{Ar}), 128.89 (C_{Ar}), 127.67 (C_{Ar}), 122.66 (C_{Ar}), 111.96 (Ta- CH_2), 94.18 (C_5Me_5), 34.91 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 33.58 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 10.81 (C_5Me_5). DRIFT (293K, cm^{-1}) 3053 (m, $\nu_{\text{C-H}}$), 3022 (m, $\nu_{\text{C-H}}$), 2951 (s, $\nu_{\text{C-H}}$), 2892 (s, $\nu_{\text{C-H}}$), 2854 (s, $\nu_{\text{C-H}}$), 2762 (m, $\nu_{\text{C-H}}$), 2094 (s, $\nu_{\text{Ir-H}}$), 2054 (s, $\nu_{\text{Ir-H}}$), 1453.2 (s), 1415.2 (s), 1381.8 (m), 1359.1 (m), 1246.4 (s), 1083.2 (m), 1029.0 (m), 918.0 (s), 803.5 (w), 758.9 (s), 715.1 (m), 702.6 (m), 612.2 (w). Elemental analysis calcd (%) for $\text{C}_{38}\text{H}_{52}\text{OIrTa}$: C 50.66, H 5.85; found: C 50.83, H 5.84.

$\{({}^t\text{Bu})_7\text{Si}_7\text{O}_{12}\text{SiO}\}\text{Ta}(\text{CH}^t\text{Bu})(\text{CH}_2^t\text{Bu})_2$ **16**

The preparation of **16** was adapted from a literature procedure.³¹³ A pentane (8 mL) solution of $[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2]_7\text{Si}_8\text{O}_{12}\text{OH}$ (1.460 g, 1.75 mmol) was added dropwise to a dark brown pentane (8 mL) solution of **1** (814 mg, 1.75 mmol). The reaction mixture was stirred 24 hours at room temperature and then 30 min at 60°C yielding a pale yellow solution. The volatiles were removed under vacuum, affording a yellow oil. The crude product was dissolved in the minimum amount of HMDSO and stored at -40°C for 3 days yielding orange crystals of **16** (1,825 g, 1.48 mmol, 85%). ^1H NMR (300 MHz, C_6D_6) δ 4.75 (s, 1H, Ta= CH), 2.30 – 1.98 (m, 7H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.42 (s, 9H, ^tBu), 1.22 (s, 18H, ^tBu), 1.13 (d, $J = 6.6$ Hz, 18H, α - $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.07 (m, $J = 6.6$ Hz, 24H, β - $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.90 (d, $J = 7.0$ Hz, 6H, α - SiCH_2), 0.84 (d, $J = 7.0$ Hz, 8H, β - SiCH_2). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, C_6D_6) δ 245.1 (Ta= $\text{CHC}(\text{CH}_3)_3$), 95.9 (Ta- CH_2), 45.7 (Ta= $\text{CHC}(\text{CH}_3)_3$), 34.8-34.0 (CH_3), 26.1 (CH_3), 24.4 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 22.9 (SiCH_2). Elemental analysis calcd (%) for $\text{C}_{43}\text{H}_{95}\text{O}_{13}\text{Si}_8\text{Ta}$: C 42.13, H 7.81; found: C 42.19, H 7.84.

$\{({}^t\text{Bu})_7\text{Si}_7\text{O}_{12}\text{SiO}\}\text{Ta}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_2\{\text{IrH}_2(\text{Cp}^*)\}$ **17**

A colorless toluene (8 mL) solution of Cp^*IrH_4 (89.5 mg, 0.27 mmol) was added dropwise to an orange toluene (8 mL) solution of **16** (364 mg, 0.29 mmol). The reaction mixture was stirred 2 hours at room temperature and volatiles were removed *in vacuo* to yield an orange oil. The

residue was dissolved in the minimum amount of HMDSO and stored at -40°C overnight to yield red crystals identified as **18**. The mixture was filtered off to remove **18** and the filtrate was concentrated and stored at -40°C for 3 days to yield **17** as red crystals (323 mg, 0.22 mmol, 75%). ¹H NMR (300 MHz, C₆D₆) δ 2.31 (s, 15H, Cp*), 2.26 – 2.01 (m, 7H, CH(CH₃)₂), 1.29 (d, *J* = 14.1 Hz, 2H, Ta-CH₂), 1.22 (s, 18H, ^tBu), 1.17 (d, *J* = 6.7 Hz, 18H, α-CH(CH₃)₂), 1.10 (d, *J* = 6.6 Hz, 24H, β-CH(CH₃)₂), 0.97 (d, *J* = 7.0 Hz, 6H, α-SiCH₂), 0.86 (d, *J* = 7.0 Hz, 8H, β-SiCH₂), 0.18 (d, *J* = 14.1 Hz, 2H, Ta-CH₂), -11.70 (s, 2H, Ir-H). ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, THF-*d*₈) δ 107.7 (Ta-CH₂), 94.9 (C₅Me₅), 35.2 (C(CH₃)₃), 34.01 (C(CH₃)₃), 26.1-25.7 (CH₃), 24.7 (CH(CH₃)₂), 23.1-23.0 (SiCH₂), 11.0 (C₅Me₅). Elemental analysis calcd (%) for C₄₈H₁₀₂IrO₁₃Si₈Ta: C 38.82, H 6.92; found: C 38.68, H 6.91.

{(tBu)₇Si₇O₁₂SiO}Ta(CH₂^tBu)₂{Ir₂H₅(Cp*)₂} **18**

A colorless pentane (5 mL) solution of Cp*IrH₄ (50 mg, 0.15 mmol) was added dropwise to an orange pentane (5 mL) solution of **16** (93.3 mg, 0.08 mmol). The reaction mixture was stirred for 2 hours at room temperature and the volatiles were removed *in vacuo* to yield an orange oil. The residue was dissolved in the minimum amount of HMDSO and stored at -40°C overnight to yield red crystals identified as **18** (104 mg, 0.06 mmol, 82%). ¹H NMR (300 MHz, C₆D₆) δ 2.20 (s, 7H, CH(CH₃)₂), 2.14 (s, 30H, Cp*), 1.28 (s, 9H, ^tBu), 1.20 (d, *J* = 6.6 Hz, 18H, α-CH(CH₃)₂), 1.12 (m, 24H, β-CH(CH₃)₂), 0.93 – 0.89 (m, 6H, α-SiCH₂), 0.88 – 0.82 (m, 8H, β-SiCH₂), -11.02 (s, 5H, Ir-H). ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, C₆D₆) δ 93.6 (Ta-CH₂), 93.6 (C₅Me₅), 35.2-33.3 (C(CH₃)₃), 26.3-25.0 (CH₃), 24.5 (CH(CH₃)₂), 23.2-22.8 (SiCH₂), 11.1 (C₅Me₅). Elemental analysis calcd (%) for C₅₃H₁₀₉Ir₂O₁₃Si₈Ta: C 36.49, H 6.30; found: C 35.93, H 6.32.

Chapitre IV

Méthodologies d'accès à des complexes hétérobimétalliques tardifs-précoces supportés sur silice mésoporeuse de type SBA-15

IV. Méthodologies d'accès à des complexes hétérobimétalliques tardifs-précoces supportés sur silice mésoporeuse de type SBA-15

IV.1 Introduction

IV.1.1 Choix du support solide

Les oxydes inorganiques, en particulier la silice et l'alumine, sont couramment utilisés comme supports solides pour immobiliser des complexes organométalliques, en particulier les dérivés des métaux de transition oxophiles qui peuvent être greffés *via* la formation d'une liaison covalente, M-O, robuste, avec ces supports oxygénés. Le contrôle de la texture (surface spécifique, volume poreux, diamètre des pores), de la morphologie et des propriétés physicochimiques (densité et nature des fonctionnalités de surface etc...) du support est essentiel pour un contrôle de la chimie organométallique de surface qui en découle. Dans le cadre de ce travail de thèse, nous nous sommes concentrés sur des matériaux siliciques, par conséquent nous restreindrons notre discussion à ce type de supports.

Il existe une très grande diversité de matériaux siliciques avec des textures/morphologies très diversifiées. Sans affecter directement la chimie de surface à l'échelle moléculaire, c'est-à-dire à l'échelle du site actif, la structuration du support aux échelles micro-, méso- et macroscopique peut avoir un impact important à la fois sur la caractérisation de ces matériaux mais également sur les phénomènes catalytiques. En effet, pour une densité donnée de sites actifs par unité de surface, plus la surface spécifique du matériau sera grande, plus la quantité de matière de sites actifs par gramme de matériau sera grande. Ceci est particulièrement important dans le cas où l'on souhaite caractériser ces sites actifs par des techniques spectroscopiques peu sensibles, comme la RMN du solide, car le rapport signal/bruit est directement corrélé à la quantité de sites analysés. Un autre levier pourrait être d'augmenter la densité de sites actifs par unité de surface, mais ceci n'est pas forcément désirable si l'on souhaite avoir des sites isolés. Il convient donc de choisir des matériaux siliciques à haute surface spécifique afin de maximiser le rapport signal/bruit lors des caractérisations, permettant d'accéder à une description précise de la nature moléculaire des espèces organométalliques de surface.

Il existe une très grande variété de supports siliciques poreux à haute surface spécifique. Le contrôle de la taille des pores joue là encore un rôle important. Les supports microporeux (par exemple zéolithes siliciques) présentent plusieurs inconvénients: d'une part il est possible qu'une partie de la microporosité ne soit pas accessible dans le cas où l'on souhaite greffer un complexe organométallique de taille relativement importante, et d'autre part des phénomènes de limitation par diffusion peuvent apparaître en catalyse lorsque les sites actifs sont sur les parois de micropores très petits. Afin de s'affranchir de ces éventuels problèmes, nous avons donc choisi d'utiliser des supports siliciques mésoporeux, et plus particulièrement la silice de type SBA-15.³²⁵ Cette dernière présente l'avantage d'avoir une très haute surface spécifique avoisinant $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ainsi qu'un réseau mésoporeux bien défini et structuré avec de larges pores longitudinaux de diamètre interne avoisinant 8 nm. Ces pores, sous forme de canaux parallèles, sont organisés en réseau hexagonal 2D et les grains de silice forment des fibres micrométriques (**Figure 45**). Contrairement à d'autres silices mésoporeuses, la SBA-15 présente en outre l'avantage d'être relativement robuste lors de traitements thermiques, sans effondrement du réseau mésoporeux, jusqu'à au moins 750°C . Ceci est particulièrement important dans notre cas, puisqu'un processus de déshydroxylation du matériau, à haute température (voir ci-dessous), est indispensable afin de contrôler la chimie de surface du support solide.

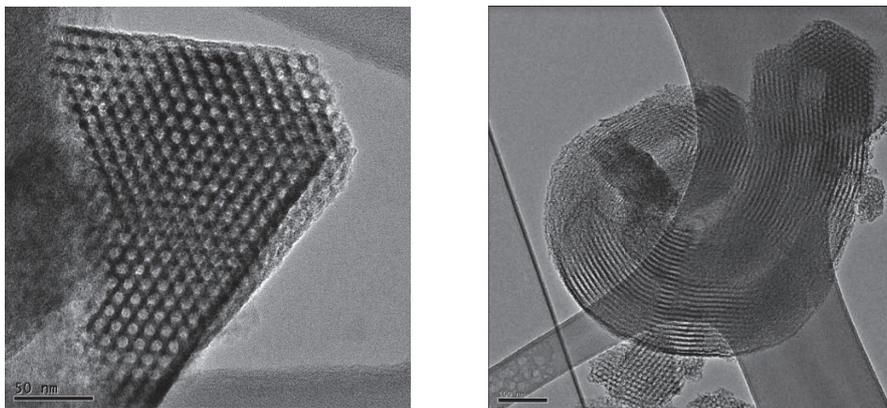


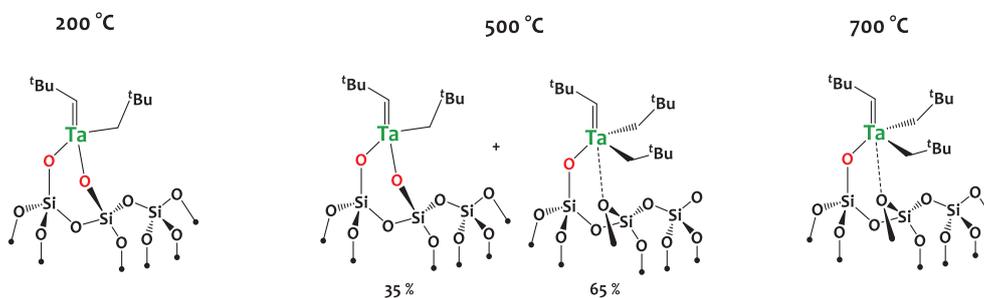
Figure 45 - Image obtenue par microscopie électronique en transmission de la silice SBA-15₇₀₀ montrant le maintien de la mésostructure après traitement thermique à 700°C .

La silice de type SBA-15 est préparée par procédé sol-gel à partir de l'orthosilicate de tétraéthyle, ou tétraéthoxysilane (TEOS), en présence d'un tensioactif, dans le cas présent un

copolymère tri-bloc P123 constitué d'une succession de groupements hydrophiles (polyoxydes d'éthylène) et hydrophobes (polyoxydes de propylène), qui sert de gabarit pour l'assemblage du réseau silicique, garantissant sa bonne structuration.³²⁶ Le tensioactif est ensuite retiré du matériau par un procédé de calcination sous flux d'air sec à 500°C afin de libérer la mésoporosité. Lors de cette étape, il est important que la rampe de température utilisée soit relativement douce: 0.5°C/min jusqu'à 120°C, puis un plateau de 2h à 120°C suivi d'une nouvelle rampe de 0.5°C/min jusqu'à 500°C pendant 10h. Si le chauffage est trop rapide, les flux de chaleur et de gaz ne diffusent pas correctement dans la structure et peuvent provoquer des points de surchauffe localement, pouvant causer un effondrement partiel de la mésostructure.

Le greffage des complexes métalliques sur silice se fait principalement au niveau des groupements silanols de surface, qui servent de point d'ancrage aux métaux sur le support. Comme détaillé dans l'introduction de ce manuscrit de thèse (chapitre I – section I.3.2), le contrôle de la densité et de la nature de ces silanols surfaciques, réalisé par déshydroxylation du support sous haut vide (10^{-5} mBar) à haute température (200°C-700°C), est primordial.⁹⁵ Il permet à la fois de contrôler la densité de sites actifs, leur isolation, mais également leur nature, et notamment le nombre de liaisons métal-oxygène avec le support. Le laboratoire C2P2 possède une grande expertise dans ce domaine, et les travaux historiques concernant l'étude du greffage du complexe de tantale $\text{Ta}(\text{CH}^t\text{Bu})(\text{CH}_2^t\text{Bu})_3$ sur silice permettent d'illustrer de façon plus concrète ce dernier point.

Schéma 71 - Produits issus du greffage de $\text{Ta}(\text{CH}^t\text{Bu})(\text{CH}_2^t\text{Bu})_3$ sur des silices déshydroxylées à 200°C, 500°C et 700°C.



L'utilisation d'un support silicique déshydroxylé à 200°C, comportant une densité de silanols de surface relativement importante et divers types de groupements silanols (silanols

vicinaux et géminaux majoritaires), conduit majoritairement à l'espèce de surface bipodale $[(\equiv\text{SiO})_2\text{Ta}(\text{CH}^t\text{Bu})(\text{CH}_2^t\text{Bu})]$ (**Schéma 71**). Dans le cas d'une silice déshydroxylée à 500°C, la réaction de greffage conduit à un mélange d'espèces bipodales $[(\equiv\text{SiO})_2\text{Ta}(\text{CH}^t\text{Bu})(\text{CH}_2^t\text{Bu})]$ (35%) et monopodales $[\equiv\text{SiOTa}(\text{CH}^t\text{Bu})(\text{CH}_2^t\text{Bu})_2]$ (65%). En revanche, l'utilisation d'un support silicique déshydroxylé à 700°C, comportant une densité de silanols de surface beaucoup plus faible, et des groupements silanols essentiellement isolés, conduit à l'espèce monopodale $[\equiv\text{SiOTa}(\text{CH}^t\text{Bu})(\text{CH}_2^t\text{Bu})_2]$ (**Schéma 71**).³²⁷

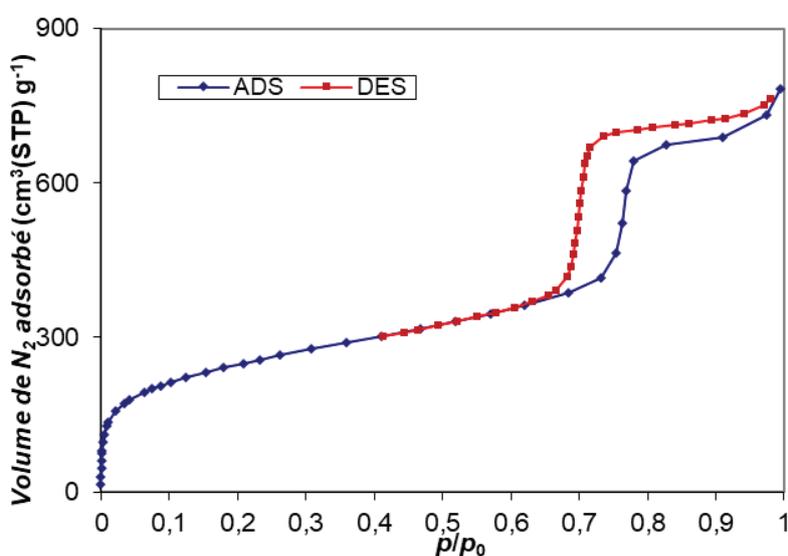


Figure 46 - Isotherme d'adsorption-désorption de N_2 sur une poudre de SBA-15₇₀₀, $a_{s,BET} = 895 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ déterminée avec la théorie BET.

Dans le cadre de ce travail de thèse, nous avons choisi de restreindre notre étude à un support silicique de type SBA-15 déshydroxylé à 700°C, noté SBA-15₇₀₀, afin d'obtenir des espèces organométalliques de surface bien définies et isolées les unes des autres. L'analyse du support après déshydroxylation par spectroscopie infra-rouge confirme la présence de silanols isolés avec une absorption fine caractéristique à 3747 cm^{-1} (**Figure 47**).

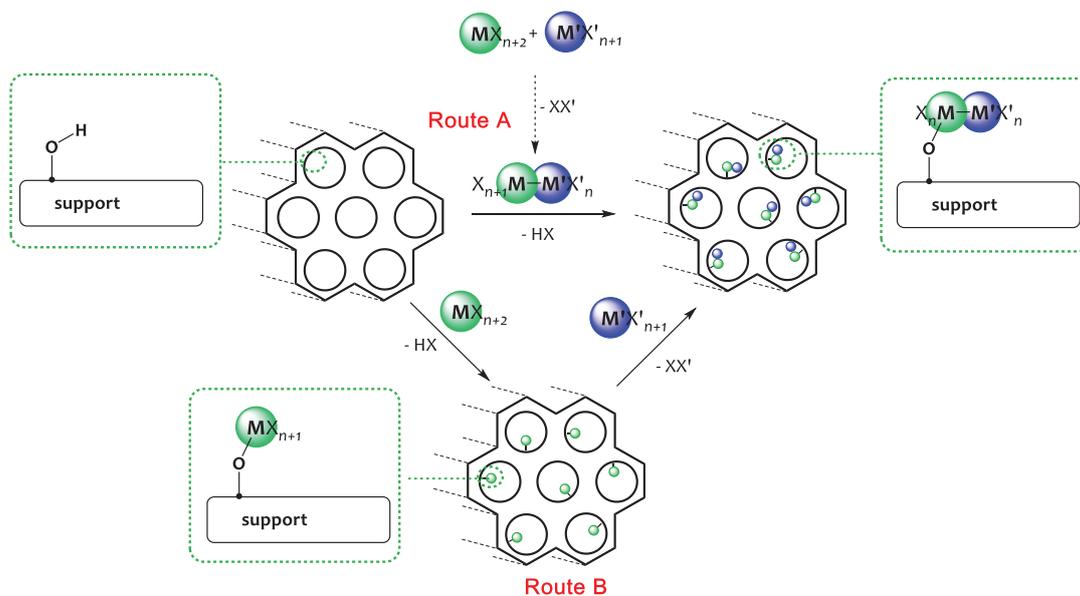
L'analyse du matériau SBA-15₇₀₀ par adsorption/désorption d'azote (**Figure 46**) et microscopie électronique (**Figure 45**) confirme que l'intégrité de la structure mésoporeuse du matériau est maintenue lors du traitement de déshydroxylation (diamètre moyen des pores de 6 nm et grande surface spécifique de $895 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). La titration des silanols de surface, par le

traitement de la silice avec un excès de CH_3MgBr et quantification du méthane produit par CPG, révèle une faible densité surfacique de silanols (0.68 OH/nm^2), nécessaire pour l'obtention de sites de surface isolés. Ce matériau contient cependant une quantité importante de fonctionnalités de surface par gramme de matériau ($6.12 \times 10^{20} \text{ sites.g}^{-1}$) en raison de sa très grande surface spécifique.

IV.1.2 Stratégies de constructions d'édifices hétérobimétalliques supportés

Deux approches distinctes peuvent être proposées afin de préparer des édifices hétérobimétalliques supportés. La première, notée route A (**Schéma 72**), consiste dans un premier temps à préparer un complexe hétérobimétallique en solution, comme présenté dans le chapitre II, puis à greffer ce précurseur « pré-assemblé » à la surface du support solide. La seconde, notée route B (**Schéma 72**), consiste à greffer le complexe monométallique précoce à la surface du support solide puis, dans un deuxième temps, à utiliser ce site monométallique de surface comme centre réactif afin d'incorporer le second métal (tardif). L'objectif de ce chapitre est de comparer ces deux approches et de démontrer, ou au contraire de réfuter, leur équivalence.

Schéma 72 - Méthodologies d'accès à des espèces de surface hétérobimétalliques utilisant une approche de chimie organométallique de surface (COMS)

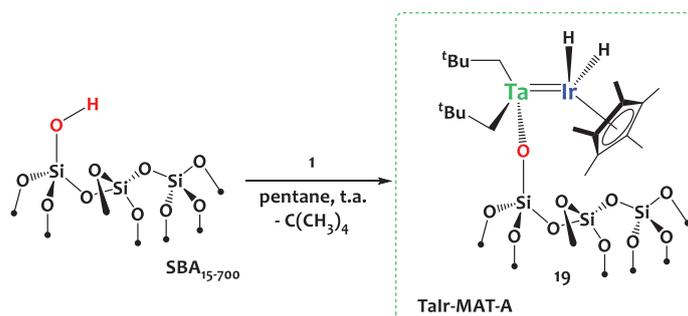


IV.2 Préparation d'espèces supportées *via* greffage direct de complexes hétérobimétabliques : Route A

IV.2.1 Greffage du complexe $[\{\text{Ta}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_3\}\{\text{IrH}_2(\text{Cp}^*)\}]$ (**1**)

Le greffage du complexe $[\{\text{Ta}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_3\}\{\text{IrH}_2(\text{Cp}^*)\}]$, **1**, sur silice SBA-15₇₀₀ est effectué sous atmosphère inerte en utilisant une verrerie de type double-Schlenk. Le lecteur souhaitant plus de précisions concernant les aspects techniques liés à cette chimie est invité à consulter la revue publiée par l'équipe du professeur Copéret en 2016, détaillant l'ensemble des techniques expérimentales et méthodes de caractérisations usuelles pour la chimie organométallique de surface.¹⁰² 1.2 équivalents de complexe **1** par rapport aux silanols de surface sont ajoutés à une suspension de SBA-15₇₀₀ dans le pentane à 25°C. Après 2 heures de réaction, 6 lavages successifs du matériau, par du pentane, sont effectués afin d'enlever l'excédent de complexe n'ayant pas réagi. Le matériau obtenu est de couleur jaune. L'ensemble des espèces volatiles est collecté dans un ballon de 6.7 L et analysé par chromatographie en phase gazeuse (CPG). Cette analyse révèle qu'un équivalent de néopentane par atome de tantale greffé est libéré au cours de la réaction, en accord avec le greffage covalent du complexe **1** *via* une réaction de protonolyse d'un groupe Ta-Np par les silanols de surface pour conduire à l'espèce de surface monopodal $[\equiv\text{SiOTa}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_2\{\text{IrH}_2(\text{Cp}^*)\}]$ **19** (Schéma 73), comme anticipé lors des travaux préliminaires présentés au Chapitre III.

Schéma 73 - Préparation du composé hétérobimétablique supporté sur silice SBA-15₇₀₀, TaIr-MAT-A.



A noter qu'un matériau peut contenir plusieurs espèces de surface (cf section IV.3), ainsi il est important de faire la distinction entre matériau et espèce de surface. Dans un souci de simplification pour la suite de ce chapitre, la nomenclature établie pour définir un matériau est :

[Chapitre IV]

M₁M₂-MAT-X pour « **Métal 1/Métal 2 Material synthesized via Route X** (X = A, B ou H₃) ». Ainsi l'espèce de surface [$\equiv\text{SiOTa}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_2\{\text{IrH}_2(\text{Cp}^*)\}$] **19** fait partie du matériau **Talr-MAT-A** (« **Tantalum/Iridium Material synthesized via Route A** ») (**Schéma 73**).

Il est important de rappeler que les réactions de polysubstitutions des groupements alkyles, observées en solution, et détaillées dans le chapitre précédent, sont évitées dans le cas présent, en raison de l'isolation des sites surfaciques sur le matériau SBA-15₇₀₀. Les résultats de l'analyse élémentaire (pourcentages massiques attendus: %C 12.6, %H 2.1, %Ta 9.5, %Ir 10.1 ; trouvés: %C 12.6, %H 2.0, %Ta 9.3, %Ir 10.1) sont en parfait accord avec la structure proposée. De plus, la quantité de Ta greffé (9.3% massique) confirme une densité surfacique des points d'ancrages accessibles de 0.54 OH/nm² sur la SBA-15₇₀₀.

IV.2.1.1 Analyse par spectroscopie infrarouge

La caractérisation du matériau **Talr-MAT-A** par spectroscopie infrarouge en réflexion diffuse (DRIFT), réalisée sous argon, montre la concomitante disparition du signal caractéristique des silanols surfaciques isolés de la SBA-15₇₀₀, à 3747 cm⁻¹, et l'apparition, entre autres, d'un nouveau jeu de signaux entre 2960-2860 cm⁻¹, attribué aux vibrations d'élongation $\nu(\text{C-H})$ des ligands Cp* et néopentyles (**Figure 47**). Le spectre présente également 2 vibrations à 2064 et 2037 cm⁻¹ typiques des vibrations d'élongation de liaisons Ir-H.

L'élimination d'un équivalent de néopentane (quantifiée par CPG), combinée à la consommation totale des silanols de surface, confirme le greffage par réaction de protonolyse d'une liaison Ta-Np par les silanols de surface. De plus, l'absence de signaux autour de 1830 cm⁻¹ ($\nu(\text{Ta-H})$) et vers 2200-2300 cm⁻¹ ($\nu(\text{Si-H})$) traduit qu'aucun transfert d'hydrures de l'iridium au tantale et aucune ouverture de ponts siloxanes par transfert d'hydrures n'a lieu à la surface de la silice (**Figure 47**).

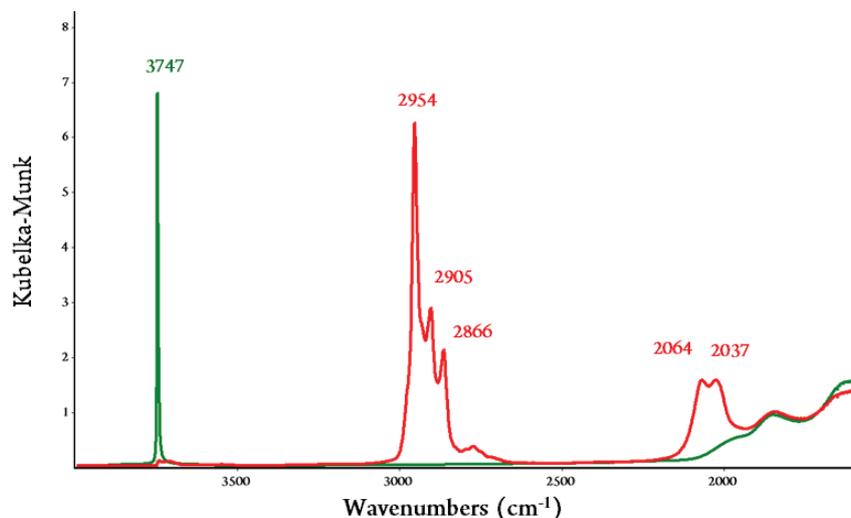


Figure 47 - Comparaison des spectres infrarouges obtenus par réflexion diffuse (DRIFT) (25°C, sous argon) de la SBA-15₇₀₀ (vert) et du matériau TaIr-MAT-A (rouge).

IV.2.1.2 Analyse par spectroscopie RMN

L'interprétation des spectres obtenus par RMN de l'état solide est plus délicate que l'analyse de spectres RMN d'espèces en solution. En effet, les résonances observées ont une largeur à mi-hauteur plus large ayant pour conséquence une faible différenciation entre deux résonances proches. Cet effet est la résultante directe des interactions anisotropes qui ne sont pas moyennées à zéro, par le mouvement rapide des molécules, à l'état solide. Pour contourner ce problème de nombreuses méthodes ont été développées. La plus couramment utilisée est la rotation à l'angle magique du rotor, *magic-angle spinning MAS*, (54.74° par rapport au champ B_0) qui permet de s'affranchir de ces interactions et ainsi obtenir des spectres mieux résolus.

Le spectre RMN MAS ^1H du solide TaIr-MAT-A présente 2 résonances principales à 2.2, 0.9 ppm attribuées respectivement aux substituants méthyles du ligand Cp* et aux ligands néopentyles (Figure 48). La faible résolution du spectre ne permet pas de distinguer la résonance des groupements méthylènes Ta-CH₂, qui est très vraisemblablement comprise dans la résonance à 2.2 ppm. Une résonance large est observée autour de -11.7 ppm et est attribuée aux hydrures d'iridium. Le déplacement chimique de cette résonance est similaire à ceux des modèles moléculaires analogues **15** (-11.3 ppm) et **17** (-11.7 ppm) présentés dans le chapitre III. Le spectre RMN CP-MAS ^{13}C présente 5 résonances à 107.0, 93.9, 33.5 et 9.1 ppm attribuées respectivement

aux carbones des groupes Ta-CH₂, C₅(CH₃)₅, C(CH₃)₃, et C₅(CH₃)₅ (**Figure 48**). Ces valeurs sont quasiment identiques à celles obtenues pour les modèles moléculaires **15** et **17**.

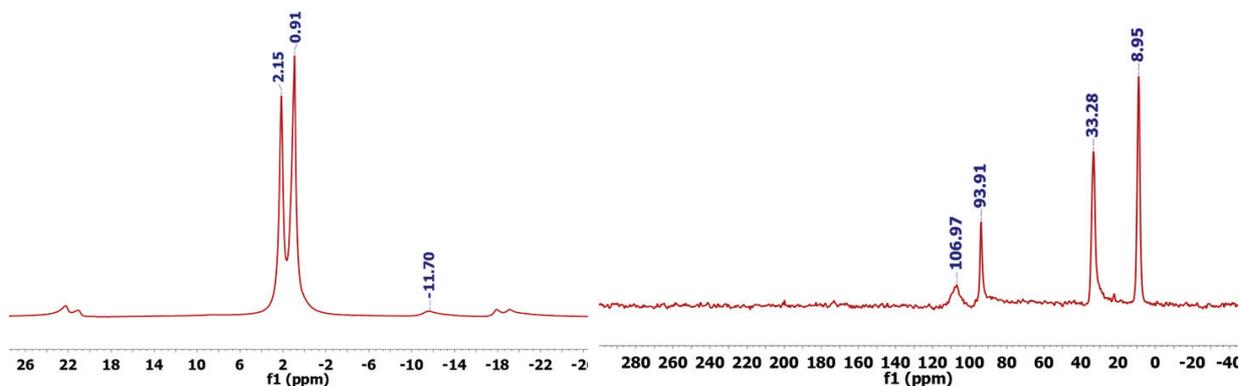


Figure 48 - Spectres RMN MAS ¹H (gauche) et RMN CP-MAS ¹³C (droite) (293 K, 500/126 MHz, sonde 4 mm, fréquence MAS 10KHz) de TaIr-MAT-A.

Par spectroscopie RMN du proton monodimensionnelle de l'état solide, il est difficile de déterminer de façon précise le nombre d'hydrures présents sur l'espèce de surface, contrairement à la RMN du proton en solution où, par simple intégration du signal, il est possible de déterminer le nombre d'hydrures équivalents portés par l'atome d'iridium. Les expériences RMN homonucléaires multidimensionnelles, multi-quanta, permettent de corréler des noyaux de même nature proches dans l'espace (dans le cas présent ¹H-¹H), couplés entre eux par l'interaction dipolaire ou par couplage scalaire. L'expérience double-quanta (DQ) permet de générer des spectres en 2 dimensions, où la dimension indirecte (ω_1) correspond à la somme des deux fréquences simple-quanta (SQ) des deux protons en interactions qui corrélerent dans la dimension (ω_2) avec les deux résonances individuelles.

Ainsi 2 protons en interaction, H_A et H_B, ayant respectivement une résonance de déplacement chimique δ_A et δ_B , apparaîtront en ω_2 à leur déplacement chimique, et en leur somme ($\delta_A + \delta_B$) en ω_1 . Les protons ne corrélant avec aucun voisin, n'apparaîtront pas en ω_1 , et seront donc exclus du spectre. Au contraire, dans le cas où deux protons sont équivalents, et ont le même déplacement chimique, une tache d'autocorrélation sera observée sur la diagonale, en $\omega_1 = 2 \omega_2$. L'expérience triple-quanta (TQ) fonctionne exactement sur le même principe, avec des

règles de sélection dans la séquence qui permettent d'observer la corrélation entre 3 spins de même nature. Ainsi la diagonale d'autocorrélation sera en $\omega_1 = 3 \omega_2$.³²⁸ Ces méthodes ont permis de différencier des sites mono-, bis- et tris-hydrures en chimie organométallique de surface.^{91,121}

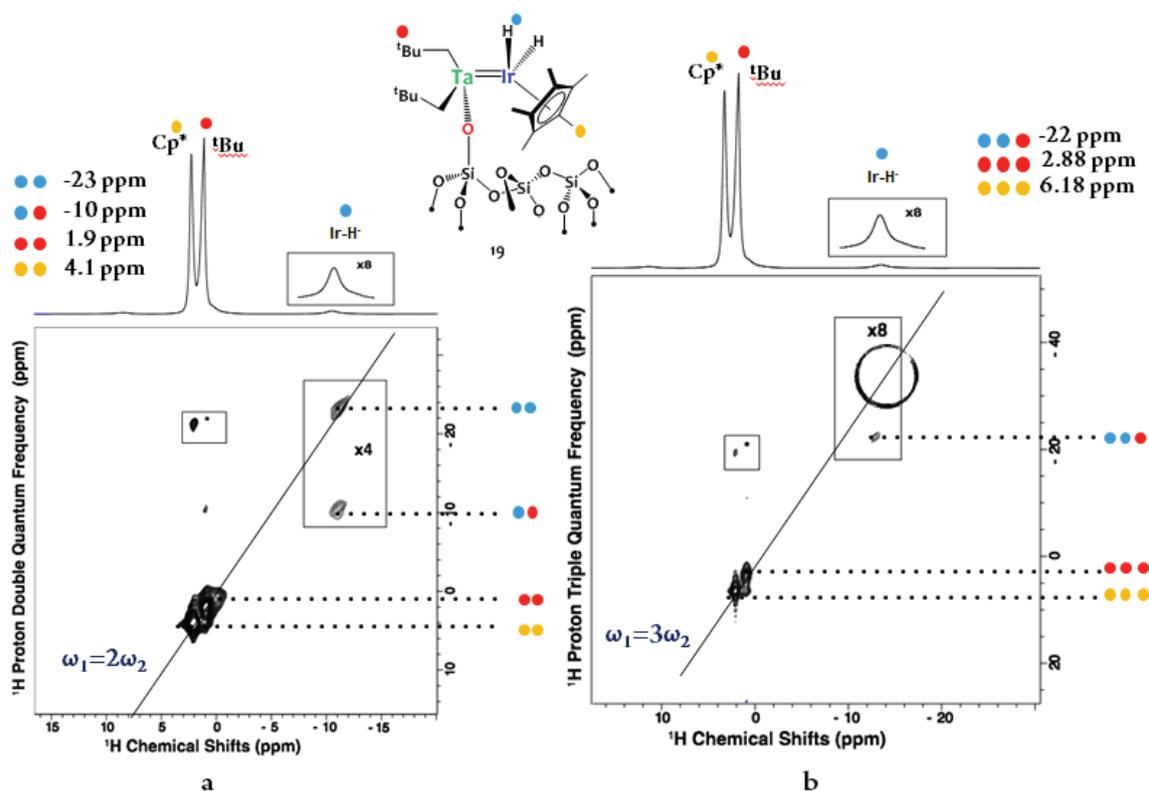


Figure 49 - Caractérisation par RMN solide du composé TaIr-MAT-A: (a) spectre RMN ^1H SQ-DQ ; (b) spectre RMN ^1H SQ-TQ (700 MHz, sonde de 2.5 mm, Fréquence MAS 18 kHz).

Les analyses RMN 2D ^1H - ^1H multi-quantas ont été effectuées en collaboration avec l'équipe d'Anne Lesage au Centre de Résonance Magnétique Nucléaire à très hauts champs (CRMN) de Lyon. Le spectre DQ du composé **TaIr-MAT-A** présente une tache d'autocorrélation sur la diagonale, en $\omega_1 = 2\omega_2$, dans la région $(\omega_1, \omega_2) = (-11.5 \text{ ppm}, -23.0 \text{ ppm})$ confirmant la présence, à minima, d'une paire d'hydrures équivalents portée par l'iridium. Afin de vérifier qu'il s'agissait bien d'une espèce bis-hydrure et non pas tris-hydrure, l'analyse TQ a été effectuée sur ce même matériau et aucune tache d'autocorrélation correspondant à la résonance des hydrures n'est observée le long de la diagonale en $\omega_1 = 3 \omega_2$ ce qui confirme bien la structure proposée pour l'espèce de surface sur **TaIr-MAT-A**. Par ailleurs les spectres 2D, SQ-DQ et SQ-TQ, présentent tous

deux les signaux d'autocorrélation des ligands Cp* et néopentyles ainsi que leur corrélation respective avec les hydrures en dehors de la diagonale (**Figure 49**), comme attendu.

IV.2.1.3 Modélisation de la structure solide par DFT

Afin d'apporter une meilleure compréhension de la structure de l'espèce hétérobimétallique de surface obtenue sur **TaIr-MAT-A**, des calculs utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont été effectués en collaboration avec le Laboratoire de Chimie des Processus Biologiques du Collège de France. Les paramètres structuraux obtenus pour la structure optimisée par DFT de l'espèce de surface sur **TaIr-MAT-A** (**Figure 50**), sont en très bon accord avec ceux obtenus expérimentalement par diffraction des rayons X sur monocristal pour les analogues moléculaires, décrits dans le chapitre III. En particulier, cette espèce monopodale comporte 2 hydrures en position terminale sur l'atome d'iridium, avec un angle de 151.1° entre le centroïde du ligand Cp* et la liaison Ta-Ir. La longueur de liaison Ta=Ir calculée est de 2.370 \AA , confirmant la présence d'une liaison d'ordre multiple comme attendu.

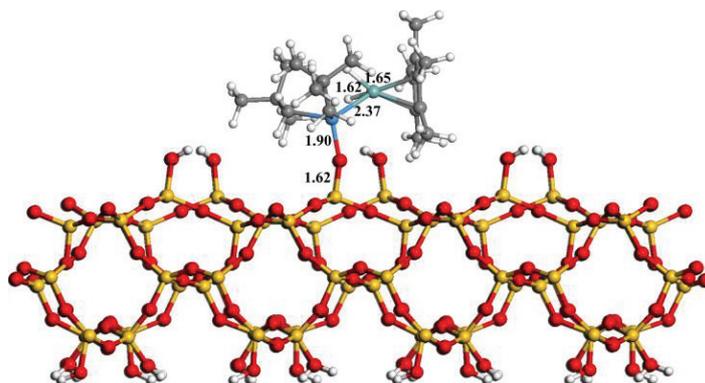


Figure 50 - Structure optimisée par DFT de l'espèce hétérobimétallique de surface (19) sur TaIr-MAT-A.

Par ailleurs, il semble que des interactions secondaires entre l'iridium ou le tantale et les ponts siloxides de la surface silicique ne soient pas favorables d'après ces calculs. Enfin, ces calculs permettent de simuler le spectre infrarouge de ce composé et montrent deux modes de vibration d'élongation Ir-H pour cette espèce, à 2056 et 2165 cm^{-1} . Ces valeurs sont en bonne adéquation avec le spectre infrarouge expérimental qui présente lui aussi deux signaux caractéristiques à

[Chapitre IV]

2037 et 2064 cm^{-1} , sachant que la surestimation d'environ 100 cm^{-1} entre valeurs calculées et expérimentales est classique pour ce type de calculs en l'absence de corrections.

IV.2.1.4 Analyse par spectroscopie d'absorption des rayons X

Afin d'obtenir des données structurales expérimentales, concernant l'espèce de surface **19** sur **Talr-MAT-A**, des mesures d'absorption des rayons X ont été effectuées sur la ligne SAMBA du synchrotron Soleil. L'analyse EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) a été réalisée au seuil d'absorption Ta L_{III} (9881 eV) et permet d'apporter des informations structurales importantes concernant la première sphère de coordination du tantale. Malheureusement, il n'est pas possible de réaliser des mesures EXAFS analogues au seuil L_{III} de l'iridium car les seuils Ta L_{II} et Ta L_I (11136 et 11680 eV respectivement) sont entrelacés avec le seuil Ir L_{III} (11215 eV), de sorte que les données se chevauchent. Lors de l'acquisition des données, un important artefact a été observé à 10340 eV lié au monochromateur Si(220) du faisceau RX sur cette ligne de lumière, car détecté également sur le faisceau incident en absence d'échantillon. Une correction des données dans la région 10260-10380 eV a été effectuée en utilisant une modélisation de la ligne de base par dérivée seconde et un ajustement par une fonction parabolique. L'analyse des données avec ou sans correction de cet artefact donne des résultats similaires.

La transformée de Fourier des données EXAFS dans les espaces R et K est présentée en **Figure 51**. La modélisation des données est effectuée entre $k_{\min} = 3 \text{ \AA}^{-1}$ et $k_{\max} = 15.9 \text{ \AA}^{-1}$ dans le but de minimiser le bruit. Le facteur de réduction d'amplitude a été déterminé sur l'analyse des données EXAFS des composés moléculaires **1** et **3**, dont la structure est connue (résolue par DRX), en utilisant le logiciel FEFF8. La valeur trouvée est $S_0^2 = 0.7$.

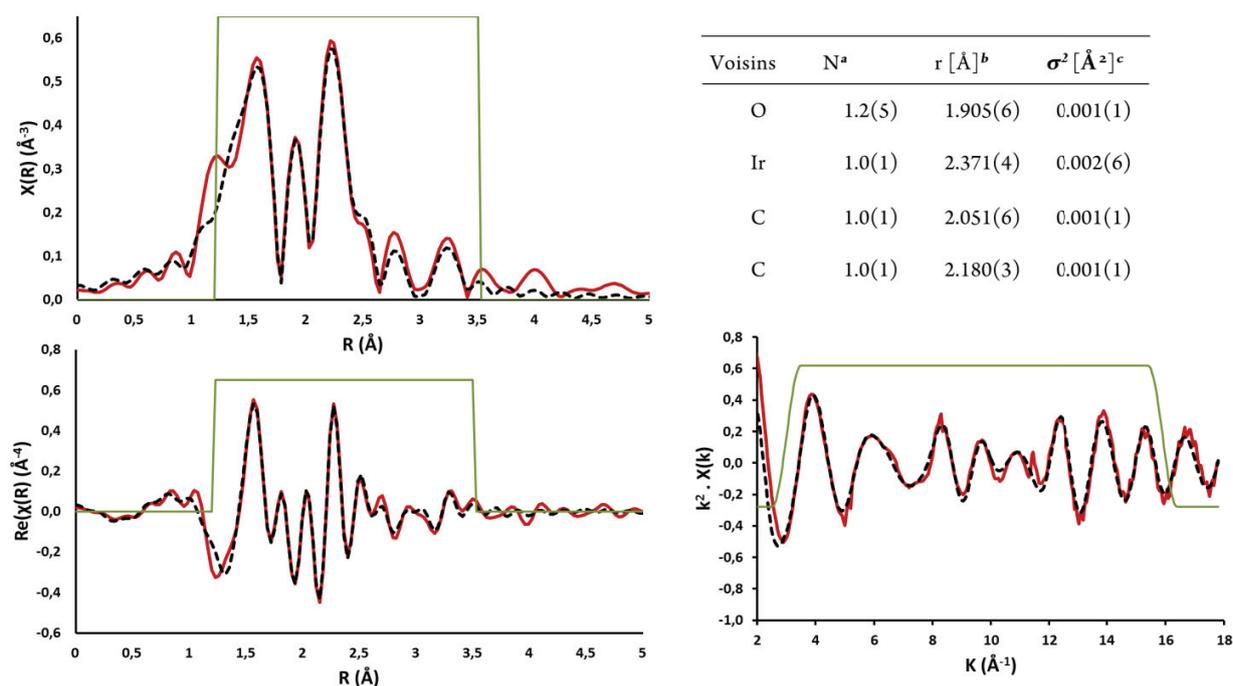


Figure 51 - Transformée de Fourier des données EXAFS au seuil Ta L_{III} du composé TaIr-MAT-A dans les espaces R (gauche) et K (droite). Données expérimentales (lignes rouges continues) ; Fit (lignes noires discontinues). Paramètres structuraux dérivés de la simulation des données EXAFS: [a] nombre de voisins ; [b] distance avec l'atome de Ta ; [c] facteur de Debye-Waller. *Reduced chi-square = 49.6*.

Les modélisations ont ensuite été effectuées en utilisant le package Demeter développé par Bruce Ravel avec le logiciel FEFF6. L'analyse des données montre une première sphère de coordination du tantale composée de 4 voisins dont 1 atome d'oxygène à 1.905(6) Å, 1 atome d'iridium à 2.371(4) Å et deux atomes de carbone à 2.051(6) et 2.180(3) Å (**Figure 51**). Ces valeurs sont en parfaite adéquation avec les paramètres structuraux observés pour les modèles moléculaires **15** et **17** ainsi que le modèle DFT (Chapitre VIII – **Tableau S 1**). Plusieurs autres modèles ont été envisagés pour la simulation des données expérimentales, par exemple le cas où 3 alkyles seraient présents sur le tantale (par exemple si l'iridium ou la liaison métal-métal intervenaient dans la liaison avec le support), ou bien le cas où les hydrures ponteraient les deux métaux, en lieu et place des hydrures terminaux localisés sur l'iridium. Dans les deux cas, cela conduit à une détérioration nette de la qualité de la simulation des données, excluant ainsi ce type de structures (Chapitre VIII – **Figure S 2** et **Figure S 3**). La coordination d'un atome d'oxygène supplémentaire sur l'atome de tantale, provenant d'un pont siloxane Si-O-Si du support, a

également été envisagée. Cela n'a cependant pas conduit à un changement significatif de la qualité du spectre simulé (Chapitre VIII – **Figure S 1**).

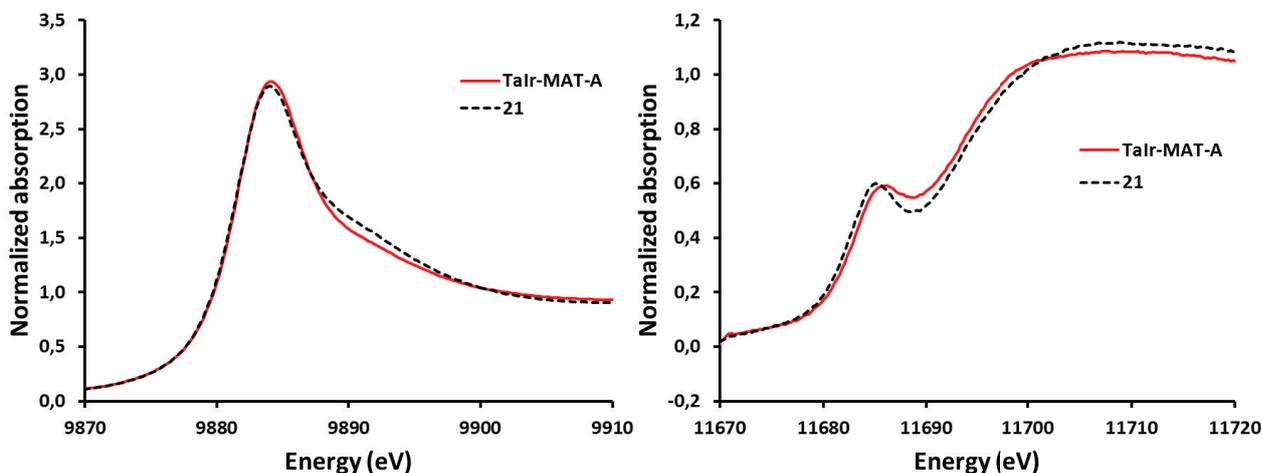


Figure 52 - Comparaison des données expérimentales d'absorption X aux seuils Ta_{LIII} (gauche) et Ta_{LI} (droite) dans la zone XANES des espèces de surface hétérobimétallique sur TaIr-MAT-A (ligne continue rouge) et monométallique [$\equiv\text{SiOTa}(\text{CH}^t\text{Bu})(\text{CH}_2^t\text{Bu})_2$] **21 (ligne discontinue noire).**

Le complexe monométallique de Ta(V) supporté sur silice, [$\equiv\text{SiOTa}(\text{CH}^t\text{Bu})(\text{CH}_2^t\text{Bu})_2$] **21**, a été préparé dans le cadre de notre travail (voir ci-dessous, section IV.3.1) et nous a servi de référence pour analyser les données XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure). L'étude XANES du solide **TaIr-MAT-A** au seuil Ta L_{III} montre un signal quasiment identique à celui du composé de référence monométallique, **21**, avec un saut d'absorption à ce seuil de même énergie pour les deux composés (9980.5 eV). L'étude XANES au seuil Ta L_{II} (11128 eV) s'est avérée infructueuse en raison de la forte proximité de cette absorption avec le seuil Ir L_{III} (11215 eV) qui perturbe l'analyse. L'étude XANES au seuil Ta L_I (11672 eV) est également perturbée (de façon moindre cependant) par la région EXAFS du seuil Ir L_{III} (11215 eV). On observe un décalage d'environ 1 eV entre les montés des seuils Ta L_I des matériaux **TaIr-MAT-A** et **21**, qui pourrait laisser supposer que l'atome de tantale dans **TaIr-MAT-A** est dans un état plus réduit que dans le composé **21**. Cependant la différence d'environnement local et de géométrie entre les deux composés peut également être responsable d'un tel décalage en énergie du pré-seuil,^{329,330} et comme mentionné ci-dessus, ces données sont perturbées par la zone EXAFS Ir L_{III}. Des études complémentaires, avec une plus grande série de références, seraient nécessaires pour conclure

[Chapitre IV]

formellement sur une différence d'état d'oxydation. Ainsi, au regard des données EXAFS, il est raisonnable de proposer un degré d'oxydation formel +V pour l'atome de Ta dans le composé hétérobimétallique sur **Talr-MAT-A**. Ce formalisme est logique au regard des électronégativités respectives des atomes de tantale (1,5 sur l'échelle de Pauling) et d'iridium (2,2 sur l'échelle de Pauling), et donc une polarisation $Ta^{\delta+}=Ir^{\delta-}$ de la liaison métal-métal.

IV.2.1.5 Stabilité du matériau Talr-MAT-A

Lorsque le matériau **Talr-MAT-A**, compacté au sein d'une cellule infrarouge (diamètre 5mm), est exposé à l'air libre, le produit se décompose instantanément, avec émission de flamme (**Figure 53**). Cet effet est accentué par le confinement thermique lié à la structure creuse et enclavée de la cellule. L'analyse du matériau résultant, de couleur noire, par microscopie électronique en transmission (**Figure 54**), montre la formation de nanoparticules métalliques d'iridium (confirmé par EDX). Le comportement pyrophorique de ce composé témoigne de la très grande réactivité de ces espèces organométalliques de surface envers l'air et souligne les difficultés liées à leur manipulation.

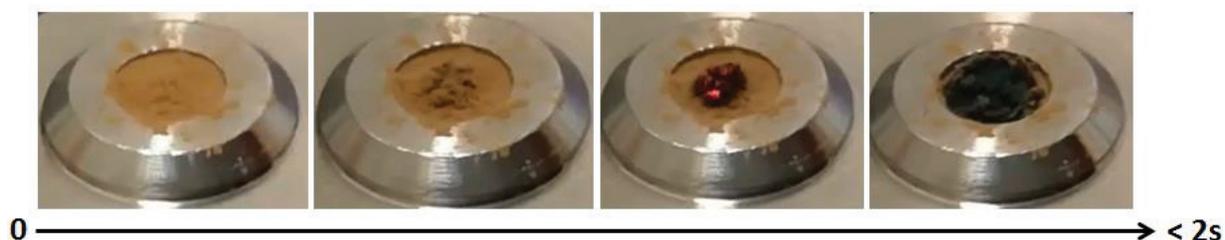


Figure 53 - Décomposition du matériau Talr-MAT-A au contact de l'air dans une cellule infra-rouge.

De façon plus surprenante, lorsque le matériau **Talr-MAT-A** est exposé à un flux d'air sec de façon contrôlée, ce dernier prend une couleur verdâtre et l'analyse par microscopie électronique ne permet pas de déceler la formation de nanoparticules. Nous n'avons pas poussé plus loin la caractérisation de ces produits d'oxydation, mais ces résultats préliminaires suggèrent que la nature des espèces oxydées dépend fortement des conditions expérimentales dans lesquelles ces processus oxydants ont lieu.

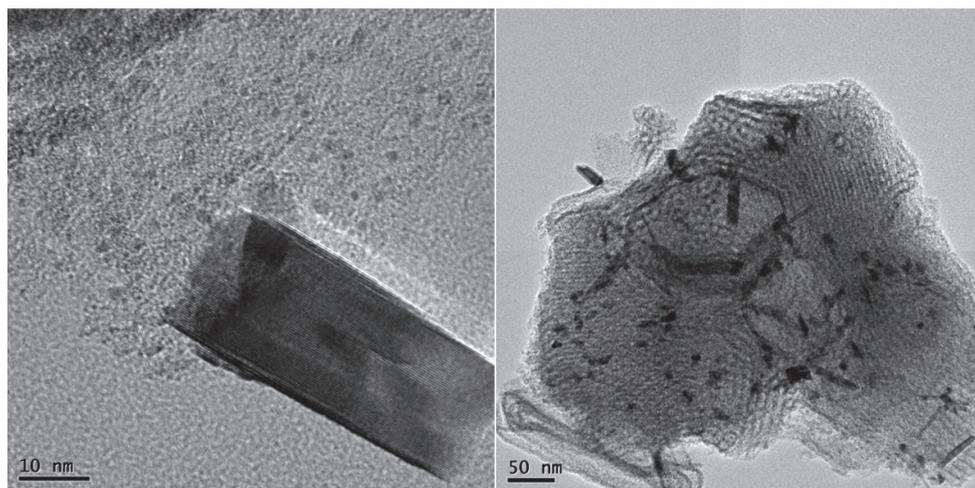


Figure 54 - Images obtenues par microscopie électronique en transmission des nanoparticules d'iridium issues de la décomposition de TaIr-MAT-A au contact de l'air.

En résumé, l'ensemble des analyses présentées ci-dessus sont en accord avec la structure proposée pour le composé hétérobimétallique supporté sur silice $[\equiv\text{SiOTa}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_2\{\text{IrH}_2(\text{Cp}^*)\}]$ **19** (Schéma 73). Le greffage direct du complexe **1** sur silice conduit donc de façon propre à la réaction de protonolyse d'une liaison Ta-Np pour former l'espèce monopodale analogue sans altérer la double liaison Ta=Ir. Ces études valident également la pertinence d'utiliser des modèles moléculaires, notamment en utilisant des ligands de type POSS comme présenté dans le chapitre 3, puisque les données structurales obtenues pour l'espèce de surface $[\equiv\text{SiOTa}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_2\{\text{IrH}_2(\text{Cp}^*)\}]$ **19** sont en excellente adéquation avec celles observées dans ces modèles. Fort de ce succès, nous avons étendu cette méthodologie au complexe hafnium/iridium **2**.

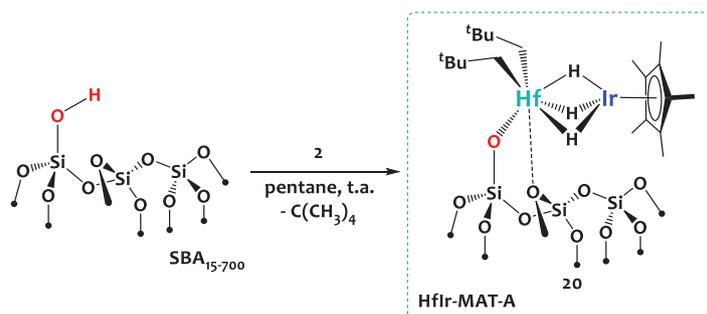
IV.2.2 Greffage du complexe $\text{Hf}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_3(\mu\text{-H})_3\text{IrCp}^*$ (2**)**

Le greffage du complexe $\text{Hf}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_3(\mu\text{-H})_3\text{IrCp}^*$, **2**, sur silice SBA-15₇₀₀ est réalisé dans le pentane à 25°C en utilisant 1.1 équivalents de complexe par rapport aux silanols de surface. La solution de **2** dans le pentane étant incolore, 8 lavages successifs du matériau avec du pentane ont été effectués afin de s'assurer de l'élimination d'éventuels résidus du complexe moléculaire non greffés. Le matériau résultant est séché 2 heures sous haut vide (10^{-5} mBar) pour conduire au matériau **HfIr-MAT-A**, composé de l'espèce de surface $[\equiv\text{SiOHf}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_2\{(\mu\text{-H})_3\text{IrCp}^*\}]$ **20**,

[Chapitre IV]

obtenu sous la forme d'une poudre blanche (**Schéma 74**). La quantification du néopentane dégagé par CPG révèle l'élimination de 0.8 Np/SiOH: il est donc possible que certains silanols de surface n'aient pas réagi (voir analyse infra-rouge ci-dessous).

Schéma 74 - Greffage du complexe 2 sur silice SBA-15₇₀₀ conduisant au matériau Hflr-MAT-A composé de l'espèce de surface hétérobimétallique $[\{\equiv\text{SiOHf}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_2\}\{\mu\text{-H}\}_3\text{IrCp}^*\}]$, **20.**



Les résultats de l'analyse élémentaire (pourcentages massiques attendus: %C 11.57, %H 1.89, %Ir 9.26, %Hf 8.60 ; trouvés: %C 11.28, %H 1.88, %Ir 9.6, %Hf 8.84) combinés à la quantification du néopentane confirment l'élimination de 1Np/Hf. Cette valeur est parfaitement cohérente au regard de ce qui est observé lors de la préparation du modèle moléculaire $[\{\text{Hf}(\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3)(\text{CH}_2^t\text{Bu})_2\}\{\mu\text{-H}\}_3\text{IrCp}^*]$, **10**, présentée dans le chapitre précédent, confirmant ainsi la réaction de protonolyse d'une liaison Hf-Np par les silanols de surface du matériau.

IV.2.2.1 Analyse par spectroscopie infrarouge

Le spectre infrarouge du matériau **Hflr-MAT-A** montre la concomitance de la disparition du signal des silanols libres de la SBA-15₇₀₀ et l'apparition de signaux autour de 2900 cm⁻¹ correspondant aux vibrations d'élongations $\nu(\text{C-H})$ des ligands organiques, et d'une forte bande à 1972 cm⁻¹, attribuée à la vibration $\nu(\text{Ir-H})$. Cette valeur correspond parfaitement à celle observée pour le complexe moléculaire analogue **2** (1982 cm⁻¹).

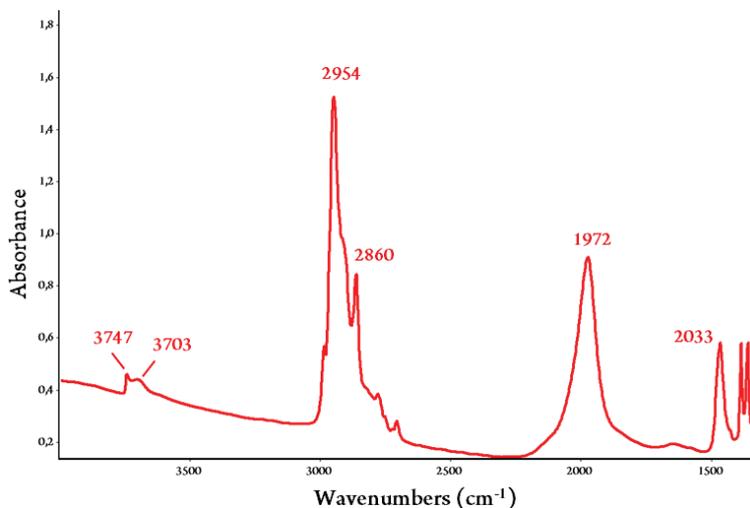


Figure 55 - Spectre infrarouge obtenu en transmission du matériau Hflr-MAT-A.

On note qu'une très faible proportion de groupements silanols semble ne pas avoir réagi, comme en témoigne la présence d'un signal résiduel aux nombres d'ondes 3747 et 3703 cm^{-1} (Figure 55). Ceci a déjà été observé en COMS, et peut s'expliquer soit par le fait que certains groupements silanols, situés dans de la microporosité ou de la porosité fermée de la SBA-15, ne sont pas accessibles, soit par le fait que certains silanols, à proximité directe d'un complexe greffé interagissent avec les ligands néopentyles ou Cp^* et ne sont plus accessibles, comme cela a déjà été proposé, par exemple dans le cas du greffage de $[\text{Cp}^*\text{Ta}(\text{CH}_3)_4]$ sur silice déshydroxylée à 700°C .⁹⁰



Figure 56 - Décomposition au contact de l'air du matériau Hflr-MAT-A.

Tout comme pour le composé analogue de tantale, **Talr-MAT-A**, la réaction du matériau **Hflr-MAT-A** au contact de l'air est violente et conduit à l'émission d'une flamme intense (Figure 56). Aucune analyse par microscopie n'a été effectuée mais il est fort probable que le matériau

décomposé contienne des nanoparticules métalliques, comme observé dans le cas de la décomposition du matériau **Talr-MAT-A**, et comme en atteste la couleur noire de la poudre obtenue. Cette forte réactivité au contact de l'air témoigne, là encore, de la vigilance importante nécessaire lors de la manipulation de ce type d'édifice.

IV.2.2.2 Analyse par spectroscopie RMN

Le spectre RMN MAS ^1H montre 3 résonances caractéristiques des groupes Cp^* , ^tBu et Ir-H à respectivement 2.5, 1.2 et -11.5 ppm. Ces valeurs sont cohérentes avec les valeurs obtenues pour le modèle analogue $[\{\text{Hf}(\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3)(\text{CH}_2^t\text{Bu})_2\}(\mu\text{-H})_3\text{IrCp}^*]$ **10** qui présente notamment une résonance Ir-H à -12.0 ppm. Comme pour l'analogie de tantale, la faible résolution spectrale empêche la distinction de la résonance des protons du groupement méthylène Hf-CH_2 qui est superposée à celle des substituants méthyles du ligand Cp^* . Cependant un signal à 100.2 ppm, associé au groupement Hf-CH_2 , est clairement identifiable sur le spectre RMN CP-MAS ^{13}C . Les autres résonances à 92.1, 34.0 et 9.2 ppm correspondent respectivement aux carbones des groupes $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ et $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ (**Figure 57**).

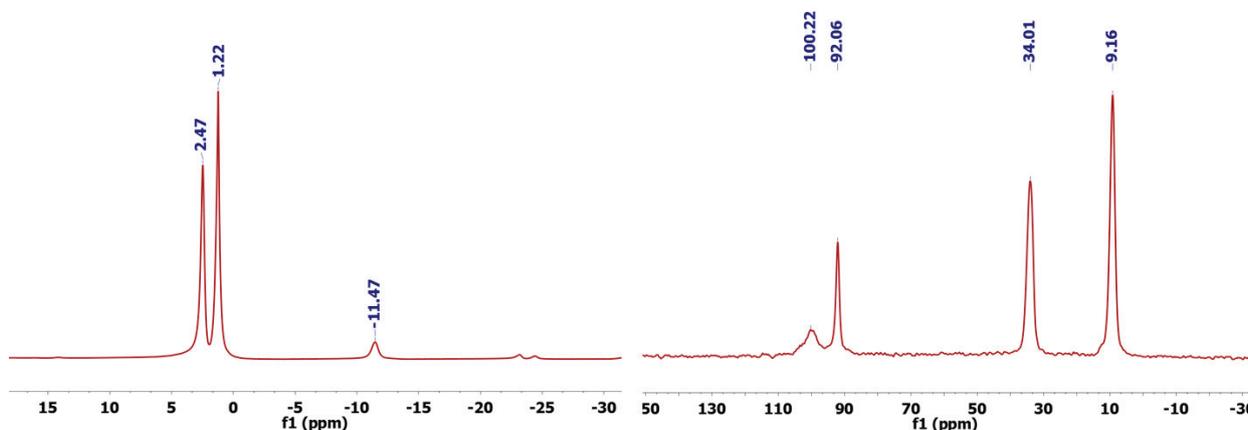


Figure 57 - Gauche: Spectre MAS RMN ^1H (293K, 700 MHz, sonde 4 mm, fréquence MAS 10 KHz) ; droite : Spectre CP-MAS RMN ^{13}C (293K, 126 MHz, sonde 4 mm, fréquence MAS 10KHz) du matériau HfIr-MAT-A.

Afin de confirmer la nature tris-hydrure de l'espèce de surface formée, des mesures RMN 2D ^1H - ^1H DQ et TQ ont été effectuées. Le spectre DQ du composé **HfIr-MAT-A** présente une tache d'autocorrélation sur la diagonale $\omega_1 = 2 \omega_2$ dans la région $(\omega_1, \omega_2) = (-11.5 \text{ ppm}, -23.0 \text{ ppm})$

confirmant la présence, à minima, de 2 hydrures sur cette espèce (**Figure 58**). De même, sur le spectre TQ, une tache d'autocorrélation est observée sur la diagonale $\omega_1 = 3 \omega_2$ dans la zone hydrures (ω_1, ω_2) = (-11.5 ppm, -35.1 ppm), ce qui confirme la présence de trois hydrures équivalents sur cette espèce. Par ailleurs les spectres SQ-DQ et SQ-TQ présentent tous deux les signaux d'autocorrélation des ligands Cp* et néopentyles ainsi que leur corrélation respective avec les hydrures (**Figure 58**), comme attendu.

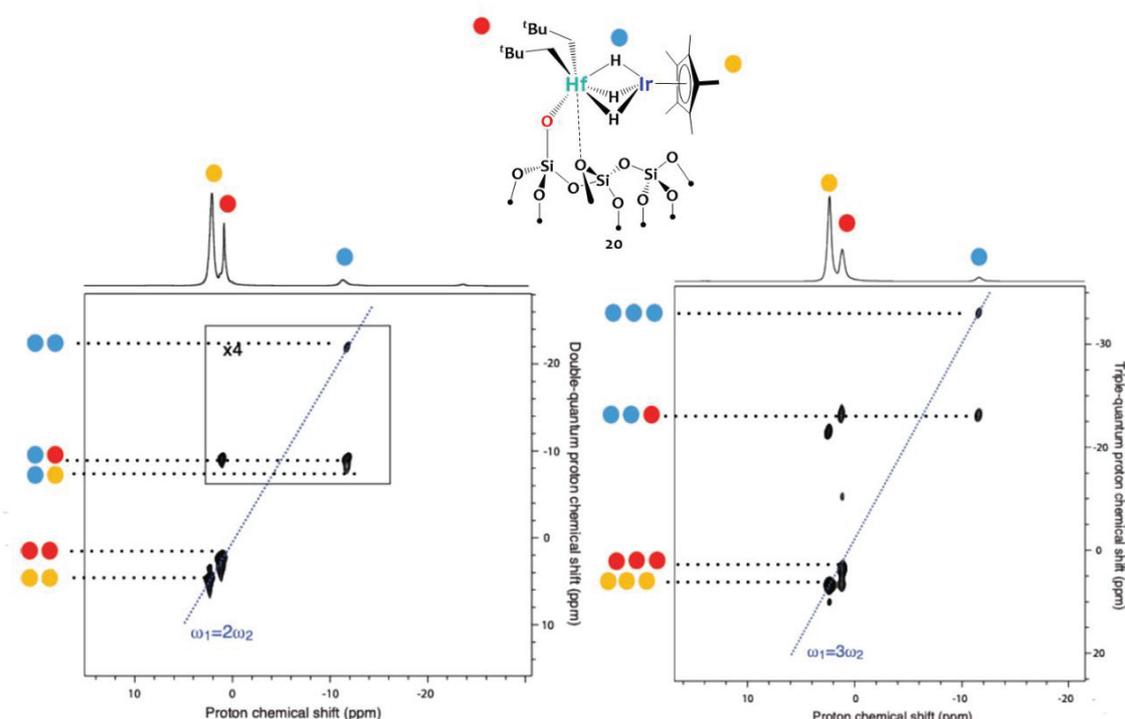


Figure 58 - Caractérisation par RMN solide du matériau HfIr-MAT-A: (a) RMN ^1H - ^1H SQ-DQ (700 MHz, sonde de 2.5 mm, fréquence MAS 18 kHz) ; (b) RMN ^1H - ^1H SQ-TQ (700 MHz, sonde de 2.5 mm, fréquence MAS 18 kHz)

Ces mesures corroborent les observations faites sur la structure de l'analogue moléculaire **10**, qui présente une structure générale peu altérée par l'introduction d'un ligand siloxyde dans la sphère de coordination de l'hafnium. Cependant, afin de confirmer la structure du composé obtenu, des mesures d'absorption des rayons-X ont été effectuées.

IV.2.2.3 Analyse par spectroscopie d'absorption X

Des mesures EXAFS au seuil L_{III} de l'hafnium ont été effectuées au synchrotron Soleil sur la ligne SAMBA afin d'obtenir des paramètres structuraux au sujet de l'espèce de surface $[{\equiv SiOHf(CH_2^tBu)_2}\{\mu-H\}_3IrCp^*}]$ **20**, sur **Hfir-MAT-A**. Deux modèles ont été utilisés pour simuler les données expérimentales, à partir de la structure à l'état solide du complexe **10**, obtenue par diffraction des rayons X sur monocristal (Chapitre III, section III.2.2). Dans chacun de ces deux modèles, la première sphère de coordination de l'atome d'hafnium est composée d'un atome d'oxygène de type siloxyde, d'un atome d'iridium et de deux atomes de carbone correspondant aux ligands néopentyles. La différence entre les deux modèles provient de l'intégration, ou non, d'un atome d'oxygène supplémentaire à plus longue distance correspondant à la coordination sur Hf d'un pont siloxane Si-O-Si du matériau silicique (Chapitre VIII – **Figure S 4**).

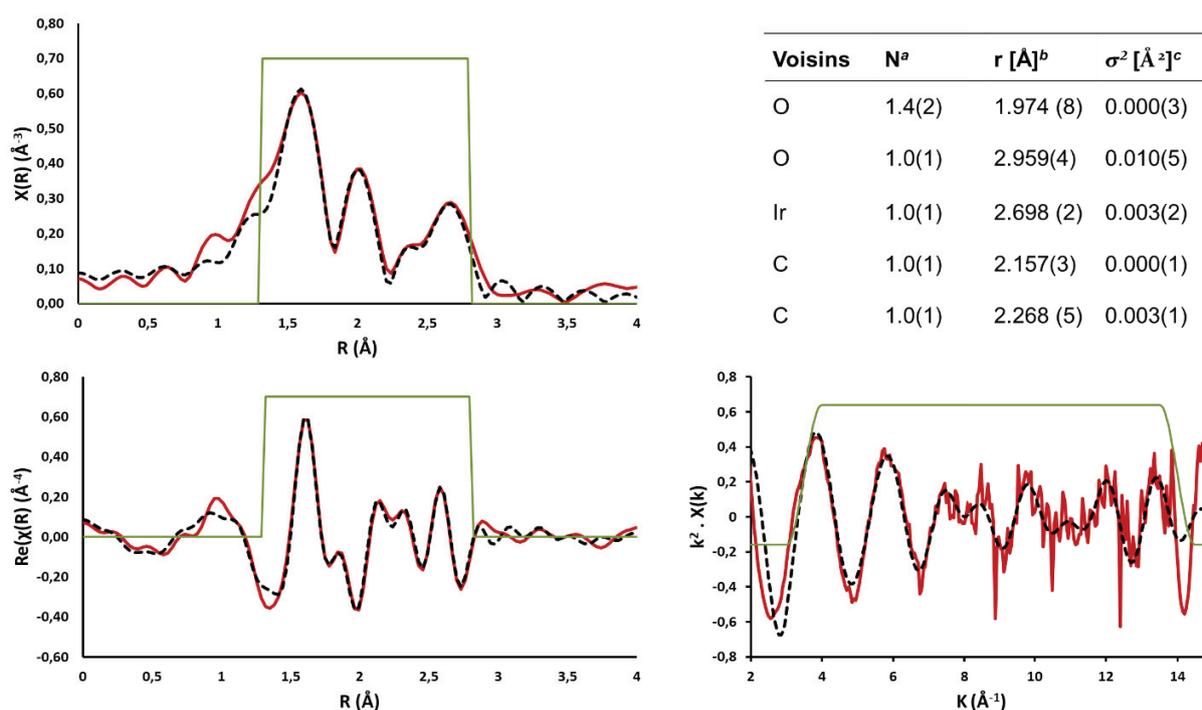


Figure 59 - Transformée de Fourier des données EXAFS au seuil Hf L_{III} du composé Hfir-MAT-A dans les espaces R (gauche) et K (droite). Données expérimentales (lignes rouges continues) ; Fit (lignes noires discontinues). Paramètres structuraux dérivés de la simulation des données EXAFS: [a] nombre de voisins ; [b] distance avec l'atome de Hf ; [c] facteur de Debye-Waller. *Reduced chi-square* = 7.0.

Le traitement des données montre une meilleure correspondance entre données expérimentales et données simulées dans le cas d'une interaction avec un pont siloxane. Les distances Hf-O_{siloxyle} (1.974 Å), Hf-Ir (2.698 Å) et Hf-C (2.157 et 2.268 Å) sont en excellente adéquation avec les valeurs déterminées par DRX pour le modèle moléculaire **10** (**Figure 59**). En particulier, la distance Hf-Ir (FSR=1.00) confirme la nature pontante des hydrures entre les deux centres métalliques. La coordination de l'atome d'hafnium avec un pont siloxane se traduit par une distance Hf-O_{siloxane} de 2.959 Å, bien plus longue que la longueur de la liaison Hf-O_{siloxyle} comme attendu. Cette valeur est par ailleurs cohérente avec les valeurs établies dans la littérature.^{16,103,331}

En résumé, le greffage direct sur SBA-15₇₀₀ des complexes hétérobimétalliques moléculaires **1** et **2** via la réaction de protonolyse d'un ligand M-Np (M= Ta ou Hf) par les silanols de surface conduit aux matériaux **TaIr-MAT-A** et **HfIr-MAT-A**. Cette méthodologie en 1 étape (route A) présente l'avantage de générer des espèces de surface bien définies de façon propre, permettant une étude précise de la structure moléculaire des sites actifs afin d'établir des liens structure-activité en catalyse. Cependant cette méthodologie fait appel à la synthèse préalable de complexes hétérobimétalliques moléculaires qui, dans certains cas, ne sont pas faciles à réaliser. Ainsi, dans le contexte de ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés à la formation de complexes hétérobimétalliques directement à la surface de la silice. Cette deuxième méthodologie, détaillée ci-après et notée route B, repose sur le greffage d'un premier complexe monométallique, oxophile précoce, qui sera utilisé comme centre réactif pour introduire dans un second temps le deuxième métal (tardif) sur le premier site greffé (**Schéma 72**).

IV.3 Préparation d'espèces hétérobimétalliques Ta/Ir supportées sur silice par une approche en deux étapes (route B)

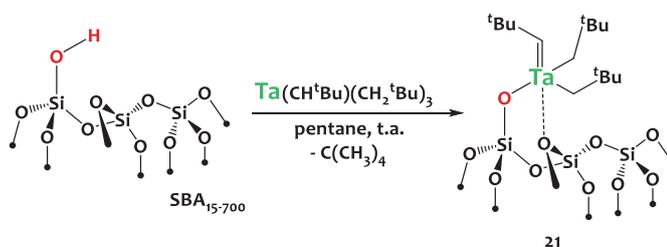
IV.3.1 Étape 1: Préparation du complexe monométallique supporté sur silice [≡SiOTa(CH^tBu)(CH₂^tBu)₂] 21

Le greffage du complexe monométallique Ta(CH^tBu)(CH₂^tBu)₃ sur SBA-15₇₀₀ est conduit suivant le protocole détaillé dans la littérature.^{323,324,332} L'ensemble des analyses réalisées sur le matériau obtenu (quantification du néopentane dégagé, analyse élémentaire, spectroscopies IR

[Chapitre IV]

et RMN) sont en accord avec les données publiées et confirment l'obtention de l'espèce de surface $[\equiv\text{SiOTa}(\text{CH}^t\text{Bu})(\text{CH}_2^t\text{Bu})_2]$ **21** (Schéma 75).

Schéma 75 - Préparation du complexe de tantale monométallique supporté $[\equiv\text{SiOTa}(\text{CH}^t\text{Bu})(\text{CH}_2^t\text{Bu})_2]$ **21**



Le spectre RMN ^1H du composé **21** (Figure 60) présente la résonance caractéristique du proton lié au carbone- α du ligand néopentylidène à 4.2 ppm, comme attendu. Le spectre RMN ^{13}C permet de faire aisément la distinction entre les groupes néopentyle et néopentylidène : le carbone $\text{C}_{\text{sp}2}$ de l'alkylidène présente une résonance caractéristique à 246.2 ppm et les résonances à 95.0, 45.2 et 32.8 ppm correspondent respectivement aux carbones des groupes $\text{Ta}-\text{CH}_2$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$, et $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$.

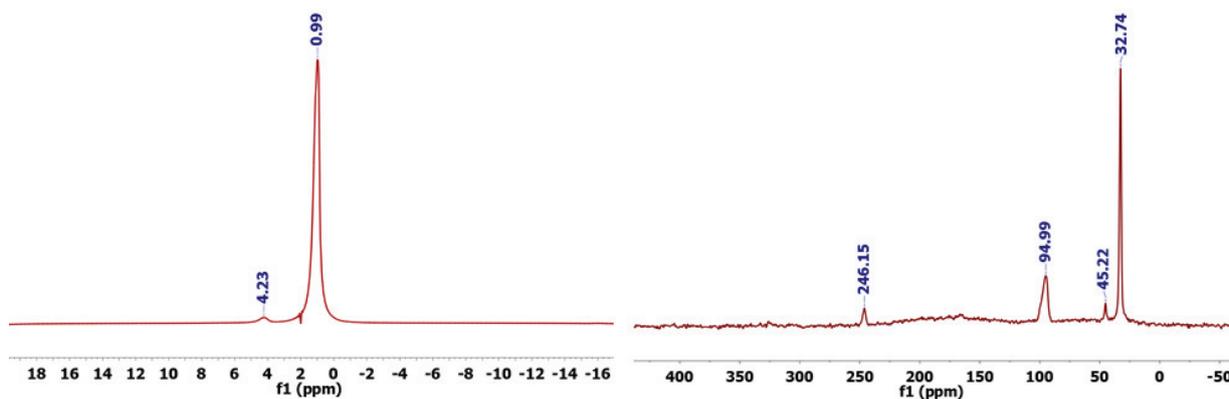


Figure 60 - Gauche: spectre RMN MAS ^1H MAS (293K, 500 MHz, sonde 4 mm, fréquence MAS 10 KHz) ; droite : spectre RMN CP-MAS ^{13}C (293K, 126 MHz, sonde 4 mm, fréquence MAS 10 KHz) du composé **21**.

Étant donné que l'espèce $[\equiv\text{SiOTa}(\text{CH}^t\text{Bu})(\text{CH}_2^t\text{Bu})_2]$ **21** présente les mêmes types de ligands néopentyles et néopentylidène que ceux de l'analogue moléculaire $\text{Ta}(\text{CH}^t\text{Bu})(\text{CH}_2^t\text{Bu})_3$, il

est permis de supposer que ces deux dérivés auront une réactivité semblable envers le complexe tétra-hydrure d'iridium Cp^*IrH_4 . Les études présentées ci-après visent à élucider ce point.

IV.3.2 Étape 2 : Formation de complexes polymétalliques TaIr_x via la réaction de **21** avec Cp^*IrH_4

Avant d'étudier la réaction du composé **21** avec le complexe Cp^*IrH_4 , il convient de s'assurer que ce dernier ne réagit pas avec le support silicique. Pour ce faire, nous avons traité de la SBA-15₇₀₀, pastillée, avec 1 équivalent de Cp^*IrH_4 par imprégnation dans une solution de pentane. L'analyse infrarouge après 15 minutes d'imprégnation, et 20 minutes de séchage à 10^{-5} mBar, montre la présence résiduelle de silanols avec le signal $\nu(\text{O-H})$ à 3750 cm^{-1} , traduisant que tout le Cp^*IrH_4 n'a pas été greffé. Le suivi infrarouge, après plusieurs lavages dans le pentane, montre la disparition des bandes $\nu(\text{C-H})$, vers les 2900 cm^{-1} , et $\nu(\text{Ir-H})$ vers les 2150 cm^{-1} , confirmant l'élimination de toutes traces de Cp^*IrH_4 physisorbés et donc l'absence de chimisorption de ce dernier en l'absence de tantale (**Figure 61**).

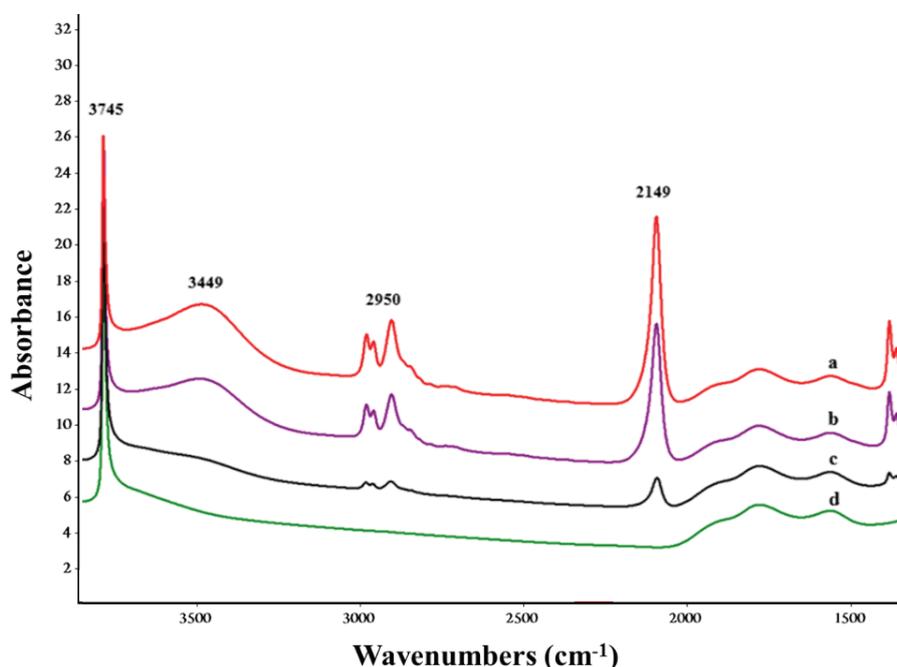
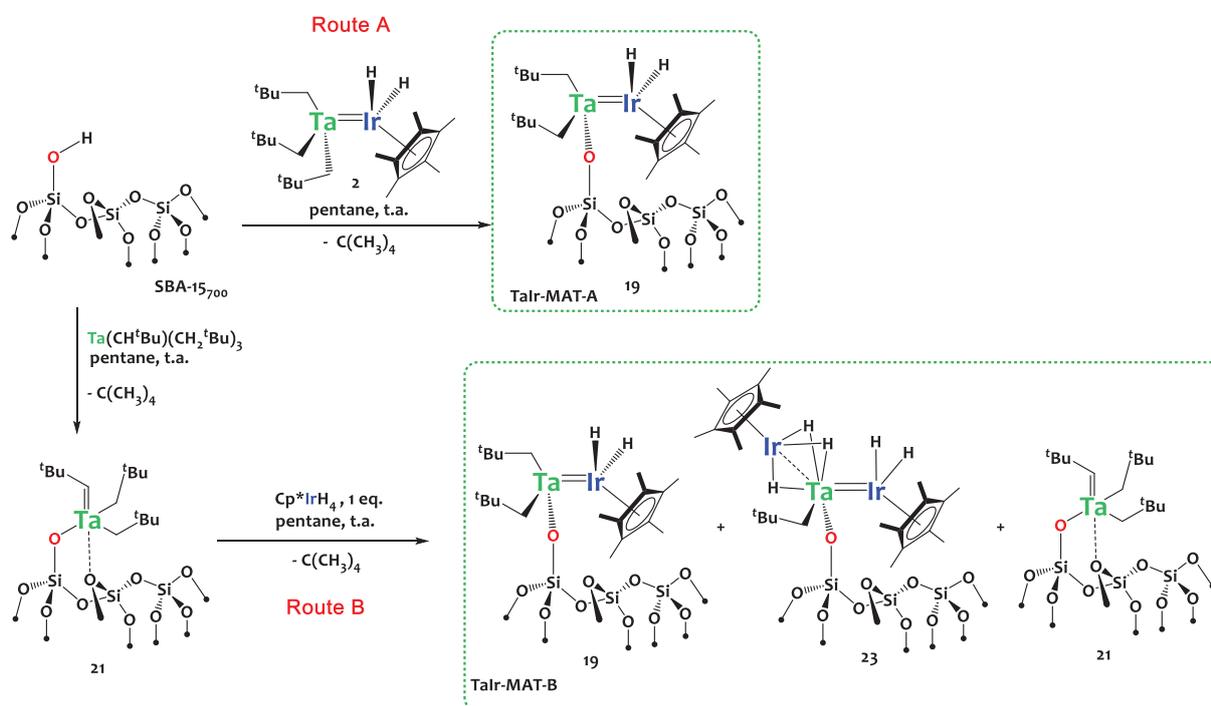


Figure 61 - Suivi infrarouge en transmission de la réaction d'une pastille de SBA-15₇₀₀ avec 1 équivalent de Cp^*IrH_4 . Avant chaque analyse, la pastille infrarouge est séchée sous vide (10^{-5} mBar) pendant 20 min. a) Après 15 minutes d'imprégnation dans le pentane. b) Après 1 lavage au pentane. c) Après 4 lavages au pentane. d) Après 8 lavages au pentane.

Une fois ce prérequis validé, le matériau, présentant à sa surface le complexe monométallique de tantale **21**, est mis à réagir avec 1 équivalent du complexe Cp*IrH₄ pendant 3 heures à 25°C dans le pentane. Un changement de couleur immédiat est observé : le solide, de couleur jaune pâle initialement, prend une couleur jaune intense. La solution de Cp*IrH₄ dans le pentane étant incolore, 6 lavages successifs au pentane ont été réalisés pour s'assurer de l'élimination totale de potentiels résidus du complexe Cp*IrH₄ qui n'auraient pas réagi. Les produits à faible point d'ébullition sont collectés dans un ballon de 6.7 L pour analyse par CPG. 0.9 équivalent de néopentane est éliminé par rapport au tantale, corroborant ainsi la réaction d'un équivalent de Cp*IrH₄ avec l'espèce [≡SiOTa(CH^tBu)(CH₂^tBu)₂] **21** *via* la réaction d'élimination d'alcane, telle qu'observée lors de la synthèse du complexe hétérobimétallique moléculaire [{Ta(CH₂^tBu)₃}{IrH₂(Cp*)}] **1** (Schéma 76). Le produit obtenu, **TaIr-MAT-B**, est séché 2 heures à 10⁻⁵ mBar avant utilisation.

Schéma 76 - Préparation des complexes hétérobimétalliques de Ta-Ir supportés sur SBA-15₇₀₀ *via* les méthodologies de synthèses « Route A » et « Route B »



L'analyse élémentaire donne des résultats similaires pour les deux matériaux **TaIr-MAT-A** et **TaIr-MAT-B**, ce qui suggère qu'au cours de la méthodologie « Route B », un équivalent

d'iridium a globalement réagi avec un équivalent de tantale à la surface de la silice (ratios théoriques Ta:Ir = 1 ; C:Ta = 20 ; ratios mesurés : Ta:Ir = 0.9, C:Ta = 19.7). Il est intéressant de noter que les quantités de tantale (par rapport à la silice) sont similaires entre le matériau **TaIr-MAT-B** (~ 4.5 mol%) et le composé monométallique **21** (~ 4.5 mol%), traduisant l'absence de perte de tantale en solution par lixiviation au cours de la réaction avec Cp*IrH₄.

IV.3.2.1 Analyse par spectroscopie infrarouge

L'analyse par spectroscopie infrarouge du matériau **TaIr-MAT-B**, réalisée par réflexion diffuse sous argon, montre l'apparition de nouvelles bandes dans la région 2080-1940 cm⁻¹ correspondant aux vibrations $\nu(\text{Ir-H})$ (**Figure 62**) comme attendu. Les bandes dans la région 3000-2860 cm⁻¹, correspondant aux vibrations $\nu(\text{C-H})$, sont relativement similaires à celles du composé monométallique **21**. En revanche, la forme caractéristique du signal $\nu(\text{Ir-H})$ mesurée pour le matériau **TaIr-MAT-B** est sensiblement différente de celle mesurée pour le matériau **TaIr-MAT-A**, contenant une seule espèce bien définie. Ceci traduit un environnement différent des hydrures d'iridium pour au moins une partie des sites entre les deux solides. Nous reviendrons sur une comparaison fine de ce signal infrarouge dans le paragraphe IV.3.3.1.

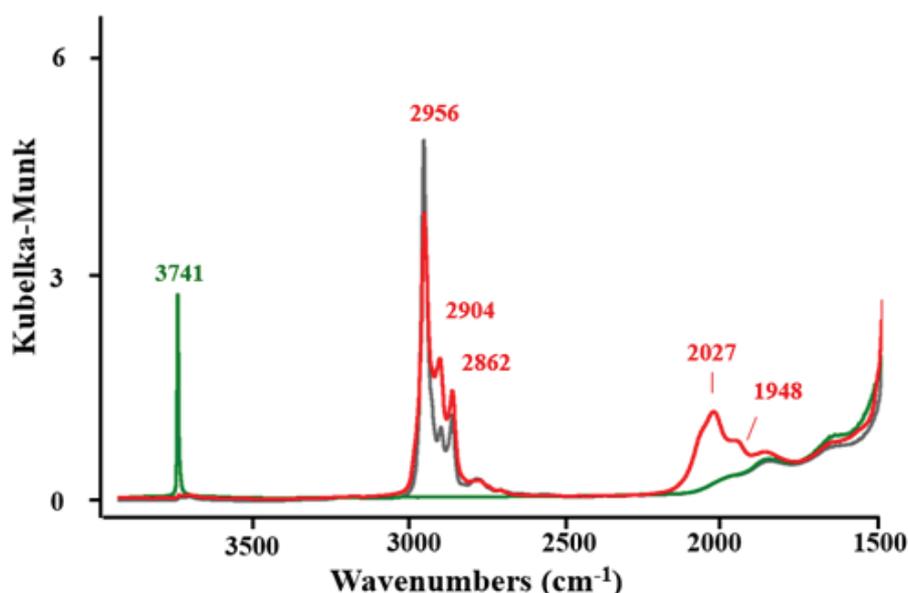


Figure 62 - Comparaison des spectres infrarouges en réflexion diffuse (DRIFT) réalisés sous argon de la SBA-15700 (vert), du matériau contenant l'espèce monométallique de tantale **21** (gris) et du matériau **TaIr-MAT-B** (rouge).

IV.3.2.2 Étude par spectroscopie RMN

Le spectre RMN ^1H , de **Talr-MAT-B**, présente 3 résonances à 2.1, 1.0 et -11.3 ppm correspondant respectivement aux protons des groupes Cp*, Np et Ir-H (**Figure 63**). Bien que ces déplacements chimiques soient similaires à ceux observés pour le matériau **Talr-MAT-A**, la largeur à mi-hauteur de la résonance Ir-H, ainsi que l'intensité relative des autres résonances, présentent des différences notables entre les deux matériaux, suggérant la formation d'espèces différentes. Le spectre RMN ^{13}C , de **Talr-MAT-B**, présente également quelques légères différences par rapport à celui obtenu pour **Talr-MAT-A**, non pas au niveau du nombre et des déplacements chimiques des résonances observées, qui sont identiques, mais concernant leurs intensités relatives. La différence la plus visible concerne la résonance du carbone du groupe {Ta-CH₂}, qui est moins intense dans le cas du matériau **Talr-MAT-B** (**Figure 63**). Cependant, il s'agit là de différences relativement minimales : les signatures RMN de ces deux matériaux sont quasiment identiques et il est donc difficile de distinguer par ces deux seules analyses des différences structurelles significatives.

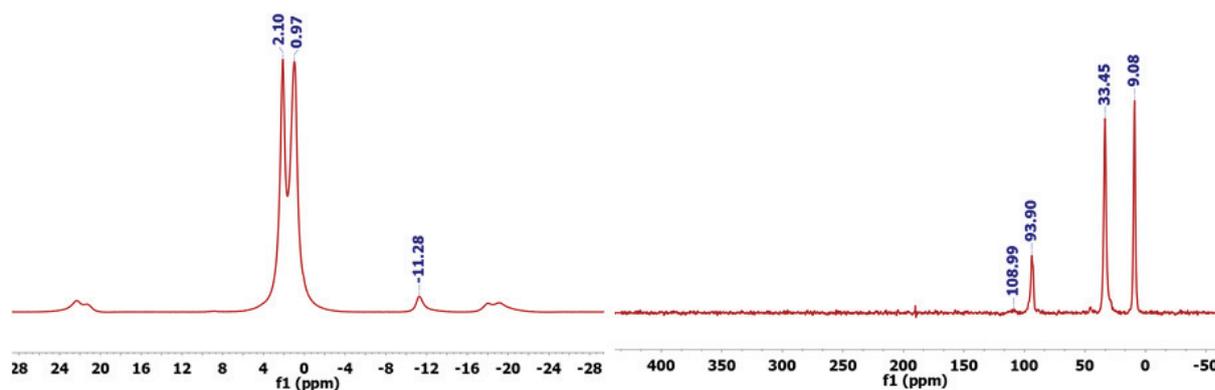


Figure 63 - Gauche: spectre RMN MAS ^1H (293 K, 500 MHz, sonde 4 mm, fréquence MAS 10 KHz) ; droite : spectre RMN CP-MAS ^{13}C (293K, 126 MHz, sonde 4 mm, fréquence MAS 10 KHz) du matériau **Talr-MAT-B**

L'analyse RMN ^1H - ^1H multi-quantas s'est avérée essentielle dans la discrimination des espèces de surface formées. Le spectre DQ (**Figure 64**), du matériau **Talr-MAT-B**, est similaire à

celui observé pour le matériau **Talr-MAT-A** (Figure 49), avec des taches d'autocorrélation des protons des hydrures et des ligands Cp* et Np sur la diagonale et leurs corrélations respectives en dehors, comme attendu. Par contre, contrairement au matériau **Talr-MAT-A**, le spectre SQ-TQ du matériau **Talr-MAT-B** montre clairement un signal d'autocorrélation des hydrures sur la diagonale à $(\omega_1, \omega_2) = (-11.5 \text{ ppm}, -34.5 \text{ ppm})$ et leurs corrélations respectives avec les groupes Cp* et Np à $(\omega_1, \omega_2) = (-11.5 \text{ ppm}, -21 \text{ ppm})$ et $(\omega_1, \omega_2) = (-11.5 \text{ ppm}, -8 \text{ ppm})$. Cette observation démontre sans ambiguïté que l'espèce de surface $[\equiv\text{SiOTa}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_2\{\text{IrH}_2(\text{Cp}^*)\}]$ **19**, sur **Talr-MAT-B**, comportant seulement 2 hydrures équivalents, n'est pas la seule espèce formée au cours du greffage par la méthodologie « Route B », mais qu'une autre espèce possédant un nombre d'hydrures au moins égal à 3 est présente à la surface de ce matériau.

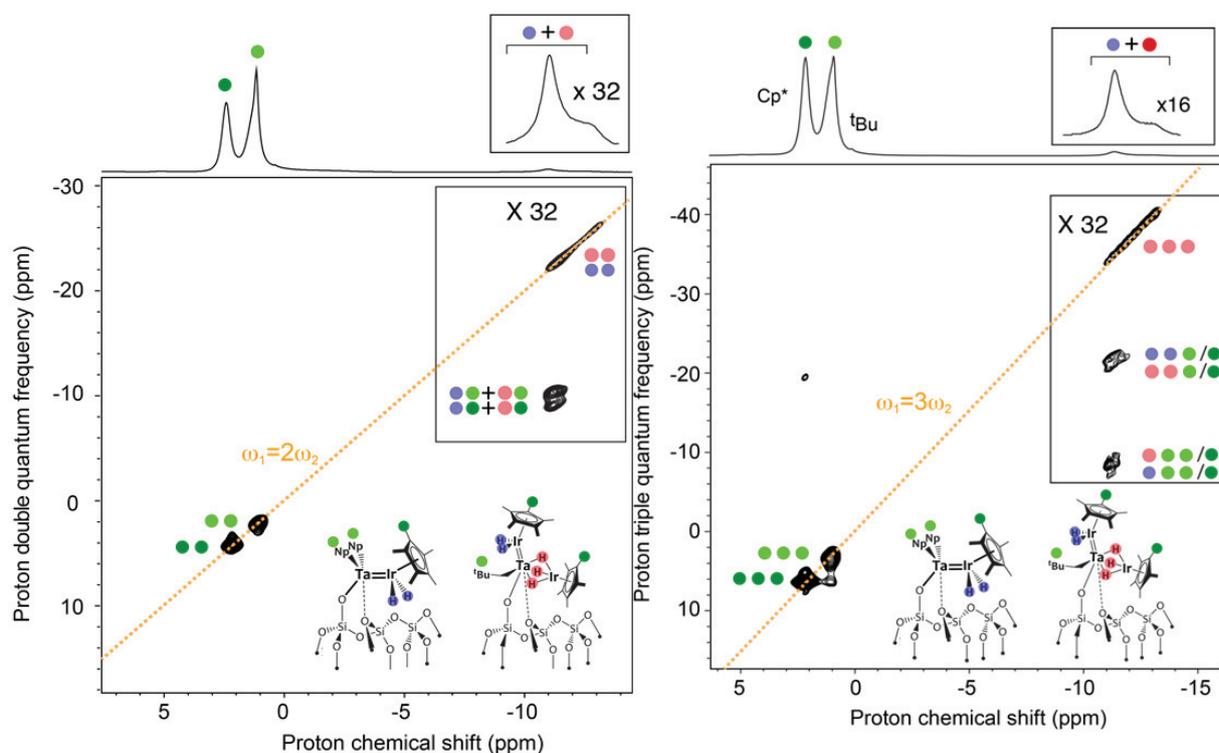


Figure 64 - Caractérisation par RMN solide du composé **Talr-MAT-B**: (a) RMN ^1H - ^1H SQ-DQ (700 MHz, sonde de 2.5 mm, fréquence MAS 18 kHz) ; (b) RMN ^1H - ^1H SQ-TQ (700 MHz, sonde de 2.5 mm, fréquence MAS 18 kHz)

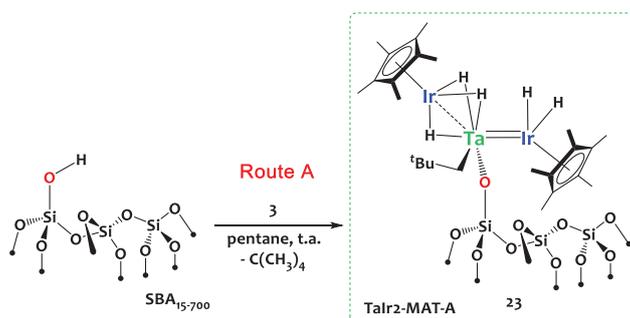
La forme allongée des signaux d'autocorrélation DQ et TQ observée sur les spectres correspondant au matériau **Talr-MAT-B**, indique une distribution de sites, avec une hétérogénéité

structurale, conduisant à une distribution des résonances hydrures. De plus, des processus fluxionnels, par exemple l'inter-conversion rapide sur le temps d'acquisition de la RMN des hydrures pontants et des hydrures en position terminale peut favoriser cette distribution de signal. La présence d'au moins une espèce possédant au moins 3 hydrures à la surface du matériau **Talr-MAT-B**, confirmée par spectroscopie RMN ^1H - ^1H SQ-TQ, suggère la formation d'un complexe hétérotrimétallique supporté $[\{\equiv\text{SiOTa}(\text{CH}_2^t\text{Bu})\}\{\text{Ir}_2\text{H}_5(\text{Cp}^*)_2\}]$ **23**, comme observé lors de la synthèse du modèle moléculaire $\{({}^i\text{Bu})_7\text{Si}_7\text{O}_{12}\text{SiO}\}\text{Ta}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_2\{\text{Ir}_2\text{H}_5(\text{Cp}^*)_2\}$ **18**, décrite dans le chapitre III. Afin de confirmer cette hypothèse, il a été nécessaire d'obtenir des informations plus précises concernant la structure de cette espèce de surface hétérotrimétallique $[\{\equiv\text{SiOTa}(\text{CH}_2^t\text{Bu})\}\{\text{Ir}_2\text{H}_5(\text{Cp}^*)_2\}]$ **23**. Nous avons donc préparé et caractérisé cette espèce indépendamment.

IV.3.3 Étude du complexe hétérotrimétallique de surface $[\{\equiv\text{SiOTa}(\text{CH}_2^t\text{Bu})\}\{\text{Ir}_2\text{H}_5(\text{Cp}^*)_2\}]$ **23**

Le complexe hétérotrimétallique $[\{\text{Ta}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_2\}\{\text{Ir}_2\text{H}_5(\text{Cp}^*)_2\}]$ **3**, dont la synthèse est décrite dans le chapitre II, est greffé sur SBA-15₇₀₀ par imprégnation du support pendant 3 heures avec une solution de complexe **3** dans le pentane (**Schéma 77**). Le matériau résultant, noté **Talr₂-MAT-A**, est obtenu sous la forme d'une poudre jaune. 6 lavages de ce matériau, avec du pentane, ont été effectués, avant séchage, afin de s'assurer de l'élimination d'éventuelles résidus de complexe **3** n'ayant pas réagi.

Schéma 77 - Greffage du complexe hétérotrimétallique **3 sur SBA-15₇₀₀ conduisant au matériau **Talr₂-MAT-A****



L'analyse élémentaire confirme un ratio Ta:Ir de 1:2 comme attendu. (Pourcentages massiques attendus : %C 10.84, %H 1.67 %Ir 13.88 %Ta 6.53 ; trouvés : %C 11.12, %H 1.79 %Ir 13.80 %Ta 6.45). Cette analyse est donc en excellent accord avec la formation de l'espèce de surface $[\{=\text{SiOTa}(\text{CH}_2^t\text{Bu})\}\{\text{Ir}_2\text{H}_5(\text{Cp}^*)_2\}]$ **23**, tout comme la quantification des produits volatiles formés au cours de la réaction par CPG, qui fait état de 0.9 équivalents de néopentane dégagé par atome de tantale greffé.

IV.3.3.1 Analyse par spectroscopie infrarouge

L'analyse par spectroscopie infrarouge de ce matériau, réalisée par réflexion diffuse sous argon, montre la concomitante disparition du signal $\nu(\text{O-H})$ à 3747 cm^{-1} et l'apparition de nouvelles bandes à $2960\text{-}2860\text{ cm}^{-1}$ et $2020\text{-}1947\text{ cm}^{-1}$ attribuées respectivement aux vibrations d'élongation $\nu(\text{C-H})$ et $\nu(\text{Ir-H})$. La comparaison des spectres infrarouge des matériaux **TaIr-MAT-A**, **TaIr-MAT-B**, et **TaIr₂-MAT-A** montre des différences significatives dans la signature de la vibration Ir-H et est assez informative. En effet les vibrations $\nu(\text{Ir-H})$ du matériau **TaIr-MAT-A**, présentant à sa surface le composé bimétallique $[\equiv\text{SiOTa}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_2\{\text{IrH}_2(\text{Cp}^*)\}]$ **19**, montrent deux bandes d'élongations à 2037 et 2064 cm^{-1} , alors que la signature spectroscopique des vibrations $\nu(\text{Ir-H})$ du matériau **TaIr₂-MAT-A** ($2020\text{-}1947\text{ cm}^{-1}$), présentant à sa surface le composé trimétallique $[\{=\text{SiOTa}(\text{CH}_2^t\text{Bu})\}\{\text{Ir}_2\text{H}_5(\text{Cp}^*)_2\}]$ **23**, est beaucoup plus élargie vers les bas nombres d'ondes. Cette observation est similaire à celle faite pour les composés analogues moléculaires **17** et **18** (voir chapitre III), et témoigne du plus grand nombre d'hydrures dans des environnements différents (terminaux et pontants) au sein de l'espèce trimétallique ce qui se traduit par une plus grande complexité des modes vibrationnels associés à ces liaisons.

De façon remarquable, la signature infrarouge des vibrations $\nu(\text{Ir-H})$ du matériau **TaIr-MAT-B** est une combinaison linéaire quasi parfaite des vibrations correspondantes dans les matériaux **TaIr-MAT-A** et **TaIr₂-MAT-A** (Figure 65 - a). De plus le calcul des différentes fréquences de vibrations Ir-H, par DFT, dans un mode normal de vibration, pour différents rotamères optimisés, des espèces surfaciques $[\equiv\text{SiOTa}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_2\{\text{IrH}_2(\text{Cp}^*)\}]$ **19** et $[\{=\text{SiOTa}(\text{CH}_2^t\text{Bu})\}\{\text{Ir}_2\text{H}_5(\text{Cp}^*)_2\}]$ **23**, montre respectivement 2 et 5 modes normaux $\nu(\text{Ir-H})$ correspondants à 1 mode par Ir-H. Ainsi, pour l'espèce **19**, les vibrations $\nu(\text{Ir-H})$ sont comprises

entre 2017-2122 cm^{-1} , indépendant des rotamères étudiés. Pour l'espèce **23**, on observe à un décalage vers des nombres plus faibles (1824 – 2060 cm^{-1}) (**Figure 65 - b**).

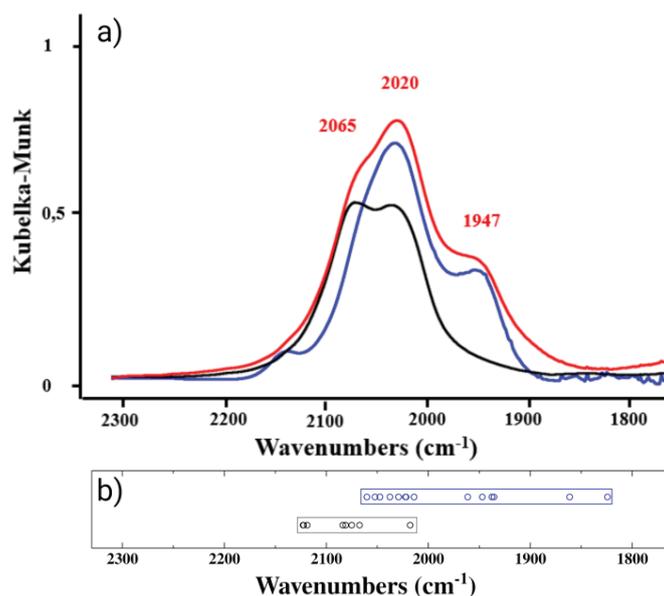


Figure 65 – a) Comparaison des spectres infrarouge réalisés par réflexion diffuse sous argon (région Ir-H) des matériaux TaIr-MAT-A (ligne noire), TaIr-MAT-B (ligne rouge), TaIr₂-MAT-A (ligne bleue). La contribution au signal du support (SBA-15₇₀₀) a été soustraite pour une meilleure visualisation. b) Fréquences des vibrations Ir-H calculées pour les matériaux TaIr-MAT-A (noire) et TaIr₂-MAT-A (bleu)

Ainsi, ces résultats soutiennent fortement l'hypothèse selon laquelle les deux méthodologies de synthèse en 1 étape (Route A) et en 2 étapes (Route B) conduisent non seulement à des espèces de surface différentes, mais plus encore que **TaIr-MAT-B** présente à sa surface une distribution d'espèces bimétallique, $[\equiv\text{SiOTa}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_2\{\text{IrH}_2(\text{Cp}^*)\}]$ **19**, et trimétallique, $[\{\equiv\text{SiOTa}(\text{CH}_2^t\text{Bu})\}\{\text{Ir}_2\text{H}_5(\text{Cp}^*)_2\}]$ **23**, comme observé lors de la synthèse des modèles moléculaires **17** et **18**. La route A permet d'obtenir de façon propre des matériaux contenant un seul type de ces espèces **19** ou **23**.

IV.3.3.2 Analyses par spectroscopie RMN

L'analyse par spectroscopie RMN 1D (¹H et ¹³C – voir **Figure 66**), du matériau **TaIr₂-MAT-A**, montre l'ensemble des résonances attendues. Ces dernières étant par ailleurs identiques à celles observées et précédemment décrites pour **TaIr-MAT-A** et **TaIr-MAT-B**, il n'est pas possible de discriminer les espèces de surface formées dans chaque cas.

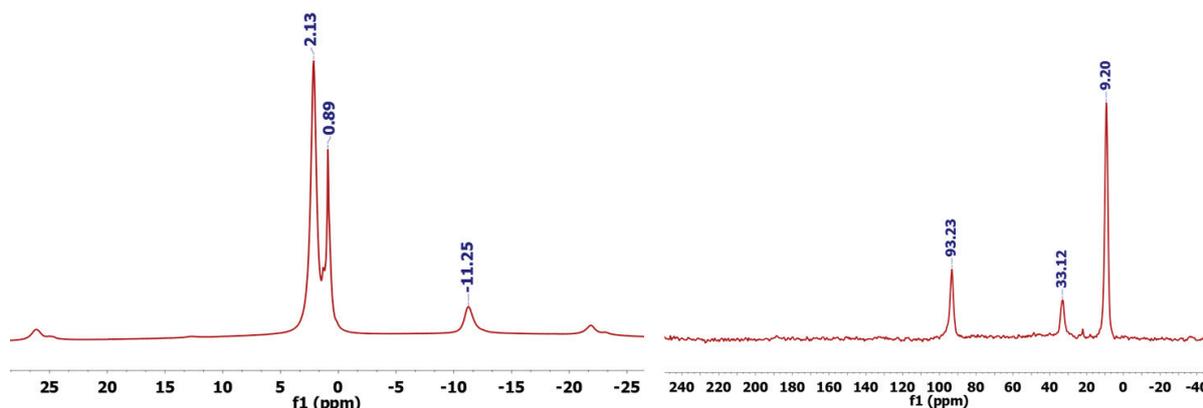


Figure 66 - Caractérisation par RMN solide du composé $\text{TaIr}_2\text{-MAT-A}$: (gauche) spectre RMN ^1H (500 MHz, sonde de 4 mm, fréquence MAS 10 kHz) ; (droite) spectre RMN ^{13}C (293K, 126 MHz, sonde de 4 mm, fréquence MAS 10 kHz).

Une étude du matériau $\text{TaIr}_2\text{-MAT-A}$, par RMN multi-quantas, a été réalisée pour préciser la nature polyhydrure de l'espèce de surface formée (Figure 67).

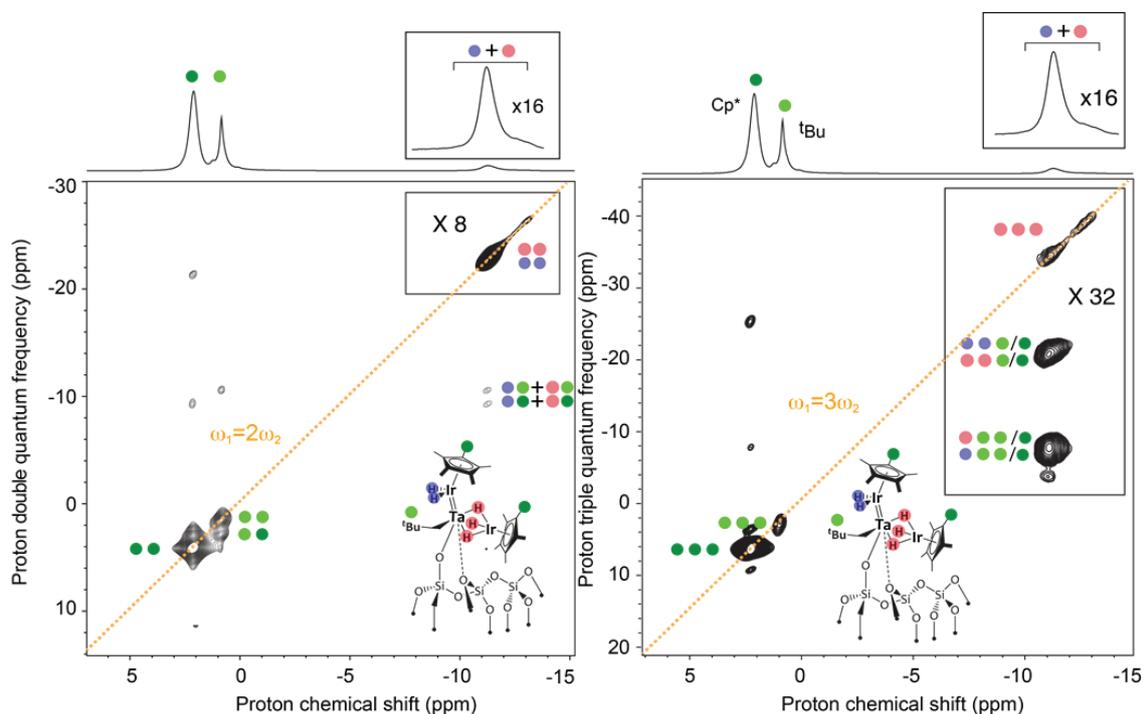


Figure 67 - Caractérisation par RMN solide du composé $\text{TaIr}_2\text{-MAT-A}$: (a) RMN $^1\text{H}\text{-}^1\text{H}$ SQ-DQ (700 MHz, sonde de 2.5 mm, Fréquence MAS 18 kHz) ; (b) RMN $^1\text{H}\text{-}^1\text{H}$ SQ-TQ (700 MHz, sonde de 2.5 mm, fréquence MAS 18 kHz)

Les analyses multidimensionnelles ^1H - ^1H DQ et TQ montrent toutes deux des taches d'autocorrélation attendues pour différents groupes dans les diagonales en $\omega_1=2 \omega_2$ et $\omega_1=3 \omega_2$ confirmant dès lors la présence d'au moins trois hydrures sur l'espèce de surface. La même forme allongée du signal des hydrures en DQ et TQ est observée, comme pour le matériau **Talr-MAT-B**, indiquant que l'inhomogénéité de la résonance des hydrures est probablement consécutive à une hétérogénéité structurale du matériau ainsi qu'à des processus fluxionnels rapides d'échange positionnel (par exemple terminal/pontant) des hydrures sur le temps d'analyse RMN.

IV.3.3.3 Étude par spectroscopie d'absorption X du matériau Talr₂-MAT-A

Afin d'obtenir des informations structurales plus précises concernant l'édifice trimétallique greffé sur silice [$\equiv\text{SiOTa}(\text{CH}_2^t\text{Bu})\{\text{Ir}_2\text{H}_5(\text{Cp}^*)_2\}$] **23**, des mesures EXAFS au seuil L_{III} du tantale ont été effectuées dans les mêmes conditions que celles décrites dans le paragraphe IV.2.1.4. La structure du complexe [$\{\text{Ta}(\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3)(\text{CH}_2^t\text{Bu})\}\{\text{Ir}_2\text{H}_5(\text{Cp}^*)_2\}$] **12** a servi de modèle moléculaire pour simuler les données expérimentales obtenues. Plusieurs autres modèles ont également été testés, notamment deux modèles symétriques avec, soit des hydrures pontant les deux liaisons Ta-Ir, soit des hydrures terminaux portés par chacun des 2 atomes iridium et deux liaisons Ta=Ir multiples. L'ensemble de ces modèles a conduit à des simulations des données EXAFS de mauvaise qualité excluant ce type de structures (Chapitre VIII – **Figure S 5** et **Figure S 6**).

En revanche, les simulations des données EXAFS du matériau **Talr₂-MAT-A**, basées sur le modèle du complexe **12**, ont donné d'excellents résultats. Ces données confirment la présence de deux atomes d'iridium dans la sphère de coordination du tantale à des distances respectives très différentes : Ta-Ir₁= 2.402(7) Å et Ta-Ir₂=2.603(5) Å. Ceci confirme la présence d'une forte liaison métal-métal avec un ordre de liaison multiple pour Ta-Ir₁ (FSR=0.92) et une interaction Ta-Ir₂ plus faible (FSR=1) qui est le résultat de la présence d'hydrures pontants. Le tantale est également lié à un atome de carbone (Ta-C=2.204(9) Å) et 1.5(3) atomes d'oxygène (Ta-O = 1.905(6) Å). Toutes ces distances sont en parfait accord avec les paramètres métriques des structures cristallographiques des modèles moléculaires **12** et **18** et confirment la structure proposée pour l'espèce [$\equiv\text{SiOTa}(\text{CH}_2^t\text{Bu})\{\text{Ir}_2\text{H}_5(\text{Cp}^*)_2\}$] **23** à la surface du matériau **Talr₂-MAT-A**.

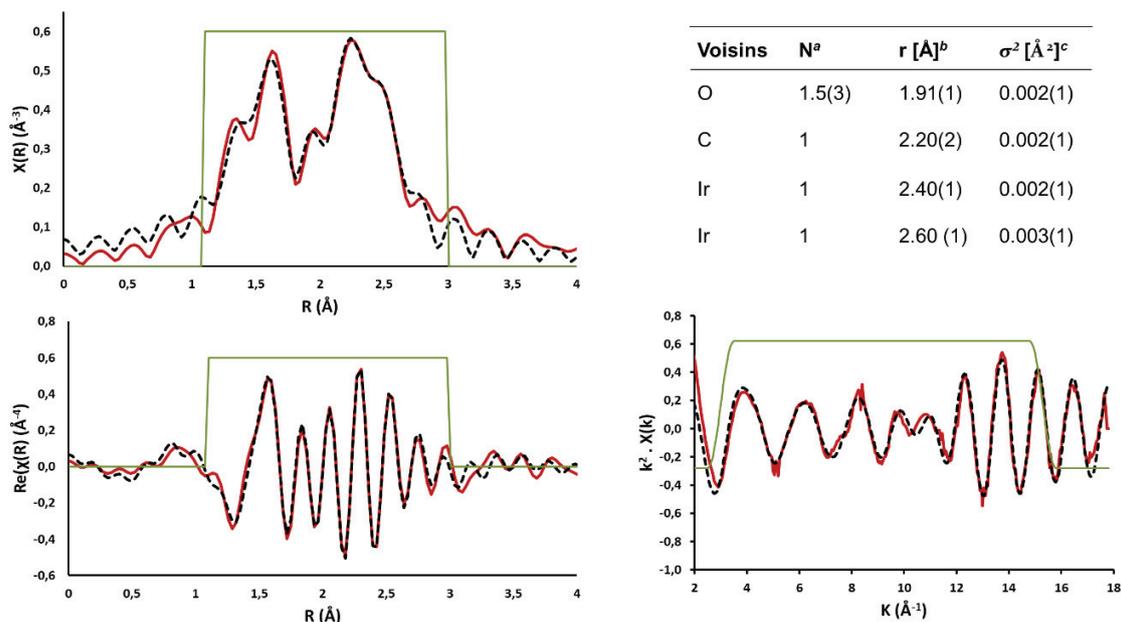


Figure 68 - Transformée de Fourier des données EXAFS au seuil L_{III} du tantale pour le composé **23** (TaIr₂-MAT-A) dans les espaces R (gauche) et K (droite). Données expérimentales (lignes continues rouges) ; simulation (lignes discontinues noires). Paramètres structuraux dérivés de la simulation des données EXAFS du composé **23** : [a] nombre de voisins ; [b] distance avec l'atome de Ta ; [c] facteur de Debye-Waller. *Reduced chi-square = 140.0*

IV.3.4 Conclusions sur la structure des espèces de surface de TaIr-MAT-B

L'ensemble des observations précédentes confirment notamment la nature bien définie de l'espèce trimétallique à la surface du matériau **TaIr₂-MAT-A** et nous a permis de déchiffrer les données de spectrométrie d'absorption de rayons-X du matériau **TaIr-MAT-B**. En effet, un mélange d'espèces de surface est obtenu dans ce cas, compliquant fortement l'analyse des données. Les résultats de l'analyse élémentaire, décrits dans le paragraphe IV.3.2, montrent une stœchiométrie globale 1:1 Ta:Ir au sein de ce matériau. Ceci est également en accord avec la quantité d'iridium introduite lors de la synthèse : la totalité du complexe Cp*IrH₄ a réagi et nous n'avons pas observé de lixiviation du tantale en solution. D'un point de vue mécanistique, la formation de l'espèce de surface $[(\equiv\text{SiOTa}(\text{CH}_2^t\text{Bu}))\{\text{Ir}_2\text{H}_5(\text{Cp}^*)_2\}]$ **23** implique nécessairement la présence résiduelle, en quantité équimolaire, du composé monométallique de tantale $[(\equiv\text{SiO})\text{Ta}(\text{CH}^t\text{Bu})(\text{CH}_2^t\text{Bu})_2]$ **21**. Ceci est également en accord avec la quantification du néopentane dégagé (1 équivalent par atome de tantale) au cours de la réaction.

Malheureusement les analyses RMN ^1H et ^{13}C n'ont pas permis d'identifier formellement la présence, sans doute en faible quantité, de l'espèce monométallique $[(\equiv\text{SiO})\text{Ta}(\text{CH}^t\text{Bu})(\text{CH}_2^t\text{Bu})_2]$ **21** résiduelle. Les résonances les plus intenses pour le composé $[(\equiv\text{SiO})\text{Ta}(\text{CH}^t\text{Bu})(\text{CH}_2^t\text{Bu})_2]$ **21** en RMN ^{13}C à 95, 45 et 33 ppm, correspondant respectivement aux carbones des groupes $\{\text{Ta}-\text{CH}_2\}$, $\{=\text{CHC}(\text{CH}_3)_3\}$ et CH_3 , se superposent avec les résonances analogues des espèces polymétalliques $[\equiv\text{SiOTa}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_2\{\text{IrH}_2(\text{Cp}^*)\}]$ **19** et $\{[\equiv\text{SiOTa}(\text{CH}_2^t\text{Bu})\}\{\text{Ir}_2\text{H}_5(\text{Cp}^*)_2\}]$ **23**. La résonance caractéristique du carbone de l'alkylidène, à 250 ppm, n'a malheureusement pas pu être détectée même après une acquisition de 37888 scans en polarisation croisée $^1\text{H}-^{13}\text{C}$, sachant que cette résonance est déjà difficile à observer même dans le matériau contenant l'espèce $[(\equiv\text{SiO})\text{Ta}(\text{CH}^t\text{Bu})(\text{CH}_2^t\text{Bu})_2]$ **21** en grande quantité (voir **Figure 58**).

La modélisation des données de spectroscopie d'absorption X du matériau **Talr-MAT-B** en utilisant les contributions individuelles des composés monométallique $[(\equiv\text{SiO})\text{Ta}(\text{CH}^t\text{Bu})(\text{CH}_2^t\text{Bu})_2]$ **21**, bimétallique $[\equiv\text{SiOTa}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_2\{\text{IrH}_2(\text{Cp}^*)\}]$ **19** ou trimétallique $\{[\equiv\text{SiOTa}(\text{CH}_2^t\text{Bu})\}\{\text{Ir}_2\text{H}_5(\text{Cp}^*)_2\}]$ **23**, a échoué à chaque fois (fit de faible qualité). Afin d'élucider la structure des sites de surface présents, des modélisations des données par combinaison linéaire des différents spectres dans les régions XANES et EXAFS ont été fructueuses. Cette méthode permet de simuler un spectre en effectuant une combinaison linéaire des spectres d'échantillons de référence. La qualité de cette méthode semi-quantitative repose sur le choix judicieux de ces échantillons de référence. Dans notre cas, nous possédons chacun des matériaux siliciques contenant à leur surface, et de façon propre, chacune des espèces : monométallique $[(\equiv\text{SiO})\text{Ta}(\text{CH}^t\text{Bu})(\text{CH}_2^t\text{Bu})_2]$ **21**, bimétallique $[\equiv\text{SiOTa}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_2\{\text{IrH}_2(\text{Cp}^*)\}]$ **19** et trimétallique $\{[\equiv\text{SiOTa}(\text{CH}_2^t\text{Bu})\}\{\text{Ir}_2\text{H}_5(\text{Cp}^*)_2\}]$ **23**. Les modélisations ont été effectuées dans une gamme d'énergie de -30 eV à +80 eV par rapport au seuil d'absorption L_{III} du tantale pour la comparaison des données XANES et de 2.5 \AA^{-1} à 15.3 \AA^{-1} pour l'EXAFS (**Figure 69**). Toutes les combinaisons linéaires possibles des données des échantillons supportés contenant respectivement $[(\equiv\text{SiO})\text{Ta}(\text{CH}^t\text{Bu})(\text{CH}_2^t\text{Bu})_2]$ **21**, $[\equiv\text{SiOTa}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_2\{\text{IrH}_2(\text{Cp}^*)\}]$ **19** et $\{[\equiv\text{SiOTa}(\text{CH}_2^t\text{Bu})\}\{\text{Ir}_2\text{H}_5(\text{Cp}^*)_2\}]$ **23** ont ainsi été explorées à l'aide d'un logiciel dédié (Chapitre VIII –**Tableau S 6** et **Tableau S 7**).

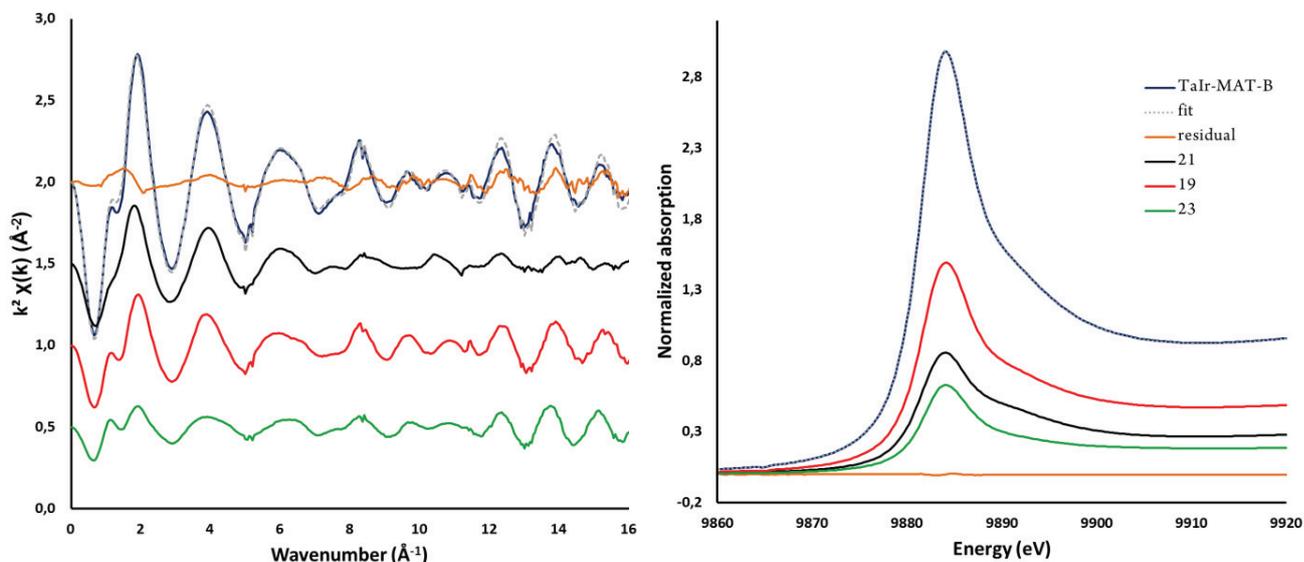


Figure 69 - Données EXAFS (gauche) au seuil Ta L_{III} dans l'espace réciproque q du matériau TaIr-MAT-B (bleu) et absorption normalisée XANES (droite) au seuil Ta L_{III} du matériau TaIr-MAT-B (bleu). Les contributions pondérées des différents échantillons standards, déterminées par combinaison linéaire des données enregistrées pour les espèces 19 (rouge), 21 (noir) et 23 (vert) sont décrites.

La meilleure simulation des données XANES et EXAFS par combinaison linéaire est celle obtenue pour la triple combinaison des espèces monométallique $[(\equiv\text{SiO})\text{Ta}(\text{CH}^t\text{Bu})(\text{CH}_2^t\text{Bu})_2]$ **21**, bimétallique $[(\equiv\text{SiO})\text{Ta}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_2\{\text{IrH}_2(\text{Cp}^*)\}]$ **19** et trimétallique $[(\equiv\text{SiO})\text{Ta}(\text{CH}_2^t\text{Bu})\{\text{Ir}_2\text{H}_5(\text{Cp}^*)_2\}]$ **23** avec un ratio respectif de $31 \pm 5\%$, $47 \pm 7\%$ et $22 \pm 5\%$. L'évaluation de la qualité de ces modélisations a été établie par l'obtention des plus petits « R-factor » et « reduced- χ^2 ». Lorsque les données ont été modélisées en faisant intervenir uniquement 2 composantes dans la combinaison linéaire, la qualité des simulations a été réduite d'un facteur au moins 20 dans la zone XANES et 2 dans la zone EXAFS. Au regard de ces résultats, la présence de 3 espèces organométalliques à la surface du matériau **TaIr-MAT-B** est clairement établie : le complexe monométallique $[(\equiv\text{SiO})\text{Ta}(\text{CH}^t\text{Bu})(\text{CH}_2^t\text{Bu})_2]$ **21**, le complexe bimétallique $[(\equiv\text{SiO})\text{Ta}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_2\{\text{IrH}_2(\text{Cp}^*)\}]$ **19** et le complexe trimétallique $[(\equiv\text{SiO})\text{Ta}(\text{CH}_2^t\text{Bu})\{\text{Ir}_2\text{H}_5(\text{Cp}^*)_2\}]$ **23** (**Schéma 76**).

Ainsi, les données, issues des techniques de caractérisations avancées utilisées ici, convergent et sont en parfaite cohérence avec les structures proposées pour chacune des espèces surfaciques du matériau synthétisé *via* la « Route B ». Il faut souligner l'importance des études

[Chapitre IV]

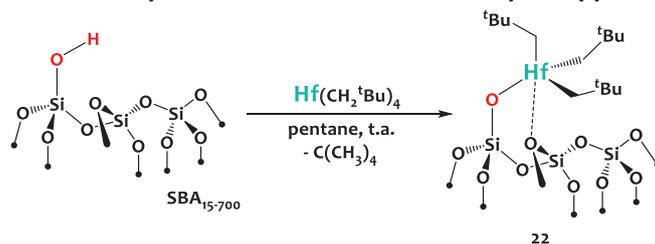
préliminaires sur les modèles moléculaires présentées dans le chapitre III, qui valident également les conclusions de ce paragraphe. Dans le cas des complexes en solution, on constate néanmoins que l'espèce trimétallique « parasite » est formée en quantité relativement faible (moins de 10%) lorsque la stœchiométrie de la réaction entre le complexe de tantale $\{(\text{tBu})_7\text{Si}_7\text{O}_{12}\text{SiO}\}\text{Ta}(\text{CH}^t\text{Bu})(\text{CH}_2^t\text{Bu})_2$ **16** et le dérivé d'iridium Cp^*IrH_4 est bien ajustée à 1:1 (voir chapitre III). Dans le cas de la chimie de surface, il semble qu'une quantité plus importante de l'espèce trimétallique soit observée. Ceci est attribué à la structure poreuse de la silice qui induit probablement une sur-réactivité des sites surfaciques localisés à l'entrée des pores, et une sous-réactivité des sites situés à l'intérieur des pores, en raison du chemin diffusionnel à parcourir par le dérivé d'iridium pour atteindre ces derniers.

Bien que la méthodologie de synthèse d'édifices hétérobimétalliques supportés en deux étapes (route B) conduise, dans le cas du système tantale-iridium, à une distribution d'espèces surfaciques, les structures de ces dernières ont pu être déterminées. Cette étude a été essentielle pour la compréhension de la réactivité des espèces de surface et valident le fait que des espèces polymétalliques peuvent être générées par cette voie. De façon intéressante, l'étude de la chimie moléculaire du complexe $[\text{Hf}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_3(\mu\text{-H})_3\text{IrCp}^*]$, **2**, à base d'hafnium, n'a pas montré de sur-réactivité vis-à-vis de Cp^*IrH_4 conduisant à la formation d'édifices trimétalliques. Ainsi, cette méthodologie de synthèse en deux étapes semble prometteuse pour ce type d'édifices.

IV.4 Préparation d'espèces hétérobimétalliques Hf/Ir supportées sur silice par une approche en deux étapes (route B)

IV.4.1 Formation du complexe monométallique supporté sur silice $[\equiv\text{SiOHf}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_3]$ **22**

Le complexe HfNp_4 est greffé sur SBA-15₇₀₀ en suivant un protocole proche de celui décrit dans la littérature pour le greffage de ce même précurseur sur silice de flamme Aerosil déshydroxylée à 800°C.¹⁰³ Le greffage est réalisé dans le pentane avec un ratio 1:1 entre les silanols de surface et le complexe HfNp_4 (**Schéma 78**). La réaction conduit au dégagement d'un équivalent de néopentane, dosé par CPG, par atome d'hafnium greffé, confirmant la formation d'une espèce monopodale *via* la réaction de protonolyse d'une liaison Hf-Np.

Schéma 78 - Préparation du complexe de tantale monométallique supporté $[\equiv\text{SiOHf}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_3]$ **22**

Le spectre infrarouge, réalisé par réflexion diffuse sous argon, montre la disparition du signal $\nu(\text{O-H})$ des silanols de surface à 3747 cm^{-1} et l'apparition de nouveaux signaux dans la région $3000\text{-}2660\text{ cm}^{-1}$ correspondant aux vibrations d'élongations $\nu(\text{C-H})$ des ligands néopentyles (Figure 70).

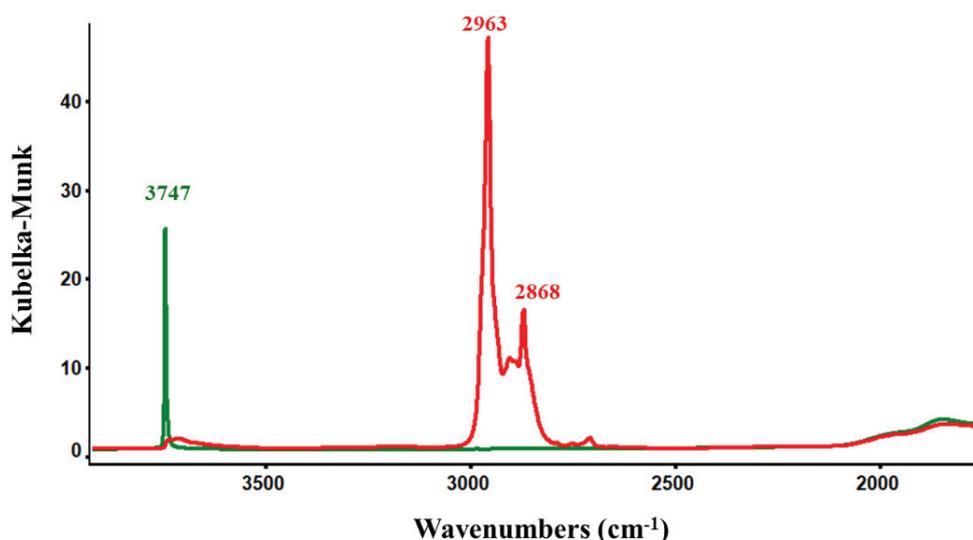


Figure 70 - Comparaison des spectres infrarouge obtenus par réflexion diffuse (DRIFT) (25°C , sous argon) de la SBA-15₇₀₀ (vert) et du matériau **22** (rouge).

Le spectre RMN ^1H de l'espèce $[\equiv\text{SiOHf}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_3]$, **22**, montre une résonance à 0.95 ppm correspondant aux protons des ligands néopentyles et le spectre RMN ^{13}C de cette espèce présente deux résonances des ligands Np à 106 ppm (Hf-CH₂) et 34 ppm (CH₃). Ces données sont en accord avec celles publiées sur silice aérosil déshydroxylée à 800°C ¹⁰³ et confirment que la réaction de HfNp_4 avec la SBA-15₇₀₀ conduit donc à la formation d'une espèce unique de surface, **22**, bien définie (Figure 71).

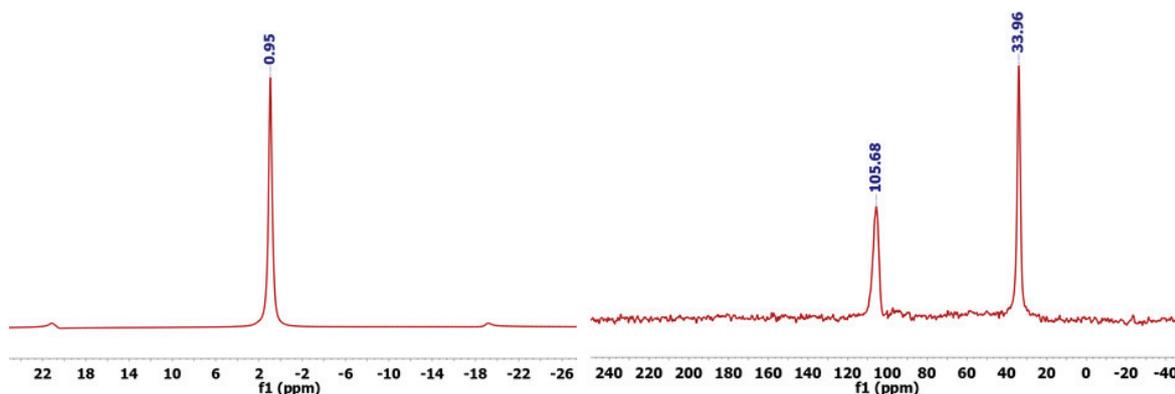


Figure 71 - Gauche: Spectre RMN ^1H MAS (293K, 500 MHz, sonde 4 mm, fréquence MAS 10 KHz) ; droite : Spectre RMN ^{13}C CP-MAS (293K, 126 MHz, sonde 4 mm, fréquence MAS 10 KHz) du composé **22**.

IV.4.2 Réaction du complexe $[\equiv\text{SiOHf}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_3]$ **22** avec Cp^*IrH_4

Le traitement du composé monométallique d'hafnium supporté sur silice $[\equiv\text{SiOHf}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_3]$ **22** avec un équivalent de Cp^*IrH_4 dans le pentane à température ambiante pendant 2 heures conduit à la formation du matériau hétérobimétallique **Hfir-MAT-B** sous la forme d'une poudre blanche (Figure 72).

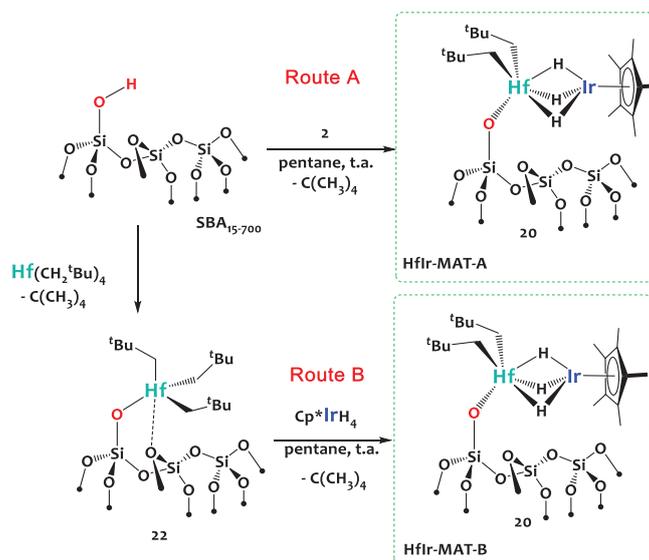


Figure 72 - Préparation d'espèces hétérobimétalliques Hf-Ir supportées sur SBA-15₇₀₀ en une étape (Route A) ou deux étapes (Route B).

Un nombre de lavages élevé (>6) de ce solide par du pentane est réalisé à la fin de la synthèse afin de s'assurer de l'élimination d'un éventuel excédant de Cp^*IrH_4 , incolore, qui n'aurait pas réagi. Il convient de rappeler que, comme démontré dans la partie précédente, le complexe Cp^*IrH_4 n'est pas chimisorbé sur la surface de la silice en absence d'alkyles d'hafnium. La réaction conduit à la formation d'un équivalent de néopentane par hafnium greffé, quantifié par CPG.

IV.4.2.1 Analyse par spectroscopie infrarouge

L'analyse du matériau **Hfir-MAT-B** par spectroscopie infrarouge en réflexion diffuse sous atmosphère inerte montre l'apparition d'une nouvelle bande à 1975 cm^{-1} , attribuée à la vibration $\nu(\text{Ir-H})$, ainsi que la présence des bandes caractéristiques $\nu(\text{C-H})$ entre 2990 et 2780 cm^{-1} (**Figure 73**). De façon intéressante, la comparaison des spectres infrarouge du matériau issu de la « Route A » **Hfir-MAT-A**, avec celui de **Hfir-MAT-B** ne montre aucune différence notable, suggérant une similitude structurelle des espèces organométalliques obtenues (espèce de surface **20** en l'occurrence) dans les deux cas.

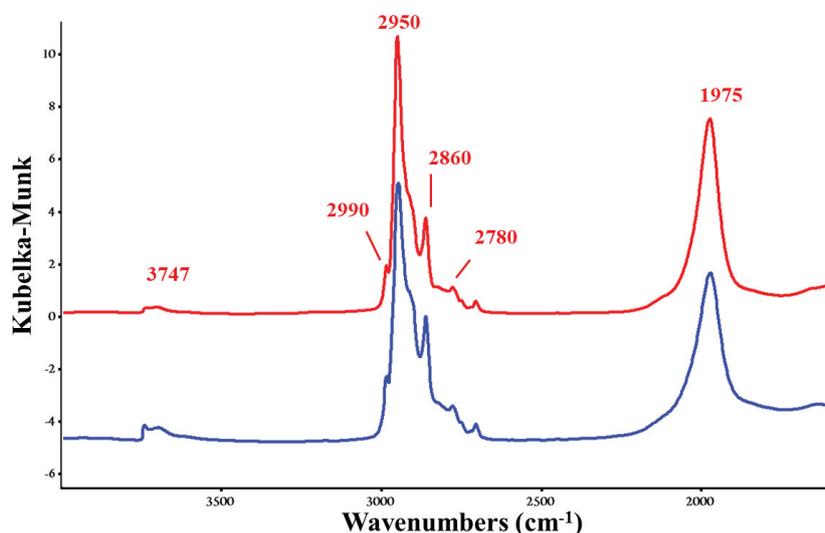


Figure 73 -Comparaison des spectres infrarouge obtenus par réflexion diffuse sous atmosphère inerte des matériaux Hfir-MAT-A (bleu) et Hfir-MAT-B (rouge).

Ce résultat contraste avec le cas des complexes Ta-Ir précédemment décrits, où une sur-métallation partielle conduisant à la formation d'espèces trimétalliques

[Chapitre IV]

($[\{=\text{SiOTa}(\text{CH}_2^t\text{Bu})\}\{\text{Ir}_2\text{H}_5(\text{Cp}^*)_2\}]$ **23**) était observée. Pour autant, le fait que cette sur-métallation ne soit pas observée dans le cas de l'hafnium, et donc que les routes A et B soient équivalentes dans ce cas, n'est pas surprenant étant donné que le complexe moléculaire $\text{Hf}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_3(\mu\text{-H})_3\text{IrCp}^*$, **2**, ne réagit pas avec un équivalent supplémentaire de Cp^*IrH_4 comme décrit dans le chapitre II.

IV.4.2.2 Analyse par spectroscopie RMN

Les spectres RMN MAS ^1H et ^{13}C du matériau **Hfir-MAT-B**, représentés en **Figure 74**, présentent l'ensemble des signaux attendus et sont identiques à ceux obtenus pour le matériau **Hfir-MAT-A**.

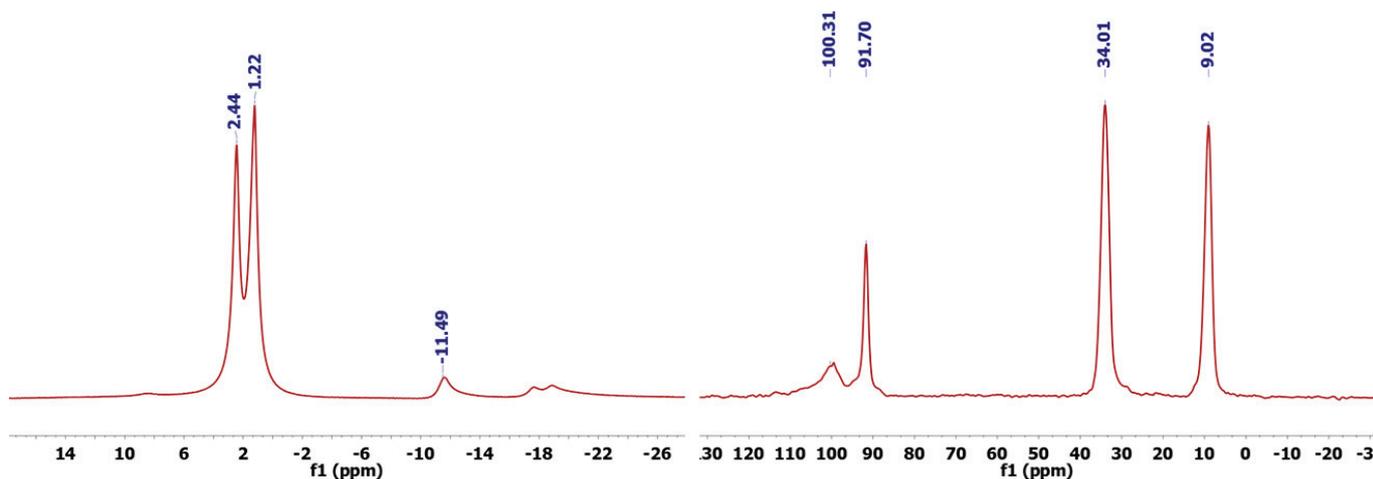


Figure 74 - Gauche: spectre RMN MAS ^1H (293K, 500 MHz, sonde 4 mm, fréquence MAS 10 KHz) ; droite : Spectre ^{13}C CP-MAS SSRMN (293K, 126 MHz, sonde 4 mm, fréquence MAS 10 KHz) du matériau Hfir-MAT-B.

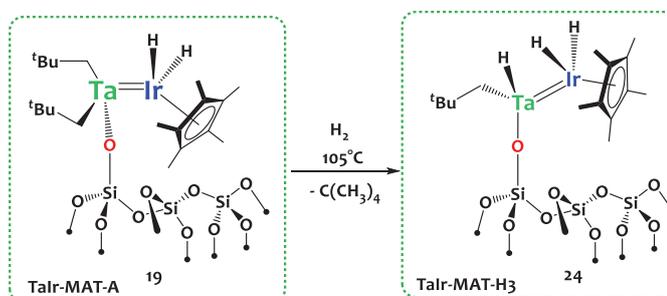
Ainsi la combinaison des analyses spectroscopiques IR et RMN, combinées à l'analyse du néopentane relâché, soulignent la similitude de l'espèce de surface obtenue pour les matériaux issus des *Route A* et *Route B*. Ce constat valide les méthodologies de synthèse de complexes hétérobimétalliques supportés sur silice. La route B ouvre en outre la voie à la préparation de complexes hétérobimétalliques qui ne seraient potentiellement pas accessibles ou stables en solution, ce qui est extrêmement prometteur. Cependant, comme observé dans le cas du tantale, le greffage *via* la *Route B* peut aussi conduire à la formation de produits secondaires non-désirés et l'étude des matériaux obtenus au cas par cas est donc essentielle.

Comme décrit dans l'introduction de ce manuscrit, l'hydrogénolyse de dérivés métal-alkyles supportés sur silice permet d'accéder à des espèces hydrures présentant une réactivité unique. Dans ce contexte nous nous sommes donc intéressés à l'hydrogénation de ces nouveaux complexes hétérobimétalliques supportés sur silice, qui présentent des groupements néopentyles hydrogénolysables.

IV.5 Hydrogénation des systèmes polymétalliques supportés sur SBA-15₇₀₀

L'étude de l'hydrogénation des complexes polymétalliques supportés sur silice a été réalisée sur les matériaux issus de la synthèse en une étape *via* la « Route A » en raison de l'unicité et l'uniformité des sites surfaciques. Ainsi le matériau **Talr-MAT-A** a été exposé à une atmosphère de H₂ sous une pression de 950 mbars dans un réacteur fermé, ce qui correspond à 440 équivalents de H₂ par atome de tantale, dans une gamme de température allant de 25°C à 105°C dans un premier temps. L'analyse élémentaire de ce matériau est conforme à la structure proposée : ratios théoriques Ta:Ir = 1.0, C:Ta = 15.0 ; ratios trouvés Ta:Ir = 1.0, C:Ta = 13.1 (**Schéma 79**).

Schéma 79 - Préparation du matériau Talr-MAT-H3 par hydrogénolyse de Talr-MAT-A



IV.5.1 Analyse par spectroscopie infrarouge

Le suivi du processus d'hydrogénolyse par spectroscopie infrarouge a été réalisé en transmission, sur une pastille du matériau exposé à une pression relative de 800 mBar de H₂. À 105°C, on observe l'apparition, en 10 minutes, d'un nouveau signal autour de 1800 cm⁻¹ attribué à une vibration $\nu(\text{Ta-H})$ (**Figure 75**).^{109,143,333} Ce signal disparaît et réapparaît lors de traitements successifs sous D₂ puis H₂, comme reporté pour l'hydrure de tantale monométallique

[Chapitre IV]

$[(\equiv\text{SiO})_2\text{TaH}_x]$, lui aussi présentant un signal IR caractéristique $\nu(\text{Ta-H})$ à de 1800 cm^{-1} ce qui soutient cette attribution (Chapitre VI – **Figure S 7**).^{111,127} Il est intéressant de noter qu’au cours de la réaction, le signal correspondant à la vibration Ir-H s’élargit vers les nombres d’ondes plus faibles signifiant un possible mode pontant des hydrures. Lors de l’hydrogénolyse d’alkyles monométalliques des métaux précoces (Zr, Ta), conduisant à la formation d’hydrures tels que $[(\equiv\text{SiO})_2\text{TaH}_x]$, il est souvent observé l’ouverture de ponts siloxanes du support, conduisant à la formation d’une nouvelle liaison métal-siloxyde et accompagnée d’un transfert d’hydrogène sur un atome de silicium du support conduisant à la formation de silanes surfaciques avec une vibration caractéristique $\nu(\text{Si-H})$ autour de $2200\text{-}2300\text{ cm}^{-1}$. Cependant, dans le cas présent, ce phénomène n’est pas observé.

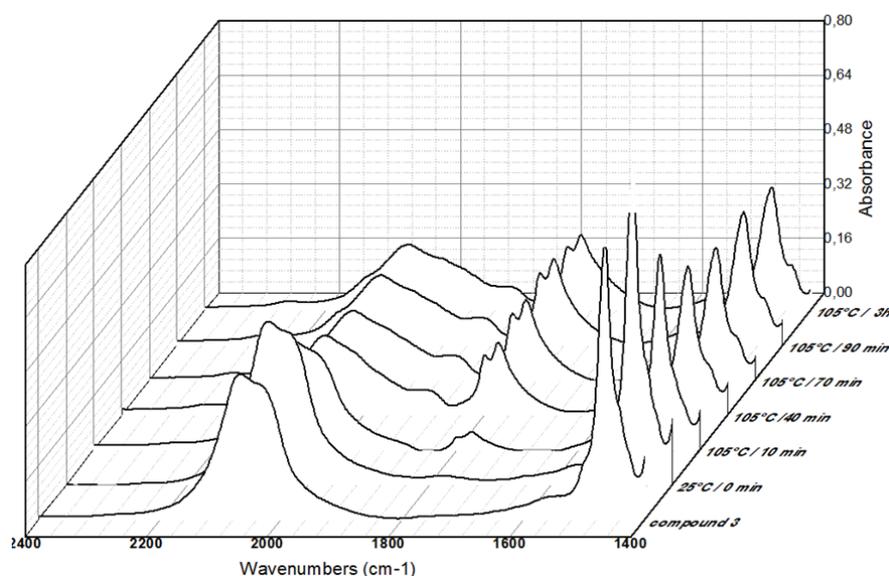


Figure 75 - Suivi par spectroscopie infrarouge en transmission du processus d’hydrogénolyse du matériau TaIr-MAT-A sous H_2 (800 mBar) de 25°C à 105°C . Les contributions du support (SBA-15₇₀₀) ont été soustraites pour plus de clarté.

Fort de ce suivi réactionnel, nous avons donc préparé le matériau **TaIr-MAT-H3** à grande échelle par traitement de **TaIr-MAT-A** sous atmosphère de dihydrogène (800mBar) à 105°C pendant 10 heures. 1 équivalent de néopentane est dégagé par atome de tantale surfacique. Dans ce cas, cependant, le néopentane subit une réaction d’hydrogénolyse, conduisant à la formation de méthane. Cette réactivité est classiquement observée avec des hydrures métalliques de tantale, et le titrage de l’ensemble des produits carbonés volatiles générés (essentiellement du

méthane) est bien en accord avec le dégagement d'un seul ligand néopentyle par atome de tantale dans ces conditions. L'hydrogénolyse conduisant à l'élimination d'un groupement Np est par ailleurs en accord avec la diminution de l'intensité relative du signal associé à la vibration $\nu(\text{C-H})$ à 2960-2860 cm^{-1} sur le spectre infrarouge (**Figure 75**). Le spectre IR du matériau obtenu est par ailleurs similaire à celui observé lors du suivi réactionnel réalisé sur pastille.

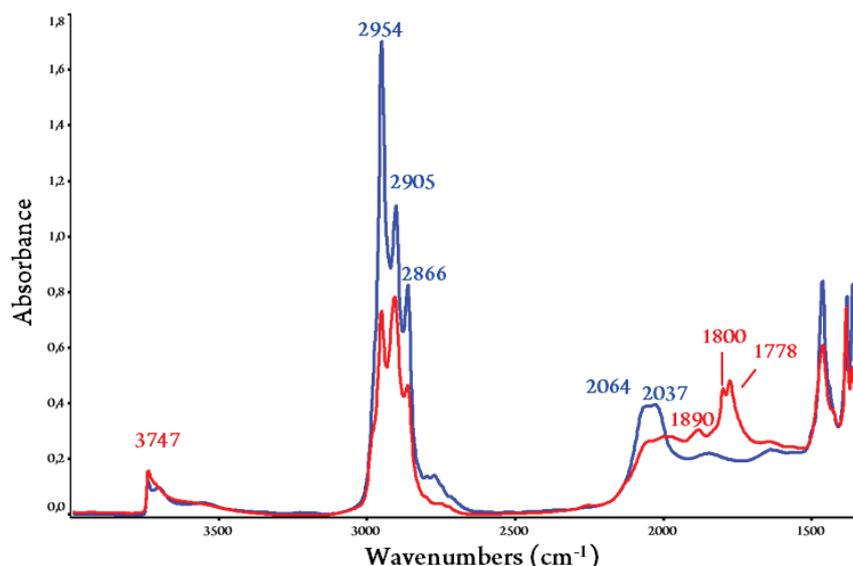


Figure 76 - Comparaison des spectres infrarouge réalisés en transmission sur pastille sous atmosphère d'argon des matériaux Talr-MAT-A et Talr-MAT-H3.

Ainsi ces analyses par spectroscopie infrarouge suggèrent la formation d'un hydrure de tantale, espèce impossible à observer en solution en raison de la dimérisation du complexe par élimination réductrice, comme expliqué dans le chapitre II. Ceci confirme l'intérêt de la chimie organométallique de surface pour accéder à des complexes peu encombrés, instables en solution.

IV.5.2 Analyse par spectroscopie RMN

Les spectres RMN monodimensionnels ^1H et ^{13}C (**Figure 77**) des matériaux **Talr-MAT-A** et **Talr-MAT-H3** sont en grande partie semblables. Cette similitude est intrinsèquement corrélée à la nature identique des ligands présents sur les sites métalliques dans les deux cas, qui ne diffèrent que par leur nombre.

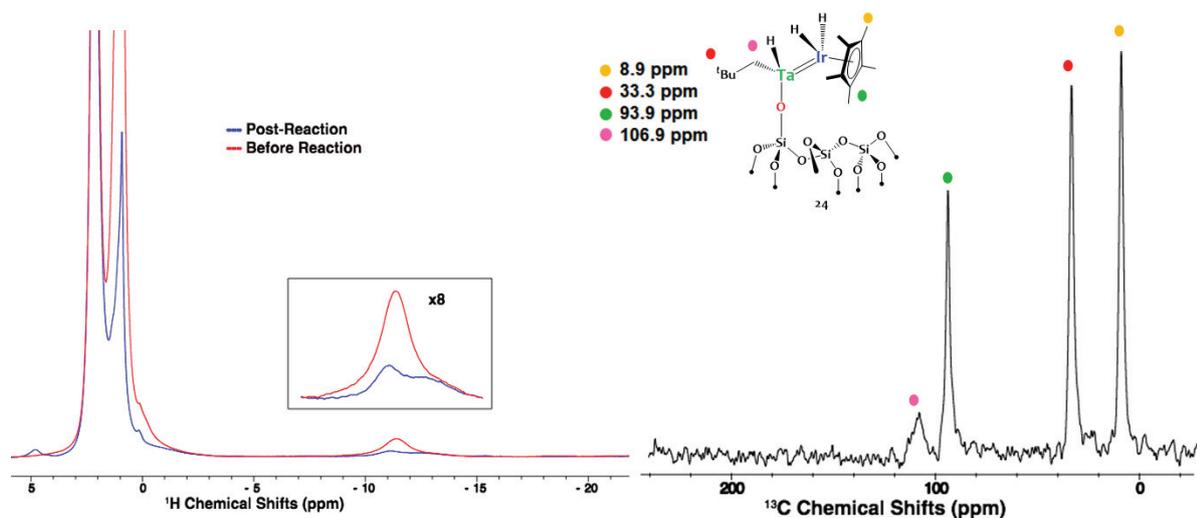


Figure 77 – Gauche : comparaison des spectres RMN ^1H de TaIr-MAT-A (rouge) et TaIr-MAT-H3 (bleu) Spectres RMN MAS ^1H (293K, 700 MHz, sonde 2.5 mm, fréquence MAS 18 KHz) ; droite : spectre RMN MAS ^{13}C (293K, 126 MHz, sonde 4 mm, fréquence MAS 10 KHz) de TaIr-MAT-H3

Cependant, malgré une apparente similitude, les matériaux **TaIr-MAT-A** et **TaIr-MAT-H3** présentent des différences significatives dans leurs spectres DQ et TQ. En effet, les spectres de **TaIr-MAT-H3** montrent une tache d'autocorrélation allongée sur les diagonales en $\omega_1 = 2\omega_2$ (DQ) et en $\omega_1 = 3\omega_2$ (TQ) dans la région de -11 à -15 ppm indiquant la présence de 3 hydrures en interaction (**Figure 78**). Les corrélations en dehors des diagonales correspondent aux interactions entre ces hydrures et les groupements CH_3 des ligands carbonés. La forme particulièrement allongée de ces taches d'autocorrélation peut être expliquée par une inhomogénéité de sites au sein du matériau, induite notamment par le support, conduisant à une distribution des résonances hydrures. De plus, des processus fluxionnels, par exemple l'échange rapide sur le temps d'acquisition de la RMN des hydrures Ta-H / Ir-H et/ou d'isomérisation (par exemple interconversion rapide entre un isomère possédant des hydrures pontants et un isomère possédant des hydrures terminaux), peut favoriser cette distribution de signal. La formation d'un mélange équimolaire d'espèces entre le réactif initial, $[\equiv\text{SiOTa}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_2\{\text{IrH}_2(\text{Cp}^*)\}]$ **19**, et une espèce de surface hypothétique totalement hydrogénée, pouvant être formulée ainsi : $[\equiv\text{SiOTaH}_2\{\text{IrH}_2(\text{Cp}^*)\}]$ **25**, a également été envisagée (**Schéma 80**).

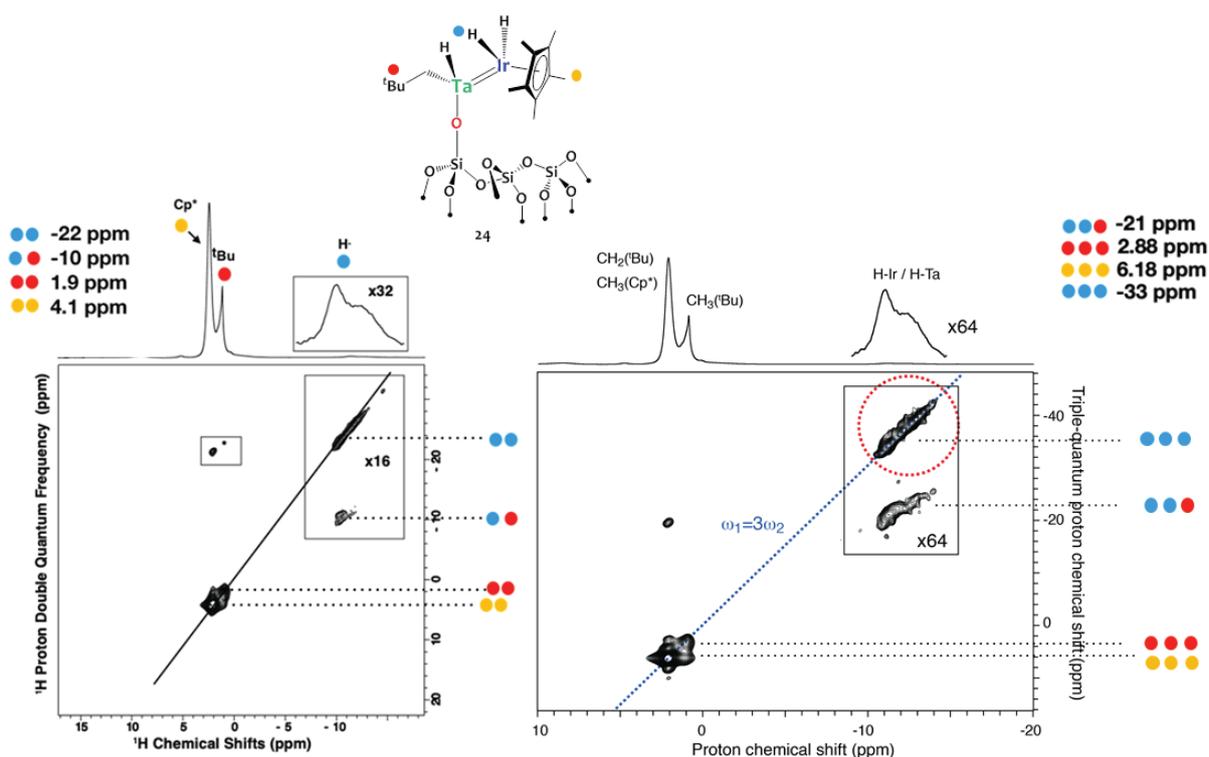


Figure 78 - Caractérisation par RMN solide du composé TaIr-MAT-H3: (a) spectre RMN ^1H SQ-DQ (700 MHz, sonde de 2.5 mm, fréquence MAS 18 kHz) ; (b) spectre RMN ^1H SQ-TQ (700 MHz, sonde de 2.5 mm, fréquence MAS 18 kHz)

Cependant la tache de corrélation observée sur le spectre S-Q-TQ, entre les hydrures et les protons des groupes néopentyles à -21 ppm, s'applique à l'ensemble de la résonance large correspondant aux hydrures métalliques et ne soutient donc pas cette hypothèse. De plus, comme présenté dans le chapitre I, la formation de nanoparticules d'iridium en milieu réducteur est également possible. Cependant les analyses par microscopie électronique en transmission STEM et EDX confirment l'absence de formation de nanoparticules et la distribution uniforme des atomes de tantale et d'iridium à la surface de la silice (ratio Ir :Ta = 1.00 ± 0.06) confirmant l'absence d'agrégation (images chapitre 5, section V.2.3) et donc la robustesse de l'espèce supportée.

Cependant, bien que peu probable de par la stabilité des espèces supportées, la formation du tétramère $\{[(\text{CH}_2^t\text{Bu})_2\text{Ta}]_2(\text{Cp}^*\text{IrH})_2\}$ **4**, présentée dans le chapitre II, sous H_2 , ne peut pas être exclue.

IV.5.3 Modélisation par DFT

Afin d'apporter une meilleure compréhension de la structure de l'espèce Ta-Ir supportée après hydrogénation, des calculs DFT (PBE0/def2-TZVP) ont été effectués en collaboration avec le Dr. Tanya K. Todorova du Laboratoire de Chimie des Processus Biologiques du Collège de France. Les calculs ont convergé vers deux structures possibles (**Figure 79**).

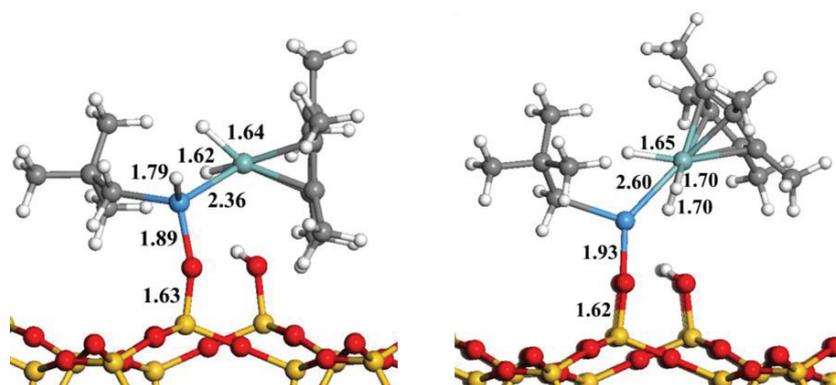


Figure 79 - Structures optimisées calculées par DFT. Gauche : Modèle « a », comportant 3 hydrures terminaux. Droite : Modèle « b » comportant trois hydrures pontants. Les distances sont données en Å

La structure la plus stable est le modèle « a », représenté sur la **Figure 79**, comportant une double liaison métal-métal et des hydrures terminaux (deux sur Ir et un sur Ta) avec des distances Ta=Ir de 2.355 Å, Ta-H de 1.785 Å et Ir-H de 1.619 et 1.643 Å. L'angle calculé entre le centroïde du Cp* et la liaison Ta-Ir est de 148.6°, valeur cohérente avec le modèle moléculaire $[\{(t\text{-Bu})_7\text{Si}_7\text{O}_{12}\text{SiO}\}]_2\text{Ta}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_2\{\text{IrH}_2(\text{Cp}^*)\}$ **17**. Les calculs DFT permettent de déterminer les nombres d'ondes associés aux vibrations Ta-H (1803 cm^{-1}) et Ir-H (2042 et 2149 cm^{-1}) pour ce modèle, et ces valeurs coïncident relativement bien avec les valeurs obtenues expérimentalement. Les calculs DFT ont également convergés vers une seconde structure possible, notée modèle « b ». Cette dernière est cependant moins stable de 29.3 $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ comparativement à la première, ce qui est conséquent. Ce modèle présente trois hydrures, pontant les deux centres métalliques. Les nombres d'ondes associés aux vibrations métal-hydrures calculés pour cette espèce sont respectivement de 1705, 1741 et 2018 cm^{-1} et sont en moins bon accord avec les données expérimentales. Ainsi en prenant en considération les résultats des analyses expérimentales et la modélisation par DFT, il est cohérent de penser que le

[Chapitre IV]

produit d'hydrogénolyse de $[\equiv\text{SiOTa}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_2\{\text{IrH}_2(\text{Cp}^*)\}]$ **19** par H_2 est le complexe $[\equiv\text{SiOTa}(\text{CH}_2^t\text{Bu})\{\text{Ir}_2\text{H}_5(\text{Cp}^*)_2\}]$ **23** possédant une double liaison Ta=Ir, un mono-hydrure de tantale et un bis-hydrure d'iridium.

IV.5.4 Étude par spectroscopie d'absorption des rayons X

Afin de confirmer la nature de l'espèce de surface du matériau **TaIr-MAT-H3**, des mesures EXAFS au seuil L_{III} du tantale ont été effectuées dans les mêmes conditions que celles décrites dans le paragraphe IV.2.1.4. Le modèle permettant d'obtenir les meilleurs résultats pour la simulation des données expérimentales est la structure « modèle a » optimisée par calculs DFT (**Figure 79**).

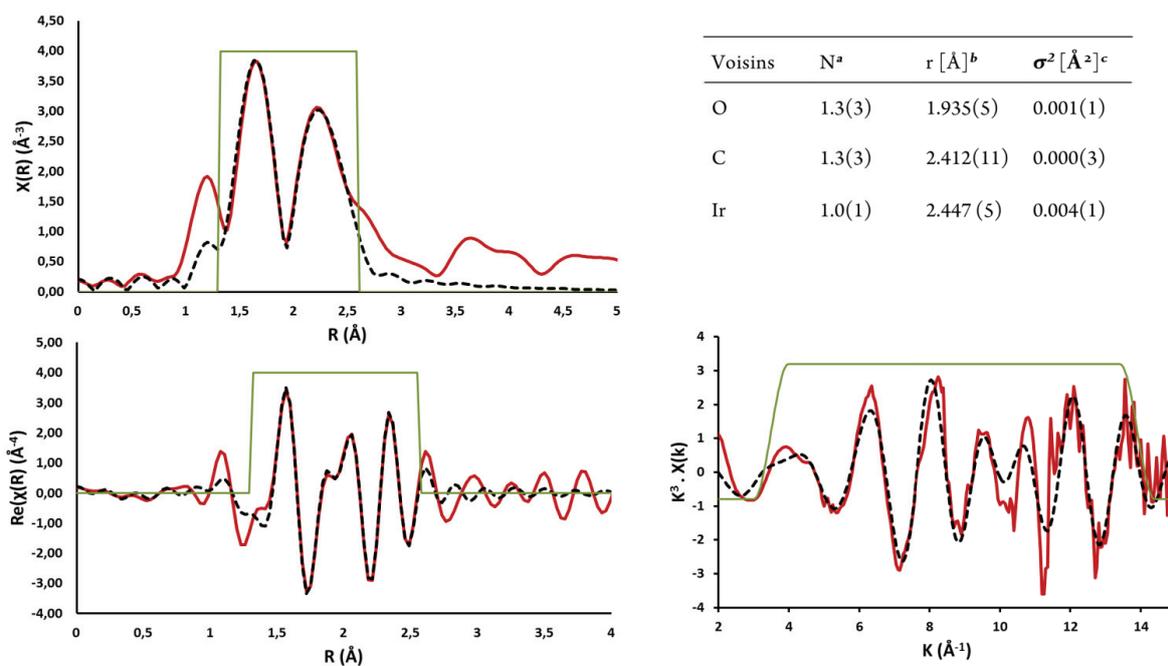


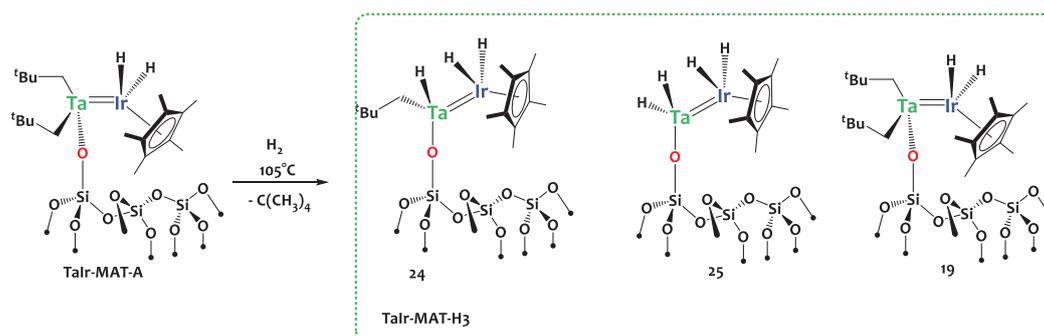
Figure 80 - Paramètres structuraux dérivés de la simulation des données EXAFS du composé **TaIr-MAT-H3** : [a] Nombre de voisins ; [b] Distance avec l'atome de Ta ; [c] Facteur de Debye-Waller.

Les analyses suggèrent que la première sphère de coordination du tantale est composée d'un atome d'oxygène localisé à 1.9335 (5) Å du tantale, en excellent accord avec une liaison Ta-O-Si avec le support, un atome de carbone (Ta-C = 2.412 (11) Å), en accord avec la présence d'un ligand néopentyle, et un atome d'iridium (Ta=Ir = 2.447(5) Å) (**Figure 80**). Malgré de légères différences entre ces paramètres métriques et les valeurs calculées DFT, ces analyses suggèrent

le caractère multiple de la liaison entre les atomes d'iridium et de tantale (FSR= 0.94) et sont en bon accord avec la structure proposée sur le **Schéma 79**.

Il convient de noter, cependant, que la longueur de la liaison Ta-C (2.412 Å) obtenue par la modélisation des données EXAFS est un peu longue par rapport aux valeurs de la littérature.^{109,110,113,308} De nombreuses possibilités ont été envisagées pour « *fitter* » au mieux ces données avec un modèle cohérent, et les résultats proposés ici restent les plus satisfaisants. La faible qualité de l'acquisition peut potentiellement expliquer pourquoi ces données sont plus difficiles à analyser.³³⁴ Il est également possible, qu'un mélange d'espèces, hydrogénolysées à des degrés divers, soient formées, comme représenté sur le **Schéma 80**.

Schéma 80 - Formation possible de produits secondaires dans la réaction d'hydrogénolyse de Talr-MAT-A



Les résultats de l'analyse élémentaire montrent qu'un seul équivalent de néopentane par atome de Ta est généré au cours du processus. La formation d'une espèce totalement hydrogénée impliquerait qu'une partie du complexe initial n'ait pas réagi, malgré les 10 heures de réaction et malgré le fait qu'il n'y ait plus d'évolution par spectroscopie infrarouge à 105°C au bout de 1h30. Le spectre RMN 2D ¹H-¹H SQ-TQ, montre clairement une corrélation entre la résonance des hydrures Ir/Ta-H et celles des protons aliphatiques C-H des ligands néopentyle, confirmant l'absence de formation du matériau **25** comme unique produit de la réaction. Cependant, bien que peu probable, on ne peut pas exclure que le matériau **Talr-MAT-A** contienne également, de façon minoritaire, les espèces de surface $[\equiv\text{SiOTaH}_2\{\text{IrH}_2(\text{Cp}^*)\}]$ **25** et $[\equiv\text{SiOTa}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_2\{\text{IrH}_2(\text{Cp}^*)\}]$ **19**, dans un rapport stœchiométrique 1 :1, qui serait en accord avec un équivalent de néopentane globalement relâché et également cohérent avec les analyses RMN. Enfin, l'hydrogénolyse du

complexe moléculaire $[\{\text{Ta}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_3\}\{\text{IrH}_2(\text{Cp}^*)\}]$, **1**, conduit à la formation du complexe tétranucléaire $[\{(\text{CH}_2^t\text{Bu})_2\text{Ta}\}_2(\text{Cp}^*\text{IrH})_2]$ **4**. Au cours de cette réaction, un seul ligand néopentyle par atome de tantale est éliminé, et même en chauffant de manière prolongée sous atmosphère d'hydrogène, nous n'observons pas l'élimination d'un ligand néopentyle supplémentaire. Ceci est en faveur d'un processus d'hydrogénolyse séquentiel.

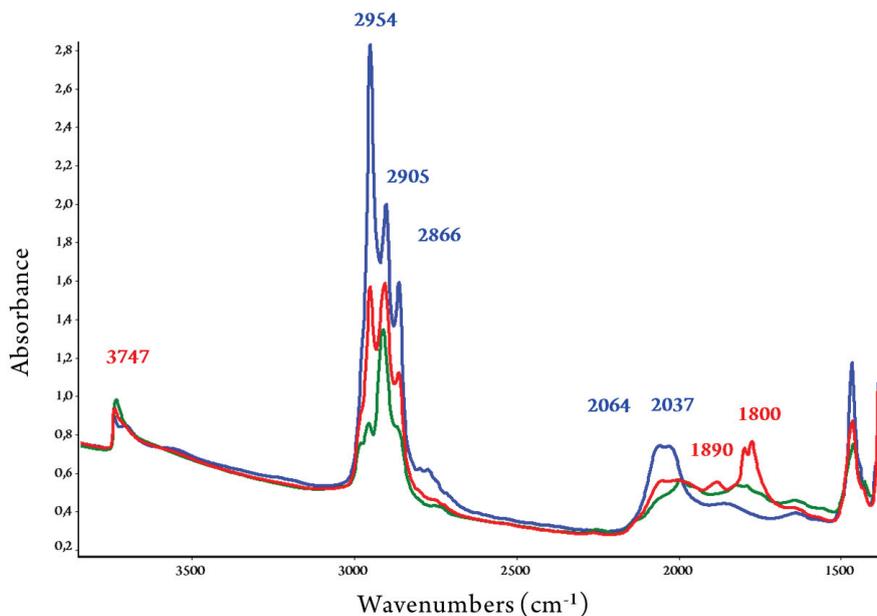


Figure 81 - Comparaison des spectres infrarouges réalisés en transmission des matériaux : TaIr-MAT-A (bleu) ; TaIr-MAT-H3 (rouge) ; TaIr-MAT-H3₂₀₀ (vert)

Afin de vérifier si une hydrogénolyse totale du matériau **TaIr-MAT-A** était possible, ce dernier a été traité sous atmosphère d'hydrogène (800 mbars) dans une gamme plus élevée de température (105°C- 200°C). L'analyse de la phase gaz tout au long du processus a été réalisée par CPG et le solide a été analysé par spectroscopie infrarouge tout au long de la montée en température. À partir de 160°C, l'hydrogénolyse du second ligand néopentyle commence, comme le montre la libération de méthane dans la phase gaz. Après 5 heures à 200°C, le spectre infrarouge du matériau obtenu, noté **TaIr-MAT-H3₂₀₀**, révèle une forte diminution de la bande à 1800 et 1890 cm^{-1} , attribuée aux vibrations Ta-H, ainsi qu'une diminution notable de l'intensité de la vibration Ir-H vers les 2030 cm^{-1} (**Figure 81**). L'intensité de la bande de vibration $\nu(\text{C-H})$ dans la région 2860-3000 cm^{-1} chute également drastiquement, corroborant la perte d'un ligand

néopentyle supplémentaire. Il est étrange de constater que le matériau **TaIr-MAT-H3₂₀₀**, résultant d'une hydrogénation plus importante, présente une intensité des vibrations associées aux liaisons métal-hydrures plus faible que l'espèce $[\equiv\text{SiOTaH}(\text{CH}_2^t\text{Bu})\{\text{IrH}_2(\text{Cp}^*)\}]$ **24** du matériau **TaIr-MAT-H3**. Cependant, il se peut qu'une espèce de basse valence, générée par élimination réductrice de H_2 et donc possédant moins de ligands hydrures, soit formée dans ces conditions réductrices. Il a également été montré dans la littérature que le traitement sous hydrogène d'hydrures métalliques sur silice, par exemple $[(\equiv\text{SiO})_2\text{TaH}_x]$, pouvait conduire à un transfert d'hydrures sur le support via l'ouverture de ponts siloxanes Si-O-Si et former des silanes de surface (par exemple $[(\equiv\text{SiO})_3\text{Ta}] + [\equiv\text{SiH}]$),³³² qui ne sont pas observés dans notre cas. Afin de mieux répondre à ces interrogations, une étude plus approfondie du matériau **TaIr-MAT-H3₂₀₀** serait nécessaire, mais n'a malheureusement pas pu être réalisée dans le cadre de ce travail.

IV.6 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons exploré deux principales méthodologies de synthèse pour accéder à des édifices hétérobimétalliques supportés sur silice. La première repose sur la synthèse de complexes hétérobimétalliques en solution, utilisés comme précurseurs en vue de leur greffage sur silice par une réaction de protonolyse des liaisons M-néopentyle (M=Ta, Hf) avec les groupements silanols de surface. Cette méthode de synthèse permet l'accès à des composés bimétalliques (Ta/Ir et Hf/Ir) et trimétalliques (TaIr₂) bien définis permettant une étude approfondie des structures des espèces de surface résultantes. La compréhension de la nature chimique de ces systèmes a été possible grâce à une combinaison de techniques de caractérisation avancées telles que la spectroscopie RMN multidimensionnelle de l'état solide, la spectroscopie infrarouge et la spectroscopie d'absorption des rayons X. Cette approche a également ouvert la voie vers des espèces hétérobimétalliques polyhydrures peu encombrées et non accessibles en solution, obtenues par hydrogénéolyse de ces matériaux.

La deuxième méthodologie de synthèse développée, séquentielle, consiste en la formation de l'édifice polymétallique directement à la surface de la silice. Dans le cadre du couple Ta/Ir, cette approche s'est révélée plus complexe qu'initialement prévue. En effet, la réaction conduit à une distribution d'espèces surfaciques : le complexe bimétallique attendu,

[Chapitre IV]

$[\equiv\text{SiOTa}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_2\{\text{IrH}_2(\text{Cp}^*)\}]$ **19**, mais également des espèces trimétallique $[\{\equiv\text{SiOTa}(\text{CH}_2^t\text{Bu})\}\{\text{Ir}_2\text{H}_5(\text{Cp}^*)_2\}]$ **23** et monométallique $[(\equiv\text{SiO})\text{Ta}(\text{CH}^t\text{Bu})(\text{CH}_2^t\text{Bu})_2]$ **21**. La compréhension de ces phénomènes a été rendue possible grâce à un arsenal de caractérisations poussées de ces matériaux, mais également par l'ensemble de l'étude moléculaire détaillée dans le chapitre III. Dans le cadre de l'étude du couple Hf/Ir, cette méthodologie de synthèse s'est avérée équivalente au greffage direct, ouvrant ainsi la voie à l'étude de nouveaux systèmes.

Ainsi, ces études soulignent l'importance du choix de la méthodologie de synthèse utilisée pour la préparation de complexes hétérobimétalliques supportés et préparés par une approche chimie organométallique de surface. Dans le cas où la synthèse de complexes hétérobimétalliques moléculaires n'est pas possible en solution (ou difficilement réalisable), leur préparation de façon séquentielle à la surface du support est une alternative particulièrement intéressante.

IV.7 Partie expérimentale

General considerations.

Unless otherwise noted, all reactions were performed either using standard Schlenk line techniques or in an MBraun inert atmosphere glovebox under an atmosphere of purified argon (<1 ppm O₂/H₂O). Glassware and cannulæ were stored in an oven at ~100 °C for at least 12 h prior to use. Cp*IrH₄²⁴⁸ and Ta(CH^tBu)(CH₂^tBu)₃²⁸⁴ were prepared using literature procedures. The SBA-15 mesoporous silica was synthesized³³⁵ and dehydroxylated¹⁰² at 700°C according to the reported procedures. All other reagents were acquired from commercial sources and used as received. D₂ and H₂ gases were dried and deoxygenated over freshly regenerated R311G BASF catalyst/molecular sieves (4Å) prior to use. For the synthesis and treatment of surface species, reactions were carried out using high-vacuum lines (10⁻⁵ mBar) and glovebox techniques. *n*-pentane was dried and stored over NaK, freeze-pump-thaw degassed and vacuum-transferred directly into the reaction vessel.

NMR Spectroscopy.

Some solid-state NMR spectra were obtained on a Bruker 500 MHz wide-bore spectrometer using a double resonance 4-mm MAS probe, and others were obtained on a Bruker 700 MHz narrow-bore spectrometer using a double resonance 2.5-mm MAS probe. The samples were introduced under argon in a zirconia rotor, which was then tightly closed. Dry nitrogen gas was used to spin the samples to avoid sample degradation. The 1D ¹³C spectrum was obtained from cross polarization (CP) from protons using a linear ramped CP to optimize the magnetization transfer efficiency. A proton radio frequency (RF) field of xx kHz in the center of the ramp was applied, while the RF field on carbon-13 was adjusted for optimal sensitivity.

For all the proton multiple-quantum experiments, the spinning frequency was set to 18 kHz. The 2D proton DQ-SQ correlation spectrum were recorded according to the following general scheme: excitation of DQ coherences, t₁ evolution, and reconversion into observable magnetization, Z-filter, and detection. DQ excitation and reconversion were achieved using the POST-C7 pulse sequence.^{336–338} The length of the POST-C7³³⁹ excitation and reconverion block was set to 160 μs

[Chapitre IV]

(corresponding to seven basic POST-C7 cycles). Quadrature detection in ω_1 was achieved using the States-TPPI method.³⁴⁰ A recycle delay of 1.5 s was used. A total of 80 t_1 increments of 96 μ s with 384 scans each were recorded. The total experimental time for the DQ experiments was 12 h. The 2D proton TQ -SQ correlation spectrum were recorded according to the following general scheme: excitation of TQ coherences, t_1 evolution, reconversion into observable magnetization, Z-filter, and detection.^{341–345} TQ excitation was achieved by the sequential application of first a 90° proton pulse followed by a DQ POST-C7 pulse sequence as previously described in the literature. The length of the POST-C7 excitation and reconversion block was set to 160 μ s (corresponding to seven basic POST-C7 cycles). Quadrature detection in ω_1 was achieved using the States-TPPI method.³⁴⁰ A recycle delay of 1.5 s was used. A total of 128 t_1 increments of 32 μ s with 288 scans each were recorded. The total experimental time for the TQ experiment was 15 h.

IR Spectroscopy

Samples for IR spectroscopy were prepared in a glovebox sealed under argon in a DRIFT cell equipped with KBr windows and analyzed on a Nicolet 670 FT-IR spectrometer. FT-IR (transmission) reactions monitoring under H₂ or D₂ atmosphere were performed on pelleted solids mounted in a cell fitted with CaF₂ windows and designed for in-situ reactions under controlled atmosphere with a Nicolet 6700-FT-IR spectrometer.

Elemental analyses

Elemental analyses were performed under inert atmosphere either at the School of Human Sciences, Science Center, London Metropolitan University or at Mikroanalytisches Labor Pascher, Germany.

Computational Details.

Periodic DFT calculations using the Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP)^{346,347} were performed to further assess the structures of **Talr-MAT-A** and **Talr-Mat-H3**. A plane-wave basis

[Chapitre IV]

set with an energy cutoff of 400 eV was employed, along with the Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) exchange-correlation functional.³⁴⁸ The long-range weak dispersion interactions were taken into account using the semi-empirical vdW method of Grimme DFT-D3.³⁴⁹ The electron-ion interactions were described by the projector augmented wave (PAW) method³⁵⁰ in the implementation of Kresse and Joubert.³⁵¹ The atomic positions were optimized until the forces on all atoms were smaller than $0.02 \text{ eV } \text{\AA}^{-1}$ and the SCF convergence criteria is below $1 \times 10^{-5} \text{ eV}$. The Brillouin zone integration was sampled at the Γ -point, which is sufficient considering the size of the unit cells and the insulating nature of SiO_2 . The structure of hydroxylated silica with low coverage of OH groups (1.75 nm^{-2}) was taken from the literature.³⁵² A sufficiently large empty space between the two surfaces of the slab was chosen in the c -direction ($c = 15 \text{ \AA}$) to avoid periodic artefacts resulting from interactions between the top and bottom surfaces. The vibrational frequencies were obtained within the harmonic approximation using the central finite difference method with 0.015 \AA displacements in each Cartesian direction.

X-ray Absorption Spectroscopy.

The samples (in the form of powders) were compacted and sealed under argon in glass capillaries to prevent exposure to air or moisture. The X-ray absorption measurements were performed on the SAMBA beamline at the Synchrotron SOLEIL (Gif sur Yvette, France) in transmission mode. The energy calibration was made *versus* a tantalum foil standard. Data analysis was performed using Demeter software package.³⁵³ The theoretical modelization and fit of the EXAFS spectra within Demeter software were done using corresponding crystallographic and DFT structures.

[$\equiv\text{SiOTa}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_2\{\text{IrH}_2(\text{Cp}^*)\}$] 19-Talr-MAT-A

SBA-15₇₀₀ (734 mg, 0.58 mmol of OH, 1.0 eq.) is charged in one compartment of a two-sided Schlenk reaction vessel equipped with a sintered glass filter and complex **1** (492 mg, 0.68 mmol, 1.2 eq.) is placed in the other compartment. The double-Schlenk vessel is then evacuated (10^{-5} mBar) and dry pentane (15 mL) is added to [$\{\text{Ta}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_3\}\{\text{IrH}_2(\text{Cp}^*)\}$] **1** *via* vacuum distillation. The red solution of complex **1** is transferred through the frit to the SBA-15₇₀₀ powder and stirred at room temperature for 2 h upon which time the material turns pale yellow. After the reaction the pale red supernatant is filtered away from the solid. The solid is washed with fresh pentane

[Chapitre IV]

and the supernatant is removed again. This procedure is repeated 6 times to ensure removal of any unreacted **1**. The volatile components are then condensed in a 6.7 liters round bottom flask, propane (2.9 mmol) is introduced as internal standard and the neopentane evolved during the grafting is quantified by G.C. (0.58 mmol, 1.0 eq). The resulting pale yellow powder is dried under vacuum (10^{-5} mBar) for 2 hours at room temperature to yield 1.1 g of compound **Talr-MAT-A**. ^1H MAS SSNMR (500 MHz, 293 K) δ = 2.2 (Cp*), 0.9 (CH_2^tBu), -11.5 (Ir-H). ^{13}C CPMAS SSNMR (126 MHz, 293 K) δ = 107.5 (C_5Me_5), 93.9 (Ta- CH_2), 33.5 (^tBu), 9.1 (C_5Me_5). DRIFT (293K, cm^{-1}) ν = 2954 (s, $\nu_{\text{C-H}}$), 2905 (s, $\nu_{\text{C-H}}$), 2866 (s, $\nu_{\text{C-H}}$), 2769 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 2064 (s, $\nu_{\text{Ir-H}}$), 2037 (s, $\nu_{\text{Ir-H}}$). Elemental analysis calcd (%) for **Talr-MAT-A**: C 12.60, H 2.07, Ir 10.13, Ta 9.54; found: C 12.49, H 2.01, Ir 10.2, Ta 9.27.

[$\{\equiv\text{SiOH}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_2\}\{(\mu\text{-H})_3\text{IrCp}^*\}$] 20-Hflr-MAT-A

SBA-15₇₀₀ (240 mg, 0.21 mmol of OH, 1.0 eq.) is charged in one compartment of a two-sided Schlenk reaction vessel equipped with a sintered glass filter and complex [$\text{Hf}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_3(\mu\text{-H})_3\text{IrCp}^*$] **2** (150 mg, 0.21 mmol, 1 eq.) is placed in the other compartment. The double-Schlenk vessel is then evacuated (10^{-5} mBar) and dry pentane (15 mL) is added to [$\text{Hf}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_3(\mu\text{-H})_3\text{IrCp}^*$] **2** *via* vacuum distillation. The colorless solution of complex **2** is transferred through the frit to the SBA-15₇₀₀ powder and stirred at room temperature for 2 h upon which time the material turns pale yellow. After the reaction the colorless supernatant is filtered away from the solid. The solid is washed with fresh pentane and the supernatant is removed again. This procedure is repeated 6 times to ensure removal of any unreacted **2**. The volatile components are then condensed in a 6.7 liters round bottom flask, propane (3.3 mmol) is introduced as internal standard and the neopentane evolved during the grafting is quantified by G.C. (0.17mmol, 0.8 eq/OH). The resulting white powder is dried under vacuum (10^{-5} mBar) for 2 hours at room temperature to yield 310 mg of compound **Hflr-MAT-A**. ^1H MAS SSNMR (500 MHz, 293 K) δ = 2.1 (Cp*), 0.9 (CH_2^tBu), -11.9 (Ir-H). ^{13}C CPMAS SSNMR (126 MHz, 293 K) δ = 100.2 (Ta- CH_2), 92.1 (C_5Me_5), 34.1 (^tBu), 9.2 (C_5Me_5). DRIFT (293K, cm^{-1}) ν = 2954 (s, $\nu_{\text{C-H}}$), 2859 (s, $\nu_{\text{C-H}}$), 2771 (s, $\nu_{\text{C-H}}$), 1968 (s, $\nu_{\text{Ir-H}}$), 1469 (m), 1385 (w), 1364 (w). Elemental analysis calcd (%) for **Hflr-MAT-A**: C 11.57, H 1.89, Ir 9.26, Hf 8.60; found: C 11.28, H 1.88, Ir 9.60, Ta 8.84.

[Chapitre IV]

[≡SiOTa(CH^tBu)(CH₂^tBu)₂] 21

SBA-15₇₀₀ (1048 mg, 0.84 mmol of OH, 1.0 eq.) is charged in one compartment of a two-sided Schlenk reaction vessel equipped with a sintered glass filter and complex Ta(CH^tBu)(CH₂^tBu)₃ (508 mg, 1.09 mmol, 1.3 eq.) is placed in the other compartment. The double-Schlenk vessel is then evacuated (10⁻⁵ mBar) and dry pentane (20 mL) is added to Ta(CH^tBu)(CH₂^tBu)₃ *via* vacuum distillation. The brown solution of complex Ta(CH^tBu)(CH₂^tBu)₃ is transferred through the frit to the SBA-15₇₀₀ powder and stirred at room temperature for 3 h upon which time the material turns pale yellow. After the reaction the pale yellow supernatant is filtered away from the solid. The solid is washed with fresh pentane and the supernatant is removed again. This procedure is repeated 6 times to ensure removal of any unreacted Ta(CH^tBu)(CH₂^tBu)₃. The volatile components are then condensed in a 6.7 liters round bottom flask, propane (2.9 mmol) is introduced as internal standard and the neopentane evolved during the grafting is quantified by G.C. (0.17mmol, 1 eq/OH). The resulting white powder is dried under vacuum (10⁻⁵ mBar) for 2 hours at room temperature to yield 1.3 mg of compound **21**, [≡SiOTa(CH^tBu)(CH₂^tBu)₂]. ¹H MAS SSNMR (500 MHz, 293 K) δ = 4.3 (Ta=CHC(CH₃)₃), 1.0 (CH₂^tBu). ¹³C CPMAS SSNMR (126 MHz, 293 K) δ = 246.2 (Ta=CHC(CH₃)₃), 95.0 (Ta-CH₂C(CH₃)₃), 45.2 (-C(CH₃)₃), 32.7 (-C(CH₃)₃). DRIFT (293K, cm⁻¹) ν = 2954 (s, ν_{C-H}), 2900 (s, ν_{C-H}), 2862 (s, ν_{C-H}), 2778 (w, ν_{C-H}), 1469 (s), 1385 (w). Elemental analysis calcd (%) for **21**: C 10.45, H 1.87, Ta 10.49; found: C 10.43, H 1.87, Ta 10.90.

[≡SiOHf(CH₂^tBu)₃] 22

SBA-15₇₀₀ (482 mg, 0.39 mmol of OH, 1.0 eq.) is charged in one compartment of a two-sided Schlenk reaction vessel equipped with a sintered glass filter and complex Hf(CH₂^tBu)₄ (233 mg, 0.50 mmol, 1.3 eq.) is placed in the other compartment. The double-Schlenk vessel is then evacuated (10⁻⁵ mBar) and dry pentane (15 mL) is added to Hf(CH₂^tBu)₄ *via* vacuum distillation. The colorless solution of complex Hf(CH₂^tBu)₄ is transferred through the frit to the SBA-15₇₀₀ powder and stirred at room temperature for 3 h. After the reaction the colorless supernatant is filtered away from the solid. The solid is washed with fresh pentane and the supernatant is removed again. This procedure is repeated 6 times to ensure removal of any unreacted Hf(CH₂^tBu)₄. The volatile components are then condensed in a 6.7 liters round bottom flask,

[Chapitre IV]

propane (2.9 mmol) is introduced as internal standard and the neopentane evolved during the grafting is quantified by G.C. (0.39 mmol, 1 eq/OH). The resulting white powder is dried under vacuum (10^{-5} mBar) for 2 hours at room temperature to yield 590 mg of compound **22**, $[\equiv\text{SiOHf}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_3]$. ^1H MAS SSNMR (500 MHz, 293 K) $\delta = 0.95$ (CH_2^tBu) ^{13}C CPMAS SSNMR (126 MHz, 293 K) $\delta = 105.7$ (Hf- $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.0 (Hf- $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$) DRIFT (293K, cm^{-1}) $\nu = 3710$ (w, $\nu_{\text{O-H}}$), 2954 (s, $\nu_{\text{C-H}}$), 2908 (s, $\nu_{\text{C-H}}$), 2874 (s, $\nu_{\text{C-H}}$), 1694 (s), 1592 (w). Elemental analysis calcd (%) for **22**: C 12.91, H 2.31, Hf 12.79; found: C 13.11, H 2.42, Hf 12.40.

Hfir-MAT-B

Powder $[\equiv\text{SiOHf}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_3]$, **22**, (400 mg, 0.28 mmol Hf, 1 eq.) is charged in one compartment of a two-sided Schlenk reaction vessel equipped with a sintered glass filter and Cp^*IrH_4 (92 mg, 0.28 mmol, 1 eq.) is placed in the other compartment. The double-Schlenk vessel is then evacuated (10^{-5} mBar) and dry pentane (15 mL) is added in both compartments *via* vacuum distillation. The colorless solution of complex Cp^*IrH_4 is transferred through the frit to the $[\equiv\text{SiOTa}(\text{CH}_2^t\text{Bu})(\text{CH}_2^t\text{Bu})_3]$ powder suspension and stirred at room temperature for 2 h. After the reaction, the supernatant is filtered away from the solid. The solid is washed with fresh pentane and the supernatant is removed again. This procedure is repeated 6 times to ensure removal of any unreacted Cp^*IrH_4 . The volatile components are then condensed in a 6.7 liters round bottom flask, propane (3.2 mmol) is introduced as internal standard and the neopentane evolved during the grafting is quantified by G.C. (0.28 mmol, 1.0 eq). The resulting white yellow powder is dried under vacuum (10^{-5} mBar) for 2 hours at room temperature to yield 415 mg of **Hfir-MAT-B**. ^1H MAS SSNMR (500 MHz, 293 K) $\delta = 2.1$ (Cp^*), 0.9 (CH_2^tBu), -11.9 (Ir-H). ^{13}C CPMAS SSNMR (126 MHz, 293 K) $\delta = 100.2$ (Ta- CH_2), 92.1 (C_5Me_5), 34.1 (^tBu), 9.2 (C_5Me_5). DRIFT (293K, cm^{-1}) $\nu = 2954$ (s, $\nu_{\text{C-H}}$), 2859 (s, $\nu_{\text{C-H}}$), 2771 (s, $\nu_{\text{C-H}}$), 1968 (s, $\nu_{\text{Ir-H}}$), 1469 (m), 1385 (w), 1364 (w).

Talr-MAT-B

Powder $[\equiv\text{SiOTa}(\text{CH}_2^t\text{Bu})(\text{CH}_2^t\text{Bu})_3]$, **21**, (801 mg, 0.49 mmol Ta, 1 eq.) is charged in one compartment of a two-sided Schlenk reaction vessel equipped with a sintered glass filter and Cp^*IrH_4 (163 mg, 0.49 mmol, 1 eq.) is placed in the other compartment. The double-Schlenk vessel is then evacuated (10^{-5} mBar) and dry pentane (15 mL) is added in both compartments *via*

[Chapitre IV]

vacuum distillation. The colorless solution of complex Cp^*IrH_4 is transferred through the frit to the $[\equiv\text{SiOTa}(\text{CH}_2^t\text{Bu})(\text{CH}_2^t\text{Bu})_3]$ powder suspension and stirred at room temperature for 2 h. After the reaction, the supernatant is filtered away from the solid. The solid is washed with fresh pentane and the supernatant is removed again. This procedure is repeated 6 times to ensure removal of any unreacted Cp^*IrH_4 . The volatile components are then condensed in a 6.7 liters round bottom flask, propane (3.2 mmol) is introduced as internal standard and the neopentane evolved during the grafting is quantified by G.C. (0.43 mmol, 0.9 eq). The resulting pale yellow powder is dried under vacuum (10^{-5} mBar) for 2 hours at room temperature to yield 915 mg of **Talr-MAT-B**. ^1H MAS SSNMR (500 MHz, 293 K) $\delta = 2.1$ (Cp^*), 1.0 (CH_2^tBu), -11.3 (Ir-H). ^{13}C CPMAS SSNMR (126 MHz, 293 K) $\delta = 110.4$ (Ta- CH_2), 93.9 (C_5Me_5), 33.5 (^tBu), 9.1 (C_5Me_5). DRIFT (293K, cm^{-1}) ν 2956 (s, $\nu_{\text{C-H}}$), 2904 (s, $\nu_{\text{C-H}}$), 2863 (m, $\nu_{\text{C-H}}$), 2065 (m, $\nu_{\text{Ir-H}}$), 2020 (s, $\nu_{\text{Ir-H}}$), 1947 (m, $\nu_{\text{Ir-H}}$). Elemental analysis calcd (%) for **Talr-MAT-B**: C 12.66, H 2.07, Ir 10.13, Ta 9.54; found: C 12.85, H 2.13, Ir 9.51, Ta 9.72.

$[\equiv\text{SiOTa}(\text{CH}_2^t\text{Bu})\{\text{Ir}_2\text{H}_5(\text{Cp}^*)_2\}]$ **23 –Talr₂-MAT-A**

SBA-15₇₀₀ (300 mg, 0.24 mmol of OH, 1.0 eq.) is charged in one compartment of a two-sided Schlenk reaction vessel equipped with a sintered glass filter and complex **3** (262 mg, 0.26 mmol, 1.1 eq.) is placed in the other compartment. The double-Schlenk vessel is then evacuated (10^{-5} mBar) and dry pentane (15 mL) is added to **3** *via* vacuum distillation. The intense red solution of complex **3** is transferred through the frit to the SBA-15₇₀₀ powder and stirred at room temperature for 2 h upon which time the material turns pale yellow. After the reaction the pale red supernatant is filtered away from the solid. The solid is washed with fresh pentane and the supernatant is removed again. This procedure is repeated 6 times to ensure removal of any unreacted **3**. The volatile components are then condensed in a 6.7 liters round bottom flask, propane (3.5 mmol) is introduced as internal standard and the neopentane evolved during the grafting is quantified by G.C. (0.20 mmol, 0.9 eq). The resulting pale yellow powder is dried under vacuum (10^{-5} mBar) for 2 hours at room temperature to yield 420 mg of compound **Talr₂-MAT-A**. ^1H MAS SSNMR (500 MHz, 293 K) δ 2.1 (Cp^*), 0.9 (CH_2^tBu), -11.3 (Ir-H). ^{13}C CPMAS SSNMR (126 MHz, 293 K) δ 93.2 (C_5Me_5), 33.1 (^tBu), 9.2 (C_5Me_5). DRIFT (293K, cm^{-1}) ν 2951 (s, $\nu_{\text{C-H}}$), 2911

[Chapitre IV]

(s, ν_{C-H}), 2864 (s, ν_{C-H}), 2030 (s, ν_{Ir-H}), 1947 (s, ν_{Ir-H}), 1865 (s, δ_{C-H}). Elemental analysis calcd (%) for MAT-3: C 10.84, H 1.67, Ir 13.88, Ta 6.53; found: C 11.12, H 1.79, Ir 13.80, Ta 6.45.

[\equiv SiOTaH(CH₂^tBu){IrH₂(Cp*)}] 24 – TaIr-MAT-H3

TaIr-MAT-A (195 mg, 0.1 mmol of Ta) was placed in a 480 mL Schlenk flask and the argon atmosphere was replaced by a hydrogen atmosphere (950 mBar, 180 eq./Ta) at room temperature. The reactor was heated at 105°C for 10 hours and the solid material turned from pale yellow to brown. The gas phase was sampled to quantify by GC analysis the evolution of neopentane resulting from the hydrogenolysis of neopentyl ligands (0.9 Np/Ta). **TaIr-MAT-H3 (24)** is obtained as a brown powder (141 mg). ¹H MAS SSNMR (500 MHz, 293K) δ = 2.2 (Cp*), 0.9 (CH₂^tBu), -10.0 to -15.0 (br, Ir-H). ¹³C CPMAS SSNMR (126 MHz, 293K) δ = 106.9 (C₅Me₅), 93.9 (Ta-CH₂), 33.3 (^tBu), 8.9 (C₅Me₅). DRIFT (293K, cm⁻¹) ν = 2955 (s, ν_{C-H}), 2909 (s, ν_{C-H}), 2866 (s, ν_{C-H}), 2060 (br, ν_{Ir-H}), 1890 (s), 1800 (s, ν_{Ta-H}), 1778 (s, ν_{Ta-H}). Elemental analysis calcd (%) for **TaIr-MAT-H3**: C 9.78, H 1.59, Ir 10.43, Ta 9.80; found: C 8.51, H 1.25, Ir 10.70, Ta 9.78.

[\equiv SiOTaH(CH₂^tBu){IrH₂(Cp*)}] 25 – TaIr-MAT-H3₂₀₀

In an argon glovebox, material **TaIr-MAT-A** (15 mg) was pelleted and the pellet was mounted in a cell (300 mL) equipped with CaF₂ windows and designed for in-situ reactions monitoring under controlled atmosphere. Vacuum (10⁻⁵ mBar) was applied to the vessel and H₂ (800 mBar) was then introduced into the cell at room temperature. The pellet was heated at 200°C and FT-IR (transmission) spectra were recorded periodically. After 5 hours at 200°C, the spectrum showed a strong decrease of the band at 1800 and 1890 cm⁻¹, attributed to the Ta-H vibration, as well as a noticeable decrease of the intensity of the Ir-H vibration towards 2030 cm⁻¹. The intensity of the $\nu(C-H)$ vibration band in the 2860-3000 cm⁻¹ region also drops drastically

Treatment of [\equiv SiOTaH(CH₂^tBu){IrH₂(Cp*)}] 24 under D₂/H₂.

In an argon glovebox, material **TaIr-MAT-H3** (10 mg) was pelleted and the pellet was mounted in a cell (300 mL) equipped with CaF₂ windows and designed for in-situ reactions monitoring under controlled atmosphere. Vacuum (10⁻⁵ mBar) was applied to the vessel and D₂ (700 mBar) was then introduced into the cell at room temperature. A FT-IR (transmission) spectrum was recorded after

[Chapitre IV]

10 min at 25 °C. The spectrum showed a disappearance of the $\nu_{\text{Ta-H}}$ bands around 1800 cm^{-1} . The D_2 atmosphere was then evacuated (10^{-5} mBar) and replaced with a H_2 atmosphere (700 mBar). After 10 min at 25°C reappearance of the $\nu_{\text{Ta-H}}$ stretches around 1800 cm^{-1} was observed in the FT-IR spectrum

Chapitre V

Vers une catalyse coopérative

V. Vers une catalyse coopérative

V.1 Contexte

L'activation catalytique de liaisons C-H fait l'objet de nombreuses recherches depuis plusieurs années pour convertir ces liaisons en groupements fonctionnels C-X (X = C, N, O etc...) *via* des procédés directs à haute économie d'atomes. La réaction d'échange isotopique hydrogène/deutérium est considérée comme la réaction d'activation C-H la plus simple.³⁵⁴ Pour autant, cette réaction n'est pas une simple curiosité de laboratoire mais est d'une grande utilité. En effet, l'incorporation d'isotopes ²H et ³H dans des substrats organiques trouve des applications au sein de l'industrie pharmaceutique : cette substitution isotopique permet notamment le radio-traçage de principes actifs, mais également d'altérer certains métabolismes,^{355,356} et joue un rôle important dans les études mécanistiques en raison de l'effet isotopique cinétique.³⁵⁷ Ces dernières années la pharmacocinétique a consacré beaucoup d'attention à ce domaine en raison de l'influence de l'incorporation de ces isotopes dans la compréhension de l'interaction d'un médicament avec l'organisme *via* des études ADME (Absorption, Distribution, Métabolisme et Excrétion).^{358,359}

Deux principales méthodologies coexistent pour l'incorporation du deutérium ou tritium dans un substrat organique. La première consiste à effectuer la synthèse multi-étapes du substrat avec des réactifs marqués, contenant initialement des isotopes de l'hydrogène. La deuxième repose sur l'incorporation tardive de ces isotopes au sein de la molécule d'intérêt pharmaceutique, *via* l'utilisation d'un catalyseur d'échange isotopique. Cette dernière méthode est beaucoup plus adaptée pour réaliser le marquage de molécules organiques complexes, dont la synthèse requiert de nombreuses étapes, et également dans le cas de radio-isotopes à courte durée de vie.

Les premières études, développées par Bergman et son équipe lors de leurs travaux sur les hydrures d'iridium, ont démontré que l'activation C-H d'arènes était possible en utilisant le C₆D₆ comme source de deutérium et Cp*(PMe₃)IrCl₂ comme catalyseur.^{156,247,248,268,360–364} Depuis, de nombreux catalyseurs homogènes à base d'iridium ont été développés pour des réactions

d'échange H/D, afin d'améliorer les performances catalytiques de ces systèmes (**Figure 82**).³⁶⁵ Un point commun à la plupart de ces catalyseurs est la sélectivité de l'activation C-H en position *ortho* de groupes fonctionnels, qui a été largement étudiée sur les dérivés de types arylcarbonyles et acetanilides.^{358,366–369} Le catalyseur développé par Crabtree, $[(\text{COD})\text{Ir}(\text{PCy}_3)(\text{Py})][\text{PF}_6]$, est probablement le plus étudié et utilisé. Cependant, les catalyseurs de première génération, représentés dans la **Figure 82**, souffrent d'une limitation majeure qui est leur désactivation thermique conduisant à la formation de clusters d'iridium.³⁷⁰

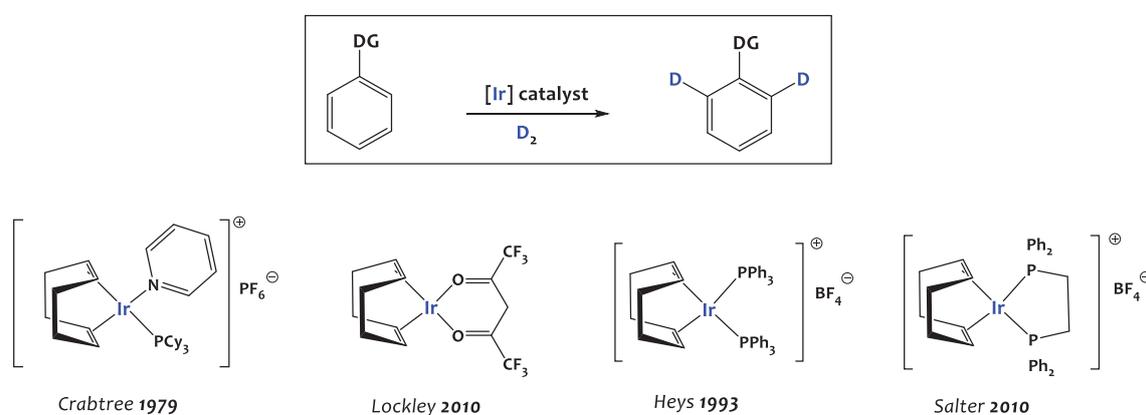


Figure 82 – Exemple de catalyseurs homogènes les plus courants, à base d'Ir(I), et utilisés dans la réaction d'échange H/D.

Des dérivés de ces catalyseurs, notamment à base de ligands de type carbène N-hétérocyclique (NHC), ont été développés plus récemment avec des performances accrues en terme de sélectivité et de stabilité (**Figure 83**).^{371–373} La nécessité d'avoir un groupement fonctionnel orienteur sur le substrat peut cependant être considérée comme une limitation de ces systèmes.

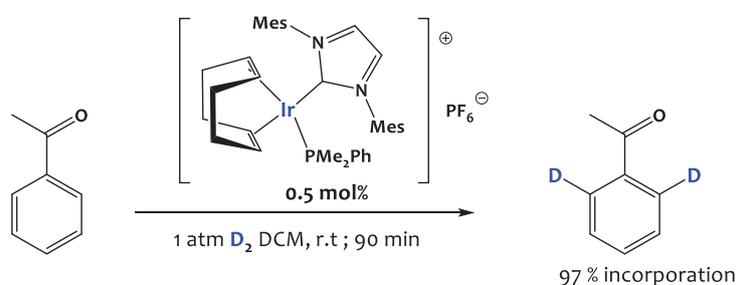


Figure 83 - Exemple d'activation C-H avec le catalyseur de Kerr.

[Chapitre V]

Dans cette quête de nouveaux complexes pouvant catalyser la réaction d'échange isotopique H/D dans des conditions douces, Leitner et Milstein ont été les pionniers dans l'utilisation de ligands « pincer » tridentate sur des complexes de ruthenium pour la catalyse d'échange H/D d'arènes, réalisée à 50°C avec le C₆D₆ comme source de deutérium. Dès, lors plusieurs générations de catalyseurs PCP, basés sur l'iridium, ont été développées notamment par les groupes de Hartwig, Grubbs, Wendt et Piers.³⁷⁴⁻³⁷⁸ La possibilité de modification des propriétés stéréoélectroniques de ce type de ligands rend ce domaine d'étude porteur.

Cependant, il existe plusieurs limitations majeures, communes à tous ces systèmes cationiques, qui sont leur faible compatibilité avec certains solvants (utilisation presque exclusive de solvants chlorés peu adaptés pour des applications industrielles), l'utilisation de métaux précieux (rares et onéreux), et leur utilisation en phase homogène qui rend la séparation du catalyseur des produits en fin de réaction difficile, sachant que la contamination des principes actifs formés par des métaux lourds est rédhibitoire pour de nombreuses applications pharmaceutiques. De plus, comme décrit précédemment, la majorité de ces complexes sont sélectifs pour une fonctionnalisation d'arènes en *ortho* de groupements fonctionnels.

Une avancée majeure a été reportée récemment par Chirik et ses collègues, qui ont décrit l'utilisation d'un catalyseur de fer pour deutérer et tritier des composés aromatiques en position *mé*ta et *para* (c'est-à-dire avec une sélectivité inverse à celle des complexes de métaux précieux). Ce complexe, actif à 45°C avec une charge catalytique de 1 mol% en fer sous une pression de 4 atm. de D₂ (**Figure 84**), a montré une très bonne tolérance envers divers groupements fonctionnels sur plus de 40 substrats testés.³⁷⁹ Ce complexe est par ailleurs compatible avec de nombreux solvants polaires et apolaires.

L'utilisation de catalyseurs hétérogènes pour cette réaction permettrait de développer des procédés en flux continu, avec des produits plus purs car faiblement contaminés par des résidus métalliques, et donc plus adaptés pour des applications industrielles. Cependant, il existe comparativement peu de catalyseurs métalliques hétérogènes capables de catalyser, dans des conditions douces, des procédés d'échange isotopique H/D. Quelques exemples de complexes

d'iridium supportés sur silice^{169,170} ou de particules de ruthénium sur charbon^{380,381} ont cependant été reportés très récemment.

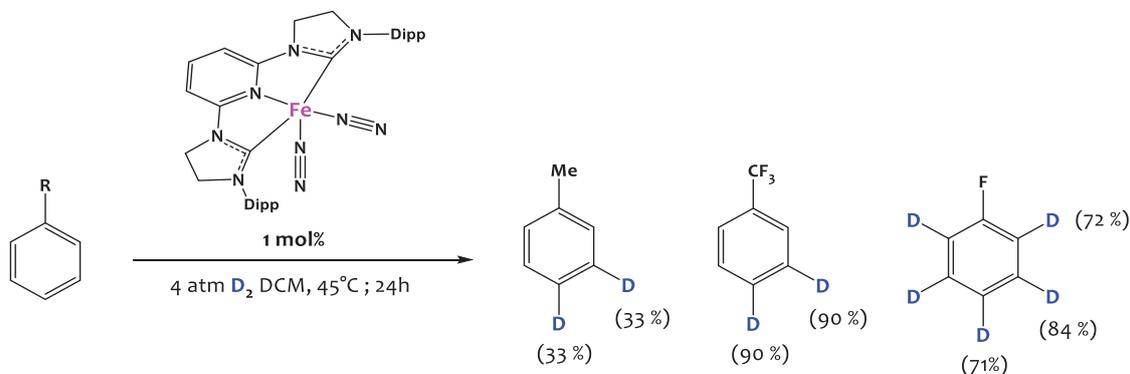
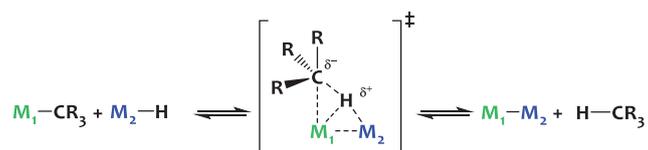


Figure 84 - Catalyse d'échange isotopique H/D avec un complexe de fer.

Comme expliqué dans le chapitre II, les complexes **1** et **2** sont formés par réaction d'élimination d'alcane (**Schéma 81**). En vertu du principe de microréversibilité, de tels systèmes pourraient être capables de promouvoir la réaction inverse, c'est-à-dire le clivage hétérolytique de liaisons C-H non activées, par des mécanismes faisant intervenir des effets coopératifs métal-métal inhabituels.

Schéma 81 – Réaction d'élimination d'alcane.



Très peu de complexes hétérobimétalliques sont capables d'activer des substrats simultanément sur les deux métaux : dans de nombreux cas, la réactivité observée est localisée sur un seul centre métallique. Néanmoins, quelques études ont décrit l'addition oxydante de liaisons H-H,^{38,382-386} C-X (X = halogène,^{387,388} H,^{61,245,317,389,390} OH,^{30,320,391,392} NHR,^{320,391,392}), Si-H³⁹² ou B-H³⁹³ sur des liaisons métal-métal (**Figure 85**).

[Chapitre V]

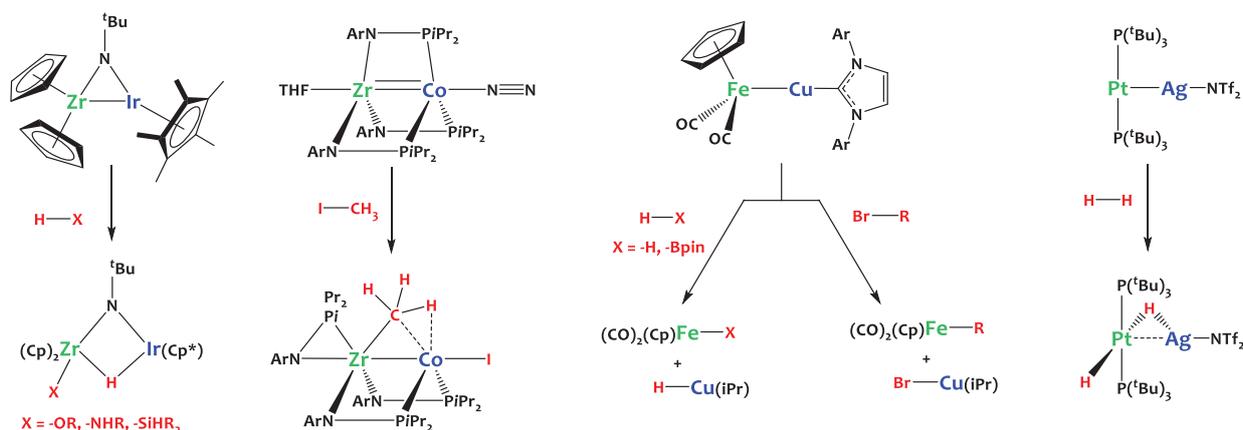


Figure 85 – Exemples représentatifs d’additions oxydantes de liaisons sigma sur des liaisons métal-métal.

Ces travaux pionniers démontrent l’immense potentiel des liaisons métal-métal hétérobiméalliques, polarisées, pour promouvoir le clivage hétérolytique de liaisons sigma. Cependant la compréhension des facteurs gouvernant ce type de réactivité est très limitée, ce qui empêche la conception rationnelle de nouveaux complexes hétérobiméalliques pour des applications ciblées en catalyse. Les travaux décrits dans ce chapitre s’inscrivent dans ce contexte, et s’intéressent en particulier à l’activation catalytique de liaisons C-H d’arènes et d’alcane par des complexes hétérobiméalliques.

V.2 Étude de la réaction d’échange isotopique H/D entre C₆H₅F et C₆D₆

V.2.1 Étude préliminaire

Lorsque le complexe hétérobiméallique moléculaire $[\{\text{Ta}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_3\}\{\text{IrH}_2(\text{Cp}^*)\}]$ **1**, est chauffé à 70°C dans le C₆D₆, on observe par RMN ¹H la disparition de la résonance caractéristique des hydrures Ir-H à -11.9 ppm, les autres résonances restant par ailleurs inchangées. L’acquisition d’un spectre RMN ²H à cette température montre l’apparition d’un signal à ce même déplacement chimique de -11.9 ppm, ce qui atteste de la deutération des hydrures d’iridium, indiquant ainsi que le complexe **1** est capable d’activer et couper les liaisons C-D du C₆D₆. Lorsque le tube est chauffé pendant 24 heures à plus haute température (110°C), on observe en RMN ¹H la disparition des signaux pour les ligands Np et Cp* ainsi que l’apparition des signaux correspondants en RMN

[Chapitre V]

^2H (**Figure 86**). Il faut noter que ceci se produit sans dégradation de l'intégrité de la structure du complexe, sans formation de produits de décomposition même après chauffage prolongé à cette température. La deutération de tous les ligands du complexe **1** indique une forte labilité des atomes d'hydrogène au sein de ce complexe très probablement *via* des réarrangements intramoléculaires de type $\alpha\text{-H}$, $\beta\text{-H}$ et $\gamma\text{-H}$. Les mêmes observations sont effectuées pour le complexe hétérobimétallique $[\text{Hf}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_3(\mu\text{-H})_3\text{IrCp}^*]$ **2**, avec une deutération partielle des ligands à partir de 100°C .

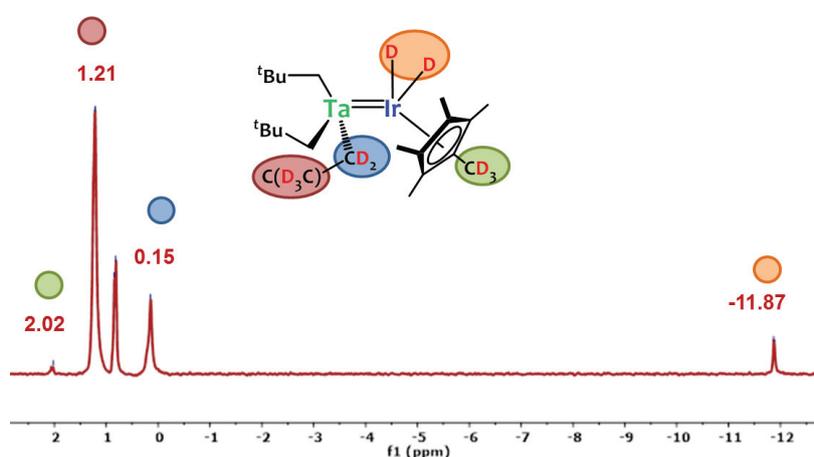


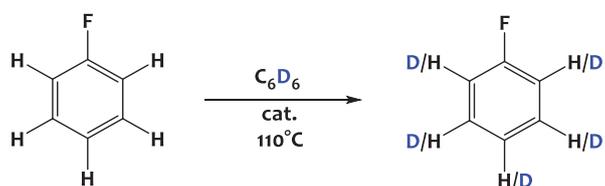
Figure 86 - Spectre RMN ^2H (293K, 61 MHz, C_6D_6) du complexe **1 après un chauffage de 24 heures à 110°C dans le C_6D_6 .**

Cette étude démontre la capacité des complexes hétérobimétalliques **1** et **2** à promouvoir la rupture des liaisons C-D du benzène. Fort de ce résultat, nous nous sommes intéressés à l'étude des performances catalytiques de ces complexes.

V.2.2 Catalyse d'échange isotopique H/D en phase homogène

Dans ce contexte, nous avons considéré la réaction d'échange isotopique H/D entre le C_6D_6 et le fluorobenzène ($\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$) catalysée par les complexes de métaux précoces-tardifs en solution (**Schéma 82**). Le choix de ce substrat, le fluorobenzène, est lié d'une part à l'effet inductif attracteur induit par le fluor, rendant les liaisons C-H plus réactives, et d'autre part à la possibilité de suivre cette réaction par RMN ^{19}F qui simplifie l'étude.

Schéma 82 - Marquage isotopique du fluorobenzène par réaction catalytique d'échange H/D



Les tests catalytiques sont typiquement réalisés sous argon dans un tube RMN muni d'une vanne J. Young, chauffé dans un bain d'huile à $110 \pm 2^\circ\text{C}$. La réaction est alors suivie par RMN ^1H et ^{19}F . L'étude de la réaction d'échange isotopique entre le C₆H₅F et le C₆D₆, est tout d'abord réalisée avec une charge catalytique de 6 mol% en complexe **1**. Ce suivi réactionnel met en lumière la formation dans un premier temps du produit mono-deutééré en position *ortho* du fluor, conduisant à un décalage de la résonance en RMN du fluor de 0.29 ppm par rapport au réactif initial. La confirmation de la formation de cette espèce monodeutérée en position *ortho* a été obtenue par l'étude des constantes de couplage ^1H - ^{19}F et la comparaison avec la simulation du spectre RMN ^{19}F correspondant (**Figure 87**).

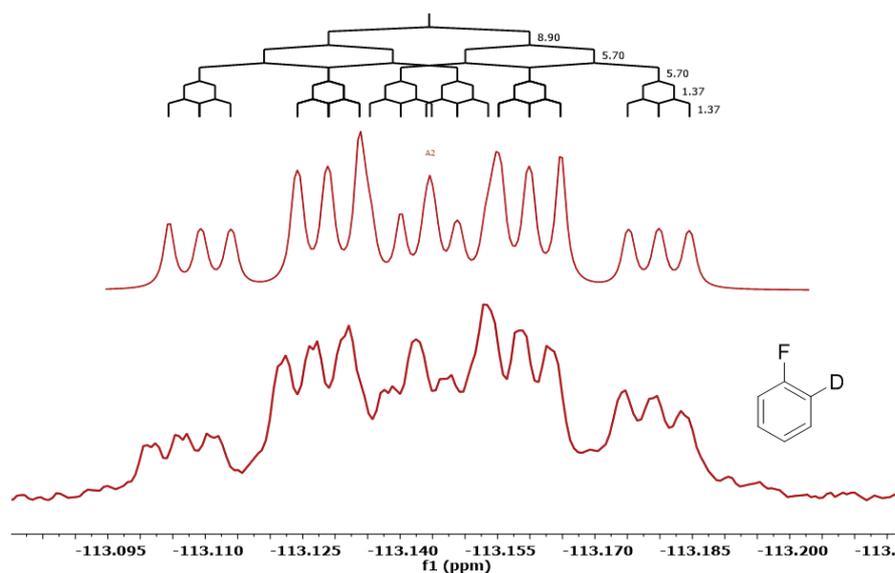


Figure 87 – Spectres RMN ^{19}F expérimental (bas) et simulé (haut) du produit intermédiaire 2- ^2H -fluorobenzène généré lors de la réaction d'échange H/D.

Ce produit est par la suite deutéré une deuxième fois. L'introduction d'un second atome de deutérium en position *ortho* a un effet important sur le déplacement chimique du produit formé, et conduit à un deuxième décalage de cette résonance de 0.57 ppm (**Figure 88**). Par contre la deutération des positions *mé*ta et *para* du fluorobenzène n'a pas d'influence sur le déplacement chimique de la résonance RMN ^{19}F des produits obtenus. Cependant, l'étude des constantes de couplage ^1H - ^{19}F et l'évolution de la structure fine indiquent que la seconde deutération se produit simultanément en position *ortho*, *mé*ta et *para*. Le suivi RMN ^1H de la réaction, en utilisant l'hexaméthylidisiloxane (HMDSO) comme étalon interne, confirme une deutération simultanée de toutes les positions.

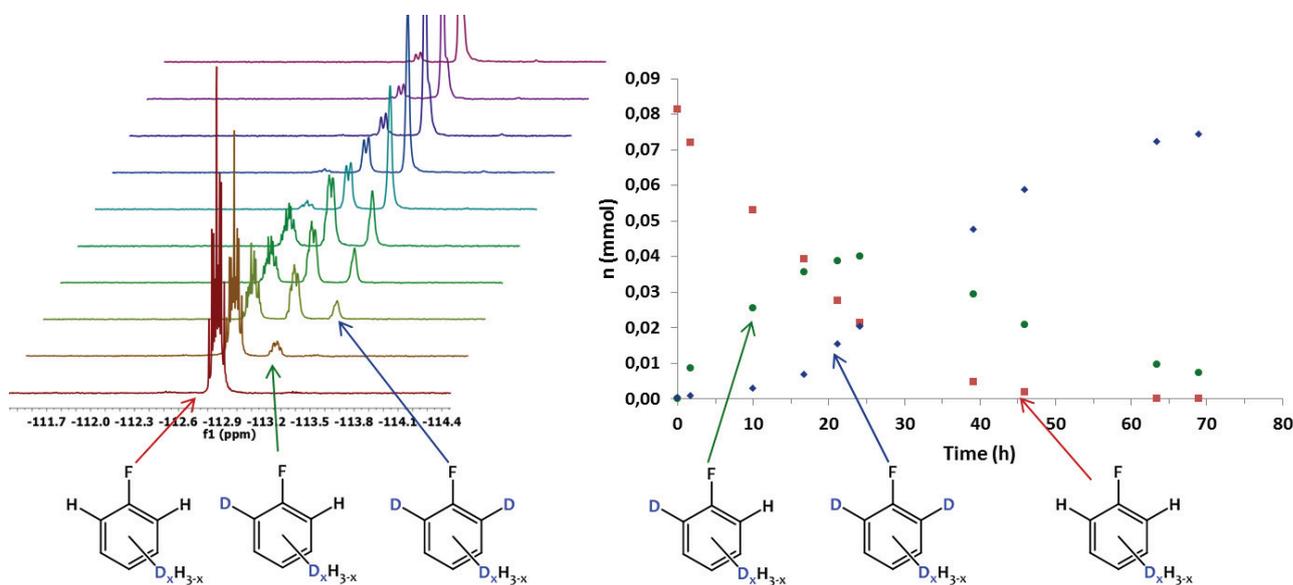


Figure 88 - Gauche : Evolution du spectre RMN ^{19}F durant la réaction d'échange H/D entre le $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ et le C_6D_6 . Droite : Distribution molaire des produits en fonction du temps.

Après 24 heures de réaction à 110°C en présence de 6 mol% du catalyseur **1**, 74% du fluorobenzène initial a été deutéré avec un TOF initial de 0.5 h^{-1} (**Tableau 1** – entrée 1). Aucune décomposition du catalyseur n'est observée par RMN ^1H et ^2H . Contrairement au complexe $[\{\text{Ta}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_3\}\{\text{IrH}_2(\text{Cp}^*)\}]$, **1**, qui présente une activité modérée à 110°C , le complexe $[\text{Hf}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_3(\mu\text{-H})_3\text{IrCp}^*]$, **2**, présente une forte activité, avec une conversion totale (100%) atteinte en 3 heures, pour une charge catalytique similaire de 6 mol% (**Tableau 1** – entrée 2). La réaction a été répétée avec une charge catalytique de 0.6 mol% de complexe **2** afin d'évaluer plus

[Chapitre V]

précisément les performances de ce catalyseur, et 89% de conversion est atteint au bout de 24 heures à 100°C avec un TOF initial de 6.6 h⁻¹ (**Tableau 1** – entrée 3). La conversion maximale atteignable à cette charge catalytique étant de 95 % en 40 heures.

Tableau 1 - Performances catalytiques de la réaction d'échange isotopique H/D entre le C₆D₆ et le C₆H₅F en catalyse homogène. *Maximum de conversion atteint

Entrée	Catalyseur	Charge catalytique (mol%)	T(°C)	Temps (h)	Conversion (%)	TOF initial (h ⁻¹)
1	1	6	110	24	74	0.5
2	2	6	110	3*	100*	-
3	2	0.6	110	24 (40*)	89 (95*)	6.6
4	3	6	110	<1	100	> 16.7
5	3	0.5	110	20*	75*	27.6
6	4	6	110	24	58	0.5
7	Ta(CH^tBu)(CH₂^tBu)₃	6	110	24	0	-
8	Hf(CH₂^tBu)₄	6	110	24	0	-
9	Cp*IrH₄	6	110	24	29	-

De manière similaire, avec une charge catalytique de 6 mol% en complexe trimétallique **3**, à 110°C, 100% de conversion du fluorobenzène est obtenu en moins de 1 heure. La réaction est répétée avec une charge catalytique de 0.5 mol% à 110°C et après 20 heures de réaction, la conversion maximale accessible pour ce catalyseur est atteinte (75%) avec un TOF initial de 27.6 h⁻¹ (**Tableau 1** – entrées 4-5). Il faut cependant noter que 2 moles d'iridium par mole de complexe sont engagées dans la réaction dans ce cas. A titre de comparaison, dans les mêmes conditions réactionnelles (6 mol%, 110°C), le complexe tétranucléaire [{{(CH₂^tBu)₂Ta}₂(Cp*IrH)₂] **4**, présentant lui aussi 2 moles d'atomes d'iridium par mole de complexe, montre une activité plus faible (TOF initial = 0.5 h⁻¹) que celle du complexe **1** avec 58% de conversion atteint en 24 heures seulement (**Tableau 1** – entrée 6). Cette différence d'activité catalytique (**4** < **1** < **2** < **3**) est difficilement rationalisable. Le suivi cinétique de ces réactions montre l'absence d'une période

d'induction pour l'ensemble des complexes **1-4**, et l'intégrité des complexes au cours de la réaction est confirmée par RMN ^1H .

Comme mentionné dans l'introduction de ce chapitre, un des complexes les plus couramment utilisé en catalyse d'échange isotopique H/D est le catalyseur de Crabtree, $[(\text{COD})\text{Ir}(\text{PCy}_3)(\text{Py})][\text{PF}_6]$. Cependant ce dernier s'est avéré inactif dans les mêmes conditions réactionnelles en raison de sa faible solubilité dans les solvants apolaires, limitant ainsi son intérêt. À titre de comparaison, les complexes monométalliques utilisés comme précurseurs pour former les espèces hétérobimétalliques étudiées dans ce travail de thèse, ont également été testés en catalyse (**Tableau 1** – entrées 7-9). $\text{Ta}(\text{CH}^t\text{Bu})(\text{CH}_2^t\text{Bu})_3$ et $\text{Hf}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_4$ n'ont montré aucune activité catalytique et un précipité lié à la décomposition de $\text{Hf}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_4$ est observé à 110°C . Dans le cas du complexe Cp^*IrH_4 , une conversion de 29 % après 24 heures à 110°C est observée. Cependant cette activité est inférieure à celle du moins bon catalyseur hétérobimétallique testé, **4**.

D'autre part, comme montré sur la **Figure 89**, la courbe de conversion en fonction du temps montre la présence d'une période d'induction. Ce phénomène est lié à la décomposition du complexe à cette température, conduisant à la formation de nanoparticules d'iridium, faiblement actives en catalyse.

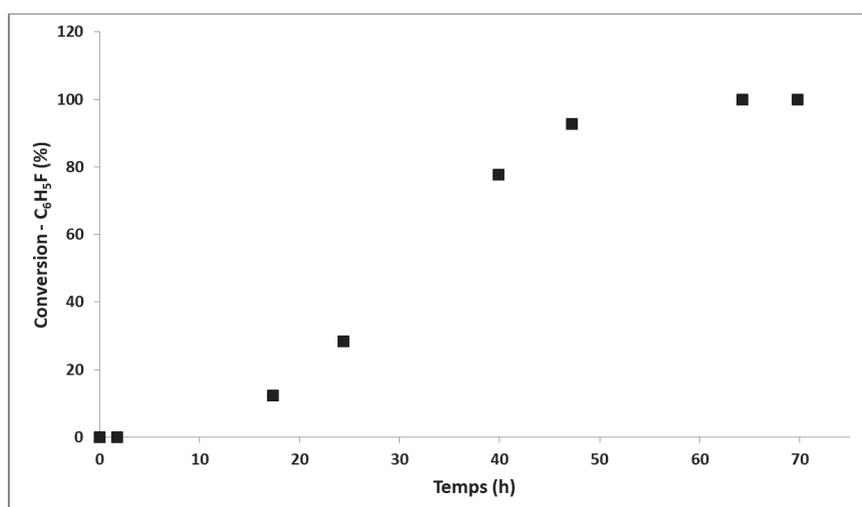


Figure 89 – Conversion du fluorobenzène en fonction du temps de réaction en utilisant Cp^*IrH_4 comme catalyseur, avec une charge catalytique de 6 mol% dans le C_6D_6 à 110°C .

L'étude du milieu réactionnel post-catalyse par microscopie électronique en transmission et EDX confirme la formation d'agrégats de nanoparticules d'Ir(0) dans le cas de Cp*IrH₄ (**Figure 90**). L'ensemble des complexes polymétalliques **1**, **2**, **3** et **4** présentent donc une plus grande activité et stabilité que les analogues monométalliques.

Ainsi, cette première étude en solution, réalisée à 110°C, suggère que ces édifices polymétalliques sont actifs dans la réaction d'échange isotopique H/D, entre C₆H₅F et C₆D₆, avec une stabilité et une activité accrues par rapport aux analogues monométalliques. Bien qu'il soit difficile à ce stade de rationaliser cette réactivité, il semble que le fait d'avoir une structure hétéropolymétallique soit un facteur bénéfique, ce qui nous a poussé à poursuivre ces études.

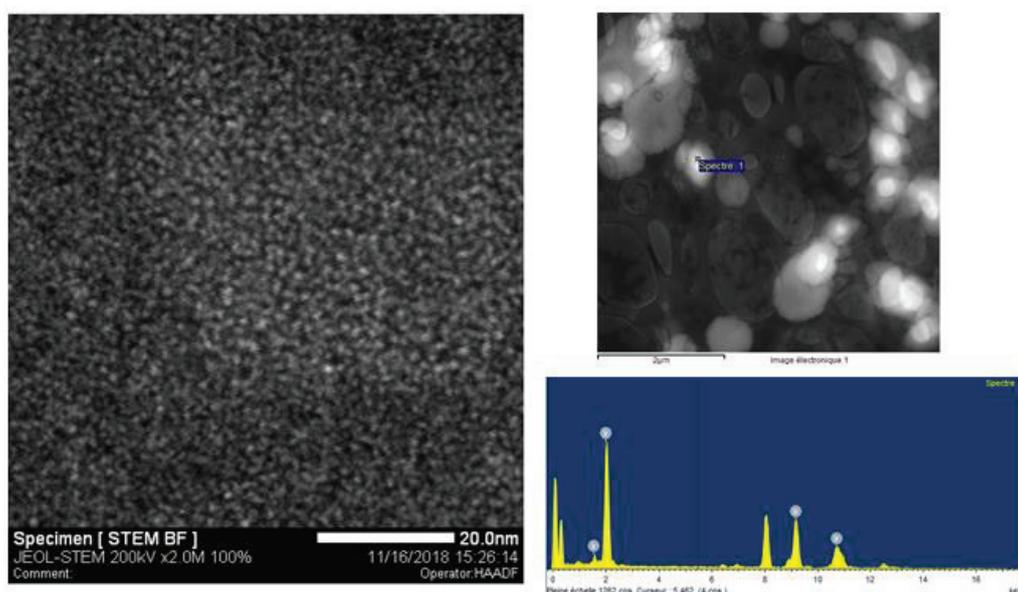


Figure 90 - Images obtenues par microscopie électronique en transmission et spectre EDX correspondant du catalyseur résiduel après réaction d'échange H/D C₆D₆/C₆H₅F avec 6 mol% de Cp*IrH₄ à 110°C, montrant la formation de nanoparticules d'iridium.

V.2.3 Catalyse d'échange isotopique H/D en phase hétérogène

Afin de déterminer l'impact de l'introduction d'un atome d'oxygène dans la première sphère de coordination du tantale sur les performances catalytiques, les deux modèles moléculaires $[\{Ta(OSi(O^tBu)_3)_2(CH_2^tBu)\}\{IrH_2(Cp^*)\}]$, **8**, et $[\{Ta(2,6-(Ph)_2-C_6H_3O)(CH_2^tBu)_2\}\{IrH_2(Cp^*)\}]$, **15**, ont été testés dans les mêmes conditions réactionnelles (110°C,

[Chapitre V]

6 mol%). Le complexe **8** a montré une très faible activité avec une conversion de seulement 8% en 24 heures (**Tableau 2** – entrée 1). Le complexe **15** a, quant à lui, montré une activité de 45% en 24 heures, qui reste limitée en raison notamment de la lente décomposition thermique de ce complexe au-delà de 70°C (**Tableau 2** – entrée 2). Ces études préliminaires suggèrent que la substitution d'un ligand alkyle par un (ou plusieurs) ligand(s) oxygéné(s) est préjudiciable à la réactivité. Cependant, ces données sont à prendre avec précaution car ces complexes siloxy/phénoxy semblent moins stables thermiquement que **1** : leur plus faible activité pourrait être liée à une désactivation/décomposition, plutôt qu'à un manque de réactivité intrinsèque. L'immobilisation des complexes à la surface de la silice peut permettre de limiter ces phénomènes de désactivation et ainsi pallier ce problème.

L'activité catalytique du matériau **Talr-MAT-A** est nettement supérieure, à 110°C, à l'activité des complexes moléculaires homologues **1**, **8** et **15**, avec 100% de conversion du fluorobenzène atteint après 12h de réaction (**Tableau 2** – entrée 3). Les matériaux **Talr2-MAT-A** et **Hfir-MAT-A** ont également une bonne activité catalytique (100% de conversion du fluorobenzène en 24 heures, voir **Tableau 2** – entrées 5 et 6). Cependant dans ces deux cas, les TOFs initiaux mesurés (1.3 h^{-1} et 1.0 h^{-1} respectivement) sont inférieurs à ceux des complexes homologues **3** et **2** en phase homogène, qui présentaient de bonnes performances catalytiques (TOFs initiaux de 16.7 h^{-1} et 6.6 h^{-1} respectivement). Il est donc difficile d'anticiper de façon générale quel sera l'impact de l'immobilisation des complexes hétérobimétalliques sur leurs performances catalytiques.

De façon plus remarquable, on constate une augmentation drastique de l'activité catalytique pour le matériau hydrogénélysé **Talr-MAT-H3** (**Tableau 2** – entrée 4) : dans les mêmes conditions, 100% de conversion du fluorobenzène est atteint en moins de 30 minutes (TOF > 33.0 h^{-1}).

Tableau 2 - Performances catalytiques de la réaction d'échange isotopique H/D entre le C₆D₆ et le C₆H₅F en catalyses homogène et hétérogène à 110°C.

Entrée	Catalyseur	Charge		Temps (h)	Conversion (%)	TOF initial (h ⁻¹)
		catalytique Hf ou Ta (mol%)	T(°C)			
1	8	6	110	24	8	-
2	15	6	110	24	54	-
3	Talr-MAT-A	6	110	12	100	-
4	Talr-MAT-H3	6	110	<0.5	100	>33.0
5	Talr2-MAT-A	6	110	24	100	1.3
6	Hflr-MAT-A	6	110	24	100	1.0

L'activité des composés supportés étant significativement plus grande que celle des complexes moléculaires, il est difficile de les discriminer de façon précise et d'étudier de façon fine leurs performances dans ces conditions. L'étude de ces catalyseurs hétérogènes a donc été reproduite à une température plus faible de 70°C, en gardant la même charge catalytique de 6 mol%.

Après 24 heures de réaction dans ces conditions, le catalyseur **Talr-MAT-A** permet d'atteindre 70% de conversion (**Tableau 3** – entrée 3). A l'inverse, le complexe hétérobimétallique analogue **1** présente une activité négligeable : seulement 2% de conversion est atteint dans ces conditions après 24 heures de réaction (**Tableau 3** – entrée 1). L'immobilisation a donc un impact très bénéfique dans ce cas (voir **Figure 94**). En revanche, dans le cas des complexes d'hafnium, le greffage sur silice a un effet légèrement défavorable sur l'activité. En effet, le complexe **2** permet d'atteindre une conversion de 30% après 24 heures de réaction à 70°C alors qu'une conversion de seulement 17% est obtenue avec le matériau **Hflr-MAT-A** (**Tableau 3** – entrées 2,4). Les deux composés ont cependant des TOFs très similaires (0.1 h⁻¹). On peut donc considérer que l'impact du greffage sur la réactivité est, dans ce cas, modéré. Cela étant, le matériau **Hflr-MAT-A** a une activité plus faible que celle de l'ensemble des matériaux à base de tantale, sur lesquels nous avons ciblé la suite de notre étude.

Tableau 3 - Performances catalytiques en réaction d'échange isotopique H/D entre le C₆D₆ et le C₆H₅F en phases homogène et hétérogène à 70°C.

Entrée	Catalyseur	Charge		Temps (h)	Conversion (%)	TOF initial (h ⁻¹)
		catalytique Hf ou Ta (mol%)	T(°C)			
1	1	6	70	24	2	<0.1
2	2	6	70	24	30	0.1
3	Talr-MAT-A	6	70	24	70	1.0
4	Hflr-MAT-A	6	70	24	17	0.1
7	21	6	70	24	0	-
8	Talr2-MAT-A	6	70	24	46	0.4
9	Talr-MAT-B	6	70	24	95	1.6

Dans le chapitre précédent, il a été montré une disparité structurale des sites surfaciques entre les matériaux **Talr-MAT-A** et **Talr-MAT-B**. Nous nous sommes donc naturellement intéressés à l'étude de l'impact que cela pouvait avoir sur la réactivité. Comme le montre la **Figure 91**, les deux matériaux **Talr-MAT-A** et **Talr-MAT-B** possèdent une activité légèrement différente. En effet, une conversion de 95% en 24 heures est obtenue avec **Talr-MAT-B** (TOF initial de 1.6 h⁻¹) alors que TOF initial mesuré avec **Talr-MAT-A** est seulement de 1.0 h⁻¹, pour une conversion de 70% en 24 heures (**Tableau 3** – entrées 3, 9).

Comme nous l'avons montré dans le chapitre IV, le matériau **Talr-MAT-B** présente à sa surface 3 types d'espèces organométalliques : $[\equiv\text{SiOTa}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_2\{\text{IrH}_2(\text{Cp}^*)\}]$, **19** (espèce similaire à celle présente à la surface de **Talr-MAT-A**), $[\equiv\text{SiOTa}(\text{CH}^t\text{Bu})(\text{CH}_2^t\text{Bu})_2]$, **21**, et $[\{\equiv\text{SiOTa}(\text{CH}_2^t\text{Bu})\}\{\text{Ir}_2\text{H}_5(\text{Cp}^*)_2\}]$, **23**. Afin de déterminer si l'une de ces espèces est responsable du gain en activité catalytique, il est nécessaire d'étudier les performances catalytiques des composés $[\equiv\text{SiOTa}(\text{CH}^t\text{Bu})(\text{CH}_2^t\text{Bu})_2]$ **21** et $[\{\equiv\text{SiOTa}(\text{CH}_2^t\text{Bu})\}\{\text{Ir}_2\text{H}_5(\text{Cp}^*)_2\}]$ **23** indépendamment.

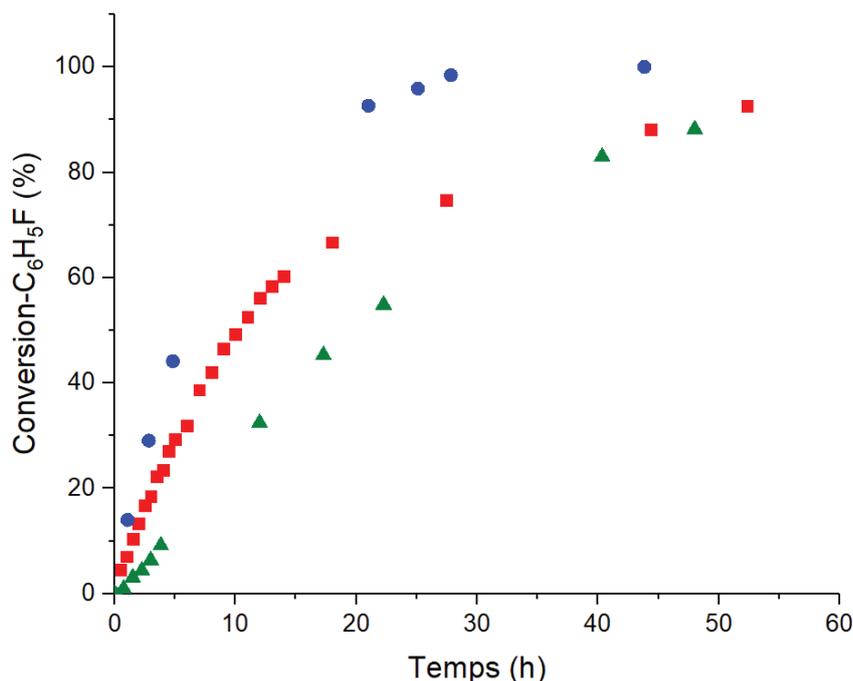


Figure 91 - Conversion du fluorobenzène en fonction du temps en réaction d'échange isotopique H/D avec le C₆D₆ à 70°C et une charge catalytique de 6 mol% de Ta. Catalyseurs utilisés : TaIr-MAT-A (■) ; TaIr-MAT-B (●) ; TaIr2-MAT-A (▲).

Tout comme le complexe Ta(CH^tBu)(CH₂^tBu)₃ en solution, le composé monométallique [≡SiOTa(CH^tBu)(CH₂^tBu)₂], **21**, est inactif dans ces conditions réactionnelles. L'activité de l'espèce surfacique [{≡SiOTa(CH₂^tBu)}{Ir₂H₅(Cp*)₂}], **23**, a été mesurée en utilisant le matériau **TaIr2-MAT-A** comme catalyseur. Comme le montre la **Figure 91**, l'activité de ce matériau est légèrement inférieure à celle du matériau **TaIr-MAT-B** avec une conversion de 52% obtenue en 24 heures pour un TOF initial de 0.4 h⁻¹ (**Tableau 3** – entrée 8). Ainsi, il est intéressant de constater que l'activité du matériau issu de la voie de synthèse « Route B », **TaIr-MAT-B**, possède une activité supérieure à celle des 3 espèces de surface qu'il contient, prises indépendamment. Il convient de noter que ce résultat intrigant a été reproduit en utilisant des lots de catalyseurs préparés indépendamment. La différence d'activité n'est cependant pas énorme et ne doit pas conduire à une surinterprétation des résultats. Cette observation suggère cependant que la différence d'activité entre les 2 catalyseurs issus des deux méthodologies de synthèse n'est pas liée à la seule présence de l'espèce trimétallique de surface [{≡SiOTa(CH₂^tBu)}{Ir₂H₅(Cp*)₂}], **23**, et que des phénomènes plus complexes, par exemple des mécanismes coopératifs entre les différents sites

[Chapitre V]

surfiques, ont peut-être lieu. Il est également possible qu'une 4^{ème} espèce de surface, minoritaire, n'ait pas été détectée malgré tous nos efforts de caractérisation, et soit responsable de cette différence d'activité.

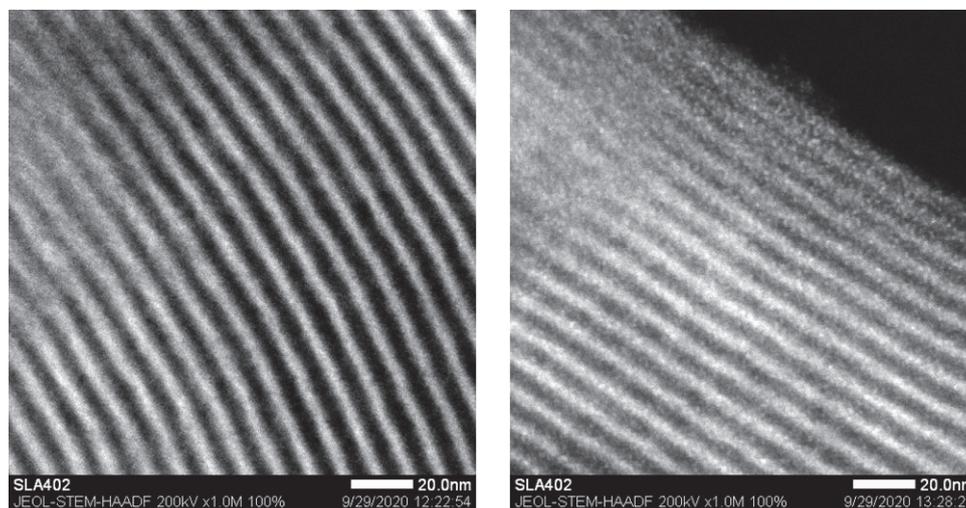


Figure 92 - Images obtenues par microscopie électronique en transmission de TaIr-MAT-B après catalyse d'échange H/D. Image instantanée (gauche) ; Image après 10 minutes de bombardement sous faisceau d'électrons dans le microscope (droite).

Dans le but de tester la robustesse du catalyseur **TaIr-MAT-B** et voir si une espèce active en solution pouvait éventuellement être responsable de cette différence d'activité, un « split test » a été effectué après 30% de conversion. Après élimination du solide, aucune conversion supplémentaire au sein du filtrat n'a été observée après 48 heures à 70°C montrant ainsi qu'il n'y a aucune espèce active en solution et que le procédé catalytique est bien hétérogène. De plus le filtrat a été analysé par ICP-MS et il n'a pas été détecté de traces résiduelles de Ta ou Ir (<0.001wt%) traduisant l'absence de lixiviation d'espèces inactives au cours de la réaction. L'analyse du matériau catalytique **TaIr-MAT-B**, après réaction, par microscopie électronique en transmission (le matériau a été transféré au sein du microscope sous atmosphère d'argon) ne montre pas la formation de nanoparticules au cours de la réaction (**Figure 92** - gauche). L'analyse EDX confirme également la distribution homogène du tantale et de l'iridium, dans un rapport stœchiométrique de 1:1, au sein des grains du matériau. Cependant l'analyse du matériau **TaIr-MAT-B** doit impérativement être réalisée rapidement car les espèces de surface ne sont pas stables sous le faisceau d'électrons du microscope. En effet, après 10 minutes de bombardement

électronique on observe la formation de nanoparticules de petite taille, probablement d'iridium(0), dans le réseau poreux de la silice (**Figure 92** - droite).

De plus, afin d'étudier plus en profondeur la robustesse du catalyseur **Talr-MAT-B**, un test de réutilisation a été effectué. Ainsi, un premier test catalytique a été effectué à 70°C, avec une charge catalytique de 6 mol%, et au bout de 24 heures de réaction et 96% de conversion, un deuxième test catalytique de 24 heures a été effectué en ajoutant du substrat sur le catalyseur déjà engagé dans le premier test catalytique, montrant une conversion similaire de 92.4 %. Les TOF initiaux des deux expériences, respectivement 1.59 h⁻¹ et 1.56 h⁻¹, sont similaires, suggérant l'absence de désactivation du catalyseur dans ces conditions, ou du moins une désactivation négligeable (**Figure 93**).

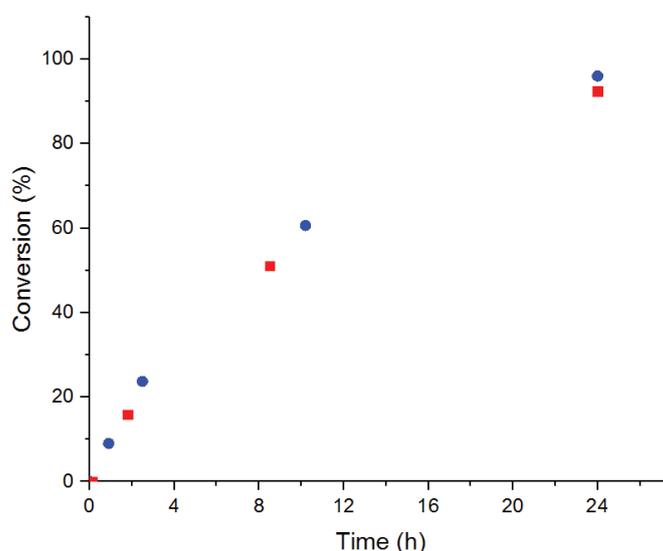


Figure 93 – Conversion du fluorobenzène en fonction du temps dans la réaction d'échange isotopique H/D avec le C₆D₆ à 70°C et 6 mol% du catalyseur Talr-MAT-B. Premier cycle (●) TOF = 1.59 h⁻¹; second cycle (■) TOF = 1.56 h⁻¹.

L'activité catalytique exceptionnelle du matériau **Talr-MAT-H3** observée au cours des tests réalisés à 110°C et décrits ci-dessus, est confirmée (**Figure 94**). En effet, le catalyseur **Talr-MAT-H3** présente, dans ces conditions (6 mol% de Ta à 70°C), une activité remarquable permettant d'atteindre 98% de conversion en seulement 1h (voir **Tableau 4** – entrée 3).

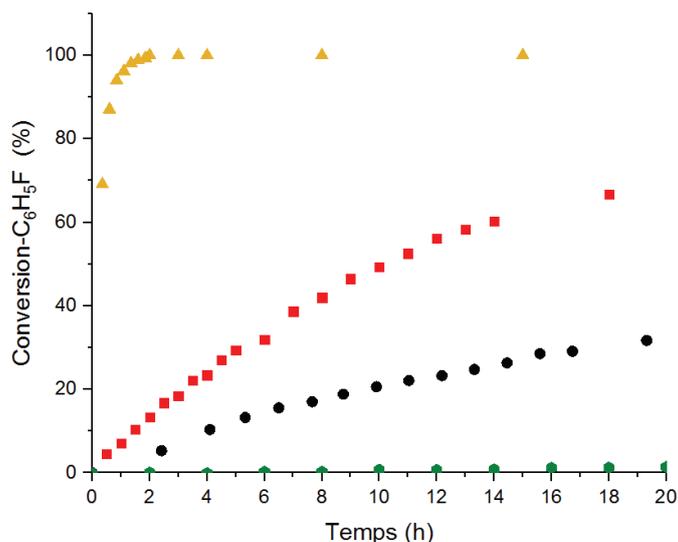


Figure 94 - Conversion du fluorobenzène en fonction du temps dans la réaction d'échange isotopique H/D avec le C₆D₆ à 70°C avec une charge catalytique de 6 mol% de Ta. Catalyseurs utilisés : Complexe $[\{\text{Ta}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_3\}\{\text{IrH}_2(\text{Cp}^*)\}]$ **1 (●); $[(\equiv\text{SiO})_2\text{TaH}_x]$ (●); TaIr-MAT-A (■); TaIr-MAT-H₃ (▲).**

À titre de comparaison, au bout d'une heure, le complexe $[\{\text{Ta}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_3\}\{\text{IrH}_2(\text{Cp}^*)\}]$ **1** permet d'atteindre moins de 1% de conversion et le matériau **TaIr-MAT-A** seulement 7% (**Figure 94** et **Tableau 4** – entrées 1,2). Le suivi RMN ¹H de la réaction montre la concomitante deutération des positions *ortho*, *mé*ta et *para* du fluorobenzène et 100% de deutération sur chacune des positions est atteint après 3 heures de réaction.

Les hydrures des métaux des groupes 4 et 5, notamment le zirconium et le tantale, sont connus pour promouvoir la réaction d'échange H/D.^{91,354,394} Le composé monométallique de tantale $[(\equiv\text{SiO})_2\text{TaH}_x]$ a donc été testé comme référence dans cette réaction. À l'inverse de $[\equiv\text{SiOTa}(\text{CH}^t\text{Bu})(\text{CH}_2^t\text{Bu})_2]$, **21**, qui est inactif dans ces conditions, $[(\equiv\text{SiO})_2\text{TaH}_x]$ promeut la réaction d'échange isotopique mais avec une faible activité (7% conversion en 3 heures, TOF = 0.4 h⁻¹, voir **Tableau 4** – entrée 5). L'activité de cette espèce monométallique reste cependant largement inférieure non seulement à celle de **TaIr-MAT-H3**, mais également à celle de **TaIr-MAT-A**, qui ne présente pas de sites actifs possédant des fonctionnalités de type hydrures de tantale. Le mécanisme réactionnel à l'œuvre au sein de ces espèces hétérobimétalliques est donc très probablement différent de celui opérant pour l'espèce monométallique $[(\equiv\text{SiO})_2\text{TaH}_x]$. Nous reviendrons sur ce point dans la partie V.4

Tableau 4 - Impact de l'hydrogénolyse des espèces de surface sur les performances catalytiques de la réaction d'échange isotopique H/D entre le C₆D₆ et le C₆H₅F à 70°C. *Maximum de conversion atteint.

Entrée	Catalyseur	Charge catalytique Hf ou Ta (mol%)	T(°C)	Temps (h)	Conversion (%)	TOF (h ⁻¹)
1	1	6	70	24	2	<0.1
2	Talr-MAT-A	6	70	24	70	1.0
3	Talr-MAT-H3	6	70	1.5	100	-
4	Talr-MAT-H3	0.06	70	24 (61*)	63 (90*)	63.9
5	[(≡SiO)₂TaH_x]	6	70	24	37	0.4

Talr-MAT-H3 s'avère donc être, de loin, le meilleur catalyseur étudié pour la réaction d'échange H/D entre le fluorobenzène et le C₆D₆. Afin de déterminer la valeur du nombre de rotations maximum accessibles (TON_{max}), la réaction est conduite à 70°C en diminuant la charge catalytique à 0.06 mol% de Ta. Pour atteindre une telle charge catalytique tout en conservant une concentration identique des réactifs ainsi qu'une masse de matériau facilement mesurable par pesée, le matériau **Talr-MAT-H3** a été dilué dans de la SBA-15₇₀₀ non fonctionnalisée. Après 61 heures de réaction, 90% de conversion est atteint, représentant un TON maximum de 1422 tours avec un TOF initial de réaction de 63.9 h⁻¹ (**Tableau 4** – entrée 4). Un *split test*, réalisé à 30% de conversion, n'a pas montré d'évolution de la conversion au-delà de 30% au sein du filtrat après 48 heures de chauffe à 70°C, indiquant l'absence d'espèce active en solution. L'analyse de ce filtrat par ICP-MS a montré l'absence d'espèces métalliques inactives en solution (<0.02 wt% Ir, <0.02wt% Ta), confirmant l'absence de lixiviation des complexes métalliques de surface. De plus, afin de confirmer la robustesse du catalyseur, des analyses par microscopie électronique en transmission haute résolution (HRTEM), réalisées avant et après catalyse, ont confirmé l'absence de formation de nanoparticules métalliques à la surface de la silice (**Figure 95**).

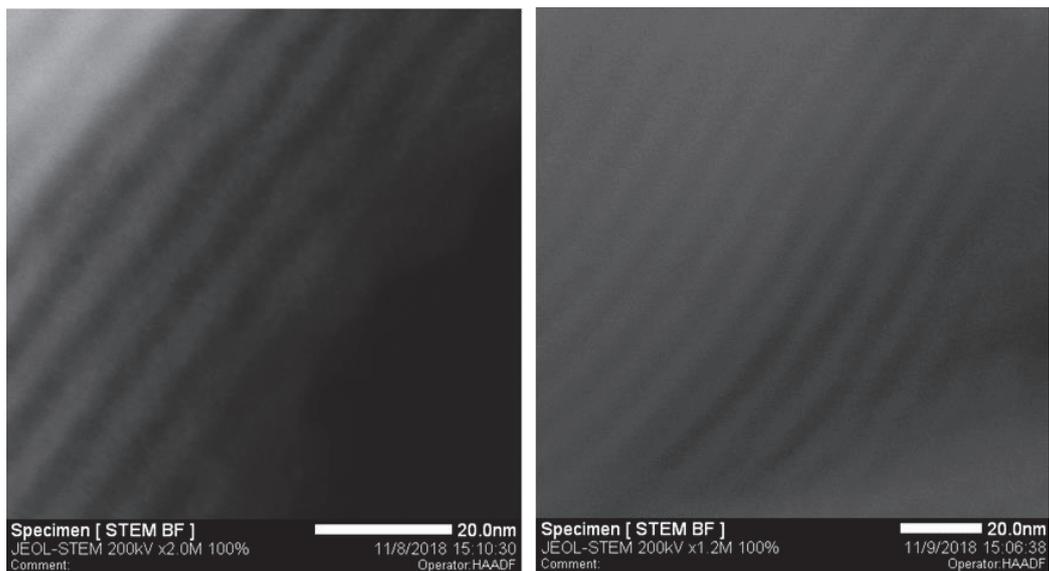


Figure 95 - Images obtenues par microscopie électronique en transmission de TaIr-MAT-H3 avant (gauche) et après (droite) catalyse d'échange H/D à 70°C, 6 mol% Ta. Aucune particule d'iridium n'a été observée.

Afin de déterminer les performances catalytiques dans des conditions opératoires plus douces, la réaction d'échange isotopique a finalement été évaluée à 25°C, en conservant une charge catalytique de 6 mol%. Comme attendu, les complexes moléculaires **1**, **2** et **3** sont inactifs dans ces conditions, tout comme les matériaux **Hflr-MAT-A** et **Talr2-MAT-A** (Tableau 5 – entrées 5,6), qui présentaient déjà une activité modérée à 70°C. Les matériaux **Talr-Mat-A** et **Talr-Mat-B** sont, quant à eux, actifs à 25°C et permettent d'atteindre des conversions respectables (respectivement 37% et 58% de conversion du fluorobenzène au bout de 24 heures, voir Tableau 5 – entrées 4 et 5). Tout comme pour les réactions à 70°C, **Talr-Mat-B** (TOF = 0.4 h⁻¹) reste plus actif que **Talr-Mat-A** (TOF = 0.2 h⁻¹) à 25°C.

Les excellentes performances catalytiques observées avec **Talr-MAT-H3** à 110°C et 70°C sont confirmées à 25°C. En présence de 6 mol% de catalyseur, la conversion totale du fluorobenzène est obtenue en 4 heures (Tableau 5 – entrée 2). Avec 1 mol% de charge catalytique, la conversion totale du fluorobenzène est atteinte en 19 heures ce qui correspond à un TOF de 33.6 h⁻¹ (Tableau 5 – entrée 1).

Tableau 5 - Performances catalytiques de la réaction d'échange isotopique H/D entre le C₆D₆ et le C₆H₅F en catalyse hétérogène réalisée à 25 °C.

Entrée	Catalyseur	Charge catalytique (mol%)	Température (°C)	Temps (h)	Conversion (%)	TOF (h ⁻¹)
1	Talr-MAT-H3	1	25	19	100	33.6
2	Talr-MAT-H3	6	25	4	100	-
3	Talr-MAT-A	6	25	24	37	0.2
4	Talr-MAT-B	6	25	24	58	0.4
5	Talr2-MAT-A	6	25	24	0	-
6	Hflr-MAT-A	6	25	24	0	-

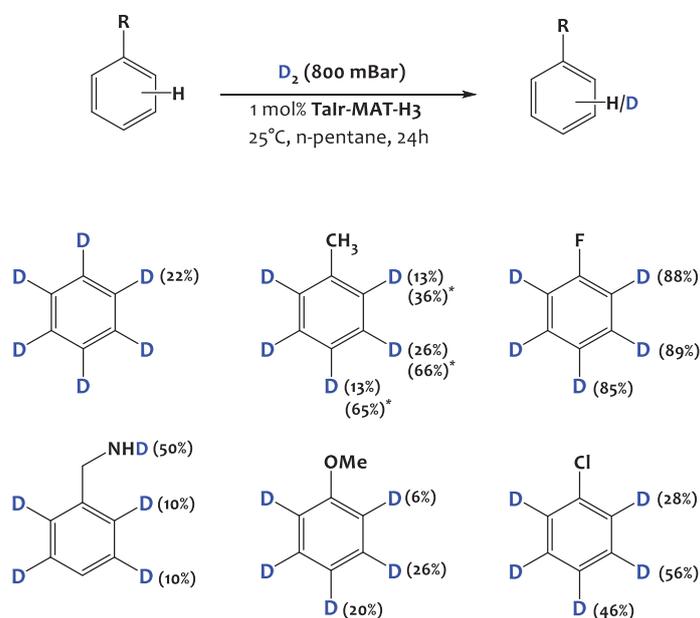
En résumé ces études ont montré, d'une part l'intérêt des systèmes hétérobimétalliques tantale-iridium en catalyse (les performances atteintes étant systématiquement supérieures à celles observées pour des systèmes monométalliques semblables) et d'autre part, l'intérêt de l'immobilisation de ces espèces à la surface d'un matériau pour générer des sites actifs très réactifs par hydrogénolyse, sans équivalent en phase homogène. Cela a permis de développer un catalyseur hétérogène robuste et extrêmement actif, **Talr-MAT-H3**, pour la réaction d'échange isotopique H/D entre le fluorobenzène et C₆D₆, dans des conditions douces de température (25°C) et avec des charges catalytiques raisonnables (0.01 à 6 mol%). Fort de ces résultats extrêmement prometteurs, nous nous sommes ensuite intéressés à démontrer la polyvalence de ce catalyseur, **Talr-MAT-H3**, vis-à-vis de divers substrats et réactions.

V.3 Étude de la réaction d'échange isotopique H/D avec D₂

La plupart des catalyseurs organométalliques développés pour réaliser du marquage isotopique de substrats organiques par échange H/D utilisent comme source d'isotope de l'hydrogène soit des dérivés organiques (par exemple le C₆D₆), soit de l'eau deutérée/tritiée, soit ²H₂/³H₂. Le deutérium/tritium gazeux est de loin la source à privilégier pour des applications industrielles. Les dérivés organiques et l'eau marqués sont préparés à partir de ²H₂/³H₂ gazeux et il est préférable d'utiliser directement ces corps purs pour une meilleure économie d'atomes.

L'eau tritiée est instable et se décompose par autoradiolyse. Ceci impose son utilisation à l'état dilué dans de l'eau non marquée conduisant à un taux de radiomarquage généralement faible. L'utilisation d'eau n'est de toute façon pas envisageable dans notre cas en raison de l'instabilité du catalyseur en milieux aqueux. Enfin la pureté isotopique de $^2\text{H}_2/^3\text{H}_2$ gazeux est très largement supérieure à celle de leurs dérivés.^{365,378,395} Nous avons donc étudié la réaction d'échange isotopique H/D en utilisant D_2 comme source de deutérium alternative au C_6D_6 .

Schéma 83 - Réaction d'échange isotopique H/D entre D_2 et différents arènes. Catalyseur : TaIr-MAT-H3, 1 mol%, 25°C. *Réaction à 70°C. Les pourcentages entre parenthèses correspondent aux taux de deutération sur les positions désignées.



La deutération du fluorobenzène a été étudiée dans le pentane, avec **TaIr-MAT-H3** comme catalyseur (1 mol% Ta), sous une pression de 800 mBar de D_2 . Un excellent taux de conversion de 92% est observé au bout de 24 heures. La sélectivité de la deutération a été déterminée grâce à une combinaison d'analyses RMN ^1H , ^2H et ^{19}F . Elle est similaire sur les trois positions *ortho*, *méta* et *para* du fluorobenzène (taux de deutération de 85 à 89%, voir **Schéma 83**). Nous avons ensuite étendu notre analyse à différents substrats aromatiques. La présence du substituant fluoré augmente fortement la réactivité des liaisons C-H aromatiques, les substrats plus pauvres en électrons réagissant plus lentement. Dans le cas du benzène, un taux de deutération de 22% est par exemple observé dans les mêmes conditions. La fonctionnalisation du cycle aromatique par

[Chapitre V]

un atome de chlore augmente la réactivité des liaisons C-H par rapport au benzène, mais dans un degré moindre que dans le cas du fluorobenzène. Contrairement au fluorobenzène, où une faible régiosélectivité est observée en raison de la forte réactivité de ce substrat, la réaction est plus sélective sur les positions *mé*ta (56%) et *para* (46%) qu'*ortho* (28%) dans le cas du chlorobenzène. La même régiosélectivité est observée dans le cas de la deutération de l'anisole et du toluène. Ceci suggère que la sélectivité d'échange isotopique est régie par l'accessibilité stérique. Cette sélectivité est inverse à celle classiquement observée pour les catalyseurs homogènes à base d'iridium où un effet *ortho*-orienteur du substituant est généralement constaté. Une sélectivité similaire gouvernée par l'accessibilité stérique et l'acidité des liaisons C-H de substrats aromatiques a été décrite dans le seul cas du catalyseur de fer développé récemment par Chirik.³⁹⁵

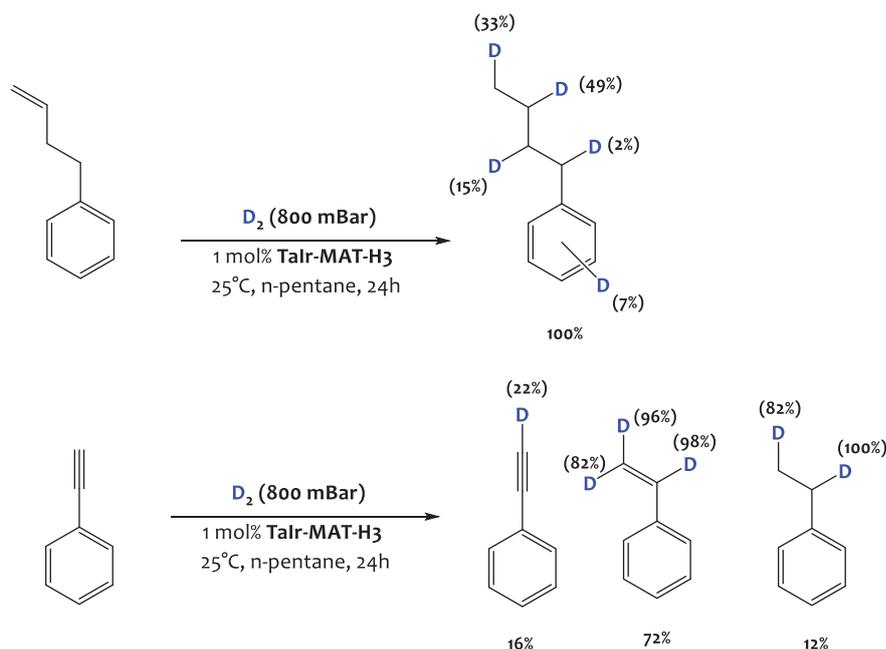
De manière remarquable, le catalyseur **Talr-MAT-H3** tolère la présence d'amines primaires, comme démontré dans la deutération de la benzylamine. Cette réaction est localisée principalement sur la position azotée et dans une moindre mesure sur le cycle aromatique. Comme observé pour de nombreux catalyseurs d'échange isotopique H/D d'arènes,^{170,377,379,396-398} la réaction est sélective des liaisons C_{sp2}-H : les liaisons C_{sp3}-H (par exemple le pont méthylène de la benzylamine, ou les méthyles du toluène et l'anisole) ne sont pas deutérées dans ces conditions réactionnelles.

Nous avons également étudié le processus de deutération de substrats possédant des liaisons C_{sp2}-H non aromatiques. Le 4-phenyl-but-1-ène a été choisi en raison de la présence simultanée de C_{sp2}-H non-aromatiques et aromatiques permettant de comparer leurs réactivités respectives. Au bout de 24 heures à 25°C, sous une pression de 800 mBar de D₂ et en présence de 1 mol% du catalyseur **Talr-MAT-H3**, on observe une conversion totale du réactif initial. La fonction alcène de ce dernier a été deutérée pour conduire au butylbenzène partiellement deutéré. La détermination des taux de deutération est basée sur l'analyse des spectres RMN ¹H et ²H du composé obtenu (**Schéma 84**). Ces taux indiquent que la réaction d'hydrogénation de la fonction alcène est favorisée par rapport à la réaction d'échange H/D sur le cycle aromatique. De façon plus surprenante, on constate, dans ce cas, une deutération partielle des liaisons C_{sp3}-H. Il est possible qu'une isomérisation de la fonction alcène en position interne se produise au cours

[Chapitre V]

de la réaction, conduisant à l'incorporation de deutérium au cœur de la chaîne carbonée. Similairement, la deutération du phénylacétylène, réalisée dans les mêmes conditions, aboutit après 24 heures de réaction à une distribution de phénylacétylène (16%), de styrène (72%) et d'éthylbenzène (12%) partiellement deutérés. Dans ce cas, aucune deutération n'est observée sur le cycle aromatique (**Schéma 84**).

Schéma 84 - Deutération du 4-phényl-but-1-ène et du phénylacétylène (25°C, 1 mol% Talr-MAT-H3)



Les performances catalytiques de **Talr-MAT-H3** concurrencent celles des meilleurs systèmes catalytiques connus d'échange H/D.^{172,354,379,399} Ce catalyseur est très actif dans des conditions douces (température ambiante, pression sous-atmosphérique de D₂, pas d'additif requis) et démontre une sélectivité originale qui ne nécessite pas la présence de groupements ortho-orienteurs sur le substrat. De plus, il s'agit d'un catalyseur hétérogène, ce qui favorise grandement la séparation substrat/catalyseur et évite la contamination du produit par des résidus métalliques, critère important pour des applications pharmaceutiques. A titre de comparaison, le catalyseur de Chirik permet d'obtenir des taux de deutération du fluorobenzène légèrement inférieurs, de 71% (position para) à 84% (position méta), en 24h avec une charge catalytique identique de 1 mol%, mais dans des conditions de pression et température moins

favorables (4 atm. D₂, 45°C). Les performances du matériau **Tair-MAT-H3** restent néanmoins à confirmer sur une gamme plus étendue de substrats permettant de valider l'intérêt de ce catalyseur pour le marquage isotopique de molécules à intérêt pharmaceutique. Parmi les limitations de ce système, on peut évoquer son instabilité sous air (le complexe de Fe(0) de Chirik l'est également) et l'utilisation de l'iridium, métal onéreux mais éventuellement réutilisable grâce à l'hétérogénéisation, et dont le coût est à relativiser au regard du coût extrêmement important des produits marqués qu'il permet de fabriquer.

V.4 Étude mécanistique par DFT de la réaction d'échange isotopique H/D

Afin d'apporter une meilleure compréhension des effets synergiques métal-métal et de l'effet du support dans cette réaction catalytique d'échange H/D, des calculs DFT ont été réalisés en collaboration avec les Drs. I. D. Rosal et L. Maron du laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets (LPCNO) à Toulouse.

Pour l'ensemble des complexes considérés : $[\{\text{Ta}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_3\}\{\text{IrH}_2(\text{Cp}^*)\}]$ **1**, $[\equiv\text{SiOTa}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_2\{\text{IrH}_2(\text{Cp}^*)\}]$ **19** et $[\equiv\text{SiOTaH}(\text{CH}_2^t\text{Bu})\{\text{IrH}_2(\text{Cp}^*)\}]$ **24**, plusieurs mécanismes réactionnels ont été envisagés et étudiés par DFT. Nous avons, par exemple, envisagé la possibilité d'une activation C-H monométallique localisée sur le tantale ou l'iridium, indépendamment. Pour chaque complexe, ces mécanismes sont moins favorables d'environ 10 à 20 kcal.mol⁻¹ que le mécanisme d'activation C-H concertée sur les deux centres métalliques, détaillé ci-dessous.

Le mécanisme réactionnel le plus favorable calculé par DFT (**Figure 96**), peut être décomposé en 3 principales étapes : 1) activation C-H par addition oxydante concertée sur la liaison Ta=Ir ; 2) rotation des hydrures conduisant à un changement de position des hydrures nécessaires à l'échange D/H ; 3) élimination réductrice conduisant à la formation de liaisons C-H/C-D. Cette dernière étape est la réaction inverse de la première étape (**Figure 96**).

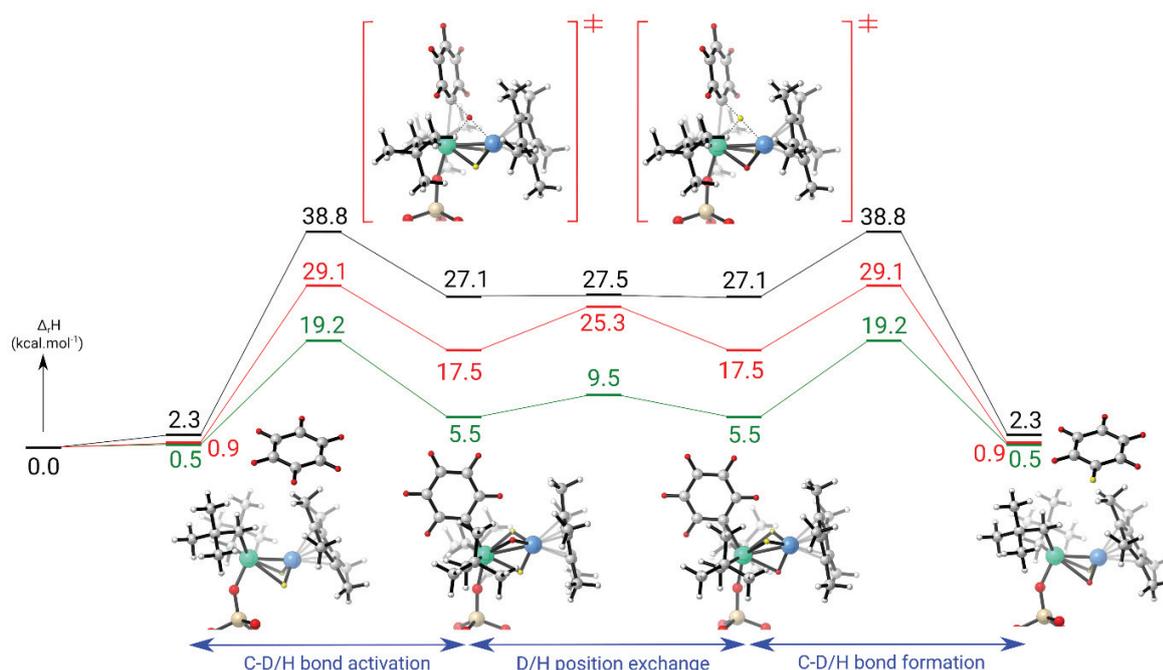


Figure 96 - Profils enthalpiques calculés par DFT pour la réaction d'échange H/D du benzène catalysée par les composés $[\{\text{Ta}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_3\}\{\text{IrH}_2(\text{Cp}^*)\}]$ **1** (noir) ; $[\equiv\text{SiOTa}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_2\{\text{IrH}_2(\text{Cp}^*)\}]$ **19** (rouge) et $[\equiv\text{SiOTaH}(\text{CH}_2^t\text{Bu})\{\text{IrH}_2(\text{Cp}^*)\}]$ **24** (vert).

Pour chaque catalyseur, la première étape implique l'addition concertée de la liaison C-H du benzène sur la liaison Ta=Ir et conduit à la formation d'une nouvelle liaison Ta-C et à un hydruire pontant les deux centres métalliques. Elle est l'étape cinétiquement déterminante. Ces calculs montrent une corrélation entre l'augmentation de l'énergie de cette barrière d'activation : $[\equiv\text{SiOTaH}(\text{CH}_2^t\text{Bu})\{\text{IrH}_2(\text{Cp}^*)\}]$ **24** (19.2 Kcal.mol⁻¹) < $[\equiv\text{SiOTa}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_2\{\text{IrH}_2(\text{Cp}^*)\}]$ **19** (29.1 Kcal.mol⁻¹) < $[\{\text{Ta}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_3\}\{\text{IrH}_2(\text{Cp}^*)\}]$ **1** (38.8 Kcal.mol⁻¹) et la diminution de l'activité catalytique : activité de **Talr-MAT-H3** > activité de **Talr-MAT-A** > activité de $[\{\text{Ta}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_3\}\{\text{IrH}_2(\text{Cp}^*)\}]$ **1**. Les calculs DFT sont donc en accord avec les résultats expérimentaux.

L'état de transition à quatre centres, avec une régiosélectivité inverse, c'est-à-dire au sein duquel l'atome de carbone du cycle aromatique interagit avec l'atome d'iridium et l'atome d'hydrogène pontant les deux centres Ta et Ir a également été calculé, cependant pour chaque complexe ce dernier est environ 10 kcal.mol⁻¹ moins favorable.

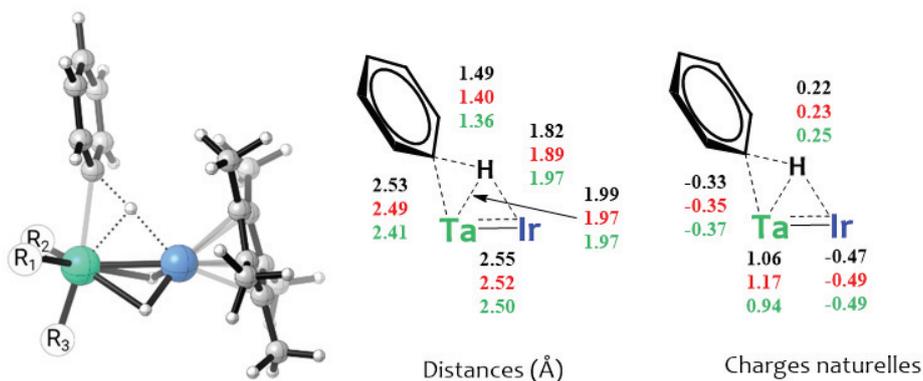


Figure 97 - Représentation 3D de l'état de transition des complexes hétérobimétalliques lors de l'activation C-H d'arènes et les principales distances et charges naturelles correspondantes. $[\{\text{Ta}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_3\}\{\text{IrH}_2(\text{Cp}^*)\}]$ **1 (noir) : $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{CH}_2^t\text{Bu}$; $[\equiv\text{SiOTa}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_2\{\text{IrH}_2(\text{Cp}^*)\}]$ **19** (rouge) : $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_2^t\text{Bu}$ et $\text{R}_3 = \text{O-Si}\equiv_{\text{surface}}$; $[\equiv\text{SiOTaH}(\text{CH}_2^t\text{Bu})\{\text{IrH}_2(\text{Cp}^*)\}]$ **24** vert) : $\text{R}_1 = \text{CH}_2^t\text{Bu}$, $\text{R}_2 = \text{H}$ et $\text{R}_3 = \text{O-Si}\equiv_{\text{surface}}$.**

Afin de mieux comprendre pourquoi l'énergie d'activation de la liaison C-H varie si fortement d'un complexe à un autre, il faut regarder de plus près la nature de l'état de transition associé. Comme montré sur la **Figure 97**, la distribution des charges portées par les centres métalliques au sein des états de transition est très similaire pour chaque complexe. Ceci suggère que la différence d'énergie est principalement liée à des facteurs stériques et non électroniques.

L'analyse des orbitales frontières de l'état de transition correspondant à l'activation C-H par le complexe $[\equiv\text{SiOTaH}(\text{CH}_2^t\text{Bu})\{\text{IrH}_2(\text{Cp}^*)\}]$ **24** montre tout d'abord une orbitale haute occupée (HO) qui correspond à la formation des liaisons Ta-Ph et Ir-H (**Figure 98**). Cette dernière est le résultat de la donation d'électrons d'une orbitale liante métal-métal vers l'orbitale antiliante de la liaison C-H (σ^*). D'autre part l'orbitale HO-5 correspond à la donation de densité électronique de l'orbitale liante σ C-H vers une orbitale d vacante du tantale (**Figure 98**). Ces deux orbitales (HO et HO-5) sont semblables pour les trois systèmes considérés et se situent dans la même gamme d'énergie (-0,19 u.a. et -0,25 u.a., respectivement), de sorte que la différence d'énergie des états de transition est vraisemblablement liée à des effets stériques, et non électroniques.

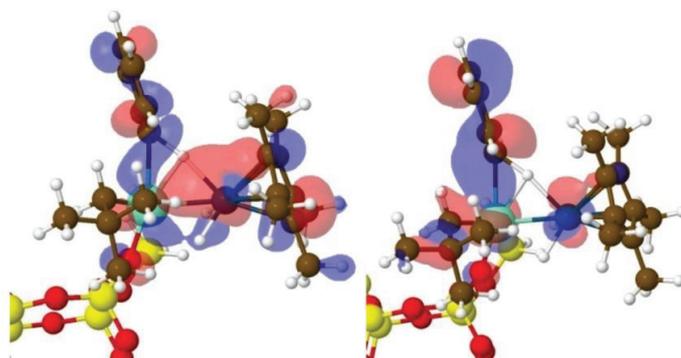


Figure 98 – Orbitales moléculaires HO (gauche) et HO-5 (droite) de l'état de transition d'activation C-H par le complexe $[\equiv\text{SiOTaH}(\text{CH}_2^t\text{Bu})\{\text{IrH}_2(\text{Cp}^*)\}]$ **24.**

L'analyse comparative des distances de liaisons au sein des états de transition est informative (**Figure 97**). En effet, dans le cas du complexe moléculaire $[\{\text{Ta}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_3\}\{\text{IrH}_2(\text{Cp}^*)\}]$ **1**, le centre métallique Ta est fortement encombré par la présence des 3 groupements néopentyle, limitant l'approche du substrat. La longue distance Ta-Ph (2.53 Å) au sein de cet adduit impose une forte activation de la liaison C-H (1.49 Å) pour pouvoir bénéficier d'une interaction stabilisante Ir-H (1.82 Å). Ainsi, en raison de la gêne stérique autour du tantale, une forte activation de la liaison C-H au sein de l'état de transition est nécessaire, ce qui requiert de l'énergie.

Dans le cas du complexe $[\equiv\text{SiOTa}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_2\{\text{IrH}_2(\text{Cp}^*)\}]$ **19**, la substitution d'un ligand néopentyle par le ligand siloxy de la surface induit une diminution de la gêne stérique autour du tantale. La conséquence immédiate est une approche facilitée du substrat conduisant à un adduit présentant une distance Ta-Ph plus courte (2.49 Å) et donc une liaison C-H plus faiblement activée (1.40 Å) en raison de la plus faible implication de Ir (distance Ir-H = 1.89 Å) (**Figure 97**). Enfin, la substitution d'un deuxième ligand néopentyle par un hydrogène dans le complexe $[\equiv\text{SiOTaH}(\text{CH}_2^t\text{Bu})\{\text{IrH}_2(\text{Cp}^*)\}]$ **24** augmente encore l'accessibilité du tantale ce qui se traduit par une distance Ta-Ph plus courte (2.41 Å) tout en permettant à l'atome d'hydrogène de ponter plus uniformément la liaison Ta-Ir (distances égales des liaisons Ta-H et Ir-H de 1,97 Å, voir (**Figure 97**) -à noter que Ta et Ir ont des rayons métalliques différents de 1,343 Å et 1,260 Å respectivement)

En bref, l'addition oxydante hétérobimétallique de la liaison C-H est plus favorable lorsque l'atome de tantale est accessible, tandis que le centre iridium est crucial pour assurer une assistance nucléophile, et ce phénomène est principalement régi par l'encombrement stérique. Ces études soulignent donc l'intérêt de la chimie organométallique de surface qui permet l'accès à des complexes insaturés très réactifs et non accessibles en solution.

Il est à noter que ce mécanisme rappelle l'activation des liaisons C-H par addition 1,2 sur des liaisons métal-ligand multiples décrites dans le cas de complexes imidures et alkyldènes/alkyldynes insaturés des métaux des groupes 4 et 5.^{397,400,409,401-408}

En suivant la coordonnée de réaction, on obtient la formation du produit d'activation C-H où trois hydrures pontent la liaison Ta-Ir. Cette conformation est légèrement favorisée (de 2.0 à 3.6 Kcal.mol⁻¹ selon le complexe considéré) par rapport aux structures inclinées avec deux hydrures pontants et un hydrure d'iridium terminal (**Figure 99**).

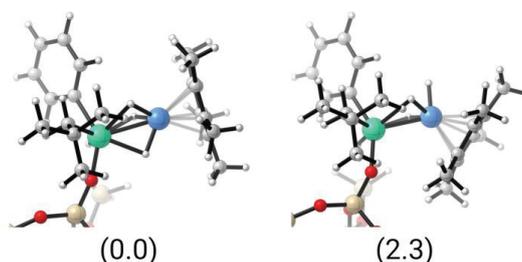


Figure 99 - Structures optimisées par DFT des produits issus de l'addition oxydante C-H sur le complexe $[\equiv\text{SiOTaH}(\text{CH}_2^t\text{Bu})\{\text{IrH}_2(\text{Cp}^*)\}]$ 24. Les énergies correspondantes sont indiquées en kcal.mol⁻¹

Comme observé sur **Figure 96**, la formation des produits d'activation C-H est endothermique (de 27.1, 17.5 et 5.5 kcal/mol respectivement pour les complexes **1**, **19** et **24**) de sorte que l'addition C-H est réversible. Il est intéressant de noter que la stabilité de ce produit suit la même tendance que la barrière d'addition oxydante : plus la barrière est basse, plus le produit d'addition est stable. Même si le produit d'addition est assez instable, les calculs montrent que la rotation des hydrogènes pontants se produit facilement, avec des barrières inférieures à l'élimination C-H réductrice (0.4 contre 11.7 kcal/mol pour le complexe **1**, 7.8 contre 11.6 kcal/mol pour le complexe **19** et 4.0 contre 13.7 kcal/mol pour le complexe **24**).

Deux principaux facteurs gouvernent ce mécanisme : le premier paramètre clé est la hauteur des barrières d'activation C-H (discutée ci-dessus) et le deuxième paramètre clé est la compétition entre l'élimination réductrice et la rotation des hydrures pontants. En effet, la réaction d'échange H/D n'est possible que si cette rotation se produit. Pour le complexe $[\equiv\text{SiOTa}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_2\{\text{IrH}_2(\text{Cp}^*)\}]$ **19**, il y a une légère préférence pour la rotation des hydrures (7.8 kcal.mol) par rapport à l'élimination réductrice du benzène (11.6 kcal.mol), mais cependant la compétition cinétique entre les deux réactions est élevée. Pour le complexe $[\equiv\text{SiOTaH}(\text{CH}_2^t\text{Bu})\{\text{IrH}_2(\text{Cp}^*)\}]$ **24**, la barrière d'élimination réductrice est de 13.7 kcal/mol alors que la barrière rotation des hydrures n'est que de 3.0 kcal/mol, de sorte que l'échange H/D est favorisé, ce qui augmente encore le TOF.

Tableau 6 - Comparaison des enthalpies et enthalpies libres avec ou sans effets de dispersion.

	$\Delta H^\ddagger (\Delta G^\ddagger) - \text{kcal.mol}^{-1}$		$\Delta_r H (\Delta_r G) - \text{kcal.mol}^{-1}$	
	Sans dispersion	Avec dispersion	Sans dispersion	Avec dispersion
$\{\text{Ta}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_3\}\{\text{IrH}_2(\text{Cp}^*)\}$ 1	38.8 (53.8)	27.3 (43.1)	27.1 (40.9)	15.5 (28.6)
$[\equiv\text{SiOTa}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_2\{\text{IrH}_2(\text{Cp}^*)\}]$ 19	29.1 (46.6)	14.4 (26.2)	17.5 (35.4)	10.1 (18.9)
$[\equiv\text{SiOTaH}(\text{CH}_2^t\text{Bu})\{\text{IrH}_2(\text{Cp}^*)\}]$ 24	19.2 (34.6)	13.1 (30.8)	5.5 (18.9)	0.7 (19.5)

Il est important de souligner que l'inclusion des effets de dispersion et de solvants ne modifie pas les conclusions susmentionnées.⁴¹⁰⁻⁴¹² En effet, ces effets conduisent à une stabilisation des produits de l'addition oxydante de l'ordre de 5 à 12 kcal.mol⁻¹, et à une diminution des différentes barrières d'activation de 6 à 15 kcal.mol⁻¹ (**Tableau 6**). Si on regarde uniquement les énergies des barrières d'activation C-H déterminées en prenant en compte les effets dispersifs dans les calculs, l'activité du complexe $\{\text{Ta}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_3\}\{\text{IrH}_2(\text{Cp}^*)\}$ **1** demeure la plus faible que celle des complexes $[\equiv\text{SiOTa}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_2\{\text{IrH}_2(\text{Cp}^*)\}]$ **19** et

$[\equiv\text{SiOTaH}(\text{CH}_2^t\text{Bu})\{\text{IrH}_2(\text{Cp}^*)\}]$ **24** qui devrait être similaire. Cependant, une activité plus faible est attendue pour le complexe $[\equiv\text{SiOTa}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_2\{\text{IrH}_2(\text{Cp}^*)\}]$ **19** par rapport au complexe $[\equiv\text{SiOTaH}(\text{CH}_2^t\text{Bu})\{\text{IrH}_2(\text{Cp}^*)\}]$ **24** en raison de la faible barrière énergétique pour la réaction inverse d'élimination du benzène (4.3 kcal.mol⁻¹ pour **19** et 12.4 Kcal.mol⁻¹ pour **24**), ce qui réduit l'efficacité de la rotation des hydrures pour **19** et donc la réaction d'échange H/D globale. Ces calculs sont donc en parfaite adéquation avec les activités catalytiques expérimentales : **1** < **TaIr-MAT-A** < **TaIr-MAT-H3**.

Bien que les complexes issus de l'activation C-H du benzène n'aient pu être isolés puisque le processus est thermodynamiquement défavorable et réversible, la formation du complexe d'addition O-H $[\{\text{Ta}(\text{2,6-(CH}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{O})_4\}\{\text{IrH}_3(\text{Cp}^*)\}]$ **13**, décrite dans le chapitre III paragraphe III.3.2, étaye la faisabilité de l'addition oxydante H-X (X = O, C) sur la liaison Ta=Ir. En effet, les calculs DFT suggèrent que l'addition O-H du phénol sur la liaison Ta=Ir est mécaniquement liée à l'addition C-H décrite ci-dessus.

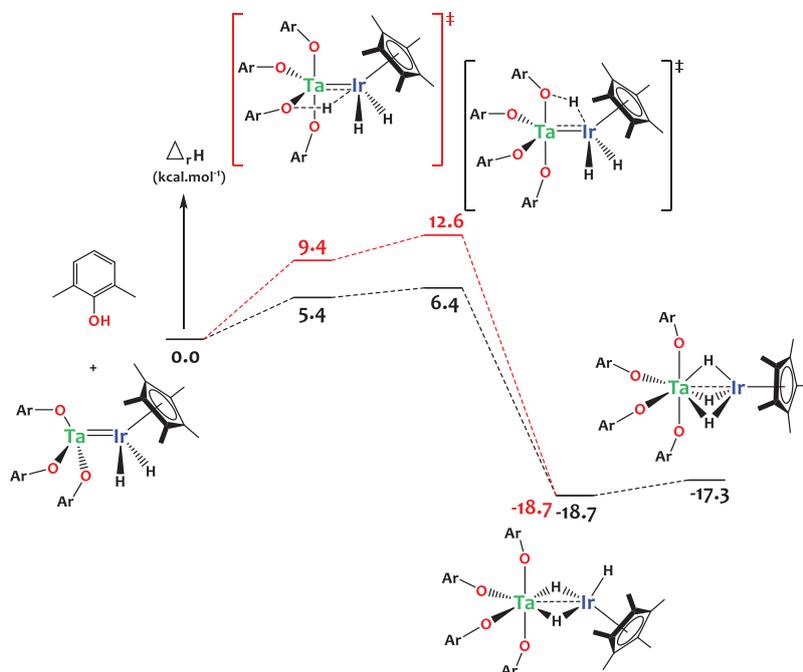


Figure 100 – Profils enthalpiques calculés par DFT pour la réaction d'addition oxydante d'une liaison O-H sur la liaison Ta=Ir (OAr = 2,6-(Me)₂-C₆H₃O).

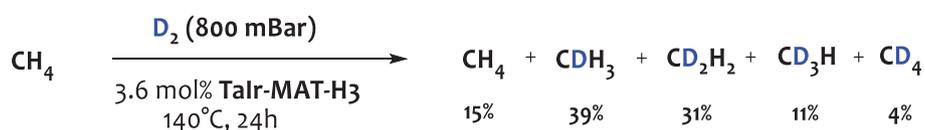
Comme constaté sur la **Figure 100**, cette réaction est accessible cinétiquement avec une faible barrière d'activation (entre 6,4 et 12,6 kcal/mol selon le site de coordination du substrat ArOH). Dans l'état de transition, l'hydrogène transféré pontait la liaison Ta-Ir (distance Ta-H de 2,18 Å et Ir-H de 1,93 Å) de sorte que l'addition oxydante se produit de manière concertée. La formation du complexe $[\{\text{Ta}(\text{2,6}-(\text{CH}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{O})_4\}\{\text{IrH}_3(\text{Cp}^*)\}]$ **13** est exothermique (18.7 kcal.mol⁻¹) ce qui permet d'isoler ce produit.

Ces études mécanistiques par DFT soutiennent donc la faisabilité d'un processus d'addition concertée X-H (X = C, O) sur la double liaison Ta=Ir. L'analyse des états de transition montre le rôle déterminant du noyau bimétallique pour réaliser cette activation originale. Cette étude confirme également l'impact important des effets stériques sur la réactivité de ces systèmes hétérobimétalliques, et l'ordre d'activité observée expérimentalement (**1** < **Talr-MAT-A (19)** < **Talr-MAT-H3 (24)**) est reproduit par calcul.

V.5 Activation du méthane

Il nous est apparu concevable que des liaisons C-H, plus robustes, puissent être activées à plus haute température par le catalyseur **Talr-MAT-H3** selon un mécanisme d'addition 1,2 sur la liaison Ta=Ir similaire à celui décrit dans le cas des arènes. Afin d'explorer cette hypothèse, nous nous sommes intéressés à la réaction d'échange H/D avec le méthane sachant que la valorisation du méthane est un défi scientifique et industriel majeur. Les polyhydrures de tantale supportés sur silice, très électrophiles, sont connus pour catalyser la réaction d'échange isotopique entre CD₄ et CH₄ à 150°C, avec un TON de 200 en 6 heures.³⁹⁴

Schéma 85 – Réaction d'échange isotopique H/D entre D₂ et CH₄ catalysée par Talr-MAT-H3



Lorsque le catalyseur **Talr-MAT-H3** est exposé à un mélange de CH₄ (pression partielle de 50 mBar, 3.6 mol%) et D₂ (pression partielle de 750 mBar) à 140°C pendant 24 heures, on observe la production d'isotopomères du méthane, avec la distribution suivante : CH₄ (16%) ; CH₃D (36%),

[Chapitre V]

CH₂D₂ (32%), CHD₃ (12%) et CD₄ (4%) (**Schéma 85**). Cette distribution isotopique a été déterminée par spectrométrie de masse en étudiant les contributions de chaque isotopomère, selon les modèles de fragmentation donnés par Dibeler et Mohler.⁴¹³ Dans le but de consolider les résultats de Dibeler et Mohler, basés sur des spectres de fragmentation fournis par un autre spectromètre, nous nous sommes intéressés à l'élucidation de cette distribution isotopique par une méthode complémentaire développée par Schoofs et son équipe.⁴¹⁴

Équation 2 - Détermination des rapports isotopiques issus de la deutération du méthane par la méthode de Schoofs. [1] : Paramètres issus du spectre expérimental de la référence CH₄. F1 = perte de 1 proton, F2 = perte de 2 protons. [2]-[6] : Équations basées sur l'intensité des raies du spectre expérimental et des probabilités de fragmentation.

$$[1]: F1 = \left[\frac{\frac{m}{z} = 15}{\frac{m}{z} = 16} \right]; F2 = \left[\frac{\frac{m}{z} = 14}{\frac{m}{z} = 16} \right]$$

$$[2]: [CD_4] = \left[\frac{m}{z} = 20 \right]$$

$$[3]: [CD_3H] = \left[\frac{m}{z} = 19 \right]$$

$$[4]: [CD_2H_2] = \left[\frac{m}{z} = 18 \right] - F1 * [CD_4] - \frac{1}{4} * F1 * [CD_3H]$$

$$[5]: [CDH_3] = \left[\frac{m}{z} = 17 \right] - \frac{3}{4} * F1 * [CD_3H] - \frac{1}{2} * F1 * [CD_2H_2]$$

$$[6]: [CH_4] = \left[\frac{m}{z} = 16 \right] - F2 * [CD_4] - \frac{1}{2} * F2 * [CD_3H] - \frac{1}{6} * F2 * [CD_2H_2] - \frac{1}{2} * F1 * [CD_2H_2] - \frac{3}{4} * F1 * [CDH_3]$$

Cette méthode prend pour hypothèse que tous les isotopomères conduisent au même degré de fragmentation. Ainsi les équations décrites ci-dessus (**Équation 2**) sont basées sur deux paramètres (F1 et F2), issus du spectre de référence de méthane, établi dans les mêmes conditions d'acquisition que le mélange réactionnel. La même méthodologie est appliquée au fragment $m/z = 15$ expérimentalement déterminé avec notre spectromètre, et seulement 2% d'écart entre la valeur calculée et la valeur théorique est observée, validant cette méthodologie de calcul. L'application des équations de Schoofs donne une distribution isotopique (CH₄ (15%) ; CH₃D (39%), CH₂D₂ (31%), CHD₃ (11%) et CD₄ (4%)) similaire à celle déterminée précédemment par la méthode de Dibeler et Mohler, confirmant la validité de ces deux méthodes.

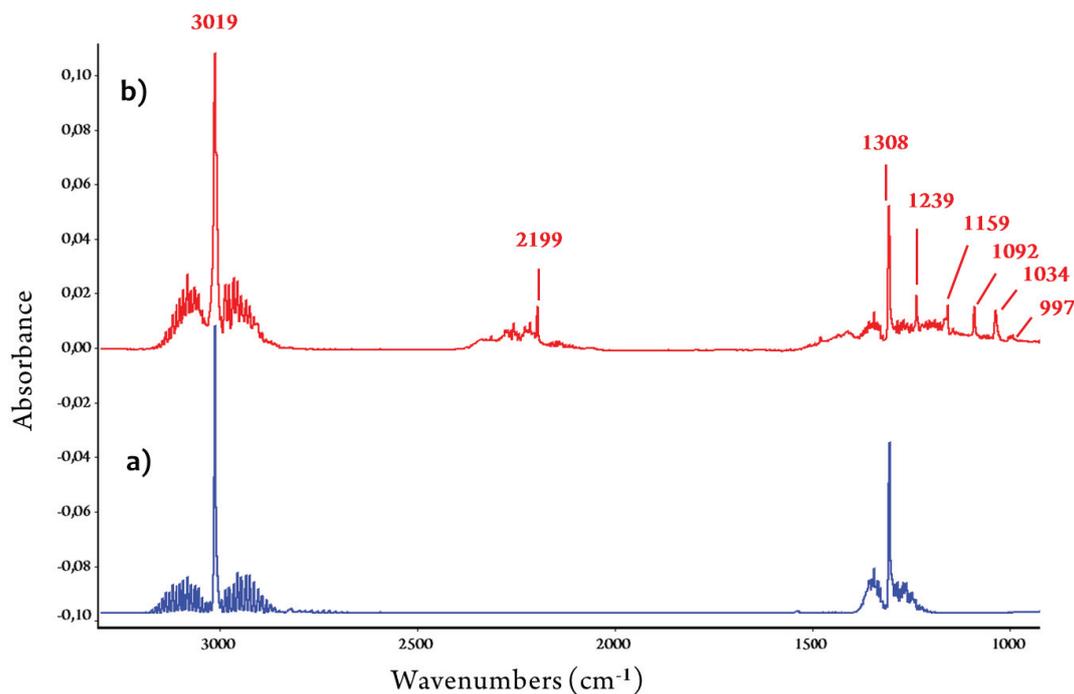


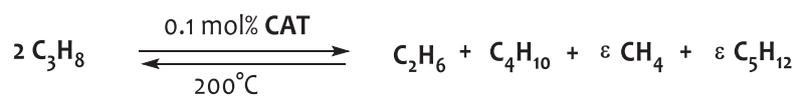
Figure 101 - Spectres infrarouge de la phase gaz de la réaction de deutération du méthane : a) avant catalyse ; b) après catalyse.

En plus de l'analyse par spectrométrie de masse qui permet la quantification des produits de deutération du méthane, l'étude par spectroscopie infrarouge de la phase gaz permet d'obtenir des informations qualitatives intéressantes. Cela permet notamment de suivre facilement la formation des isotopomères au cours de la réaction grâce aux vibrations de déformation de CDH_3 (1159 cm^{-1}), CDH_2 (1092 cm^{-1}), CD_2H_2 (1034 cm^{-1}) et CD_4 (997 cm^{-1}) (**Figure 101**).³⁹⁴ Les vibrations dans la région $2100\text{-}2300\text{ cm}^{-1}$ sont attribuées aux bandes d'élongations des liaisons C-D. Ainsi, la réaction d'échange H/D entre CH_4 et D_2 , réalisée à 140°C pendant 24 heures en présence du catalyseur **Talr-MAT-H3** (3,6 mol%) conduit à la conversion de 85% du CH_4 introduit initialement dans le réacteur, et à une substitution de 38% des atomes d'hydrogène. Ces travaux démontrent que ce matériau hétérobimétallique est capable d'activer des liaisons C-H d'alcane à une température relativement modérée pour ce type de réaction ($350\text{-}500^\circ\text{C}$ pour du $\text{Pd@Al}_2\text{O}_3$).⁴¹⁵ Une étude plus approfondie de cette réaction reste cependant nécessaire.

V.6 Métathèse du propane

Comme expliqué dans le chapitre introductif de ce manuscrit de thèse, les complexes de tantale supportés sur silice sont capables de catalyser la réaction de métathèse d'alcane linéaires ou ramifiés. Nous nous sommes donc intéressés au potentiel des catalyseurs hétérobimétalliques développés au cours de ce travail de doctorat pour la réaction de métathèse du propane. La réaction est réalisée dans un réacteur fermé à 200°C avec une charge catalytique de 0.1 mol% et une pression de 700 mBar de propane (**Schéma 86**). Le suivi au cours du temps de la réaction est effectué par chromatographie en phase gazeuse (CPG). Il est important de souligner que contrairement à l'espèce monométallique $[(\equiv\text{SiO})_2\text{TaH}_x]$ qui est active dès 150°C, les édifices polymétalliques de ce travail de thèse sont peu actifs en métathèse du propane à cette température.

Schéma 86 - Réaction de métathèse du propane



L'analyse des données, représentées sur la **Figure 102**, montre la conservation de l'ordre de réactivité déjà observé au cours de nos études sur la réaction d'échange isotopique H/D : l'activité des matériaux catalytiques peut être classée ainsi **Talr-MAT-B** > **Talr-MAT-A** > **Talr2-MAT-A** avec des TON (TOF) après 40 heures de réaction de 118 (8.3 h⁻¹), 50 (3.2 h⁻¹), 22 (0.6 h⁻¹) respectivement. Le composé **Hflr-MAT-A** a également été testé dans cette réaction mais présente une activité négligeable au bout de 48 heures avec un TON de 2. Les catalyseurs **Talr-MAT-A**, **Talr-MAT-H3** et l'hydrure de tantale $[(\equiv\text{SiO})_2\text{TaH}_x]$ possèdent une activité catalytique similaire avec un TON d'environ 60 après 100 heures de réaction. Cette observation tend à suggérer que la catalyse de métathèse du propane résulte essentiellement de processus moléculaires localisés au niveau du tantale, sans participation majeure de l'iridium, contrairement à la réaction d'échange H/D. Ceci est en accord avec le mécanisme classiquement accepté pour cette réaction, qui met en jeu une étape de métathèse d'alcène catalysée par un alkylidène de tantale.

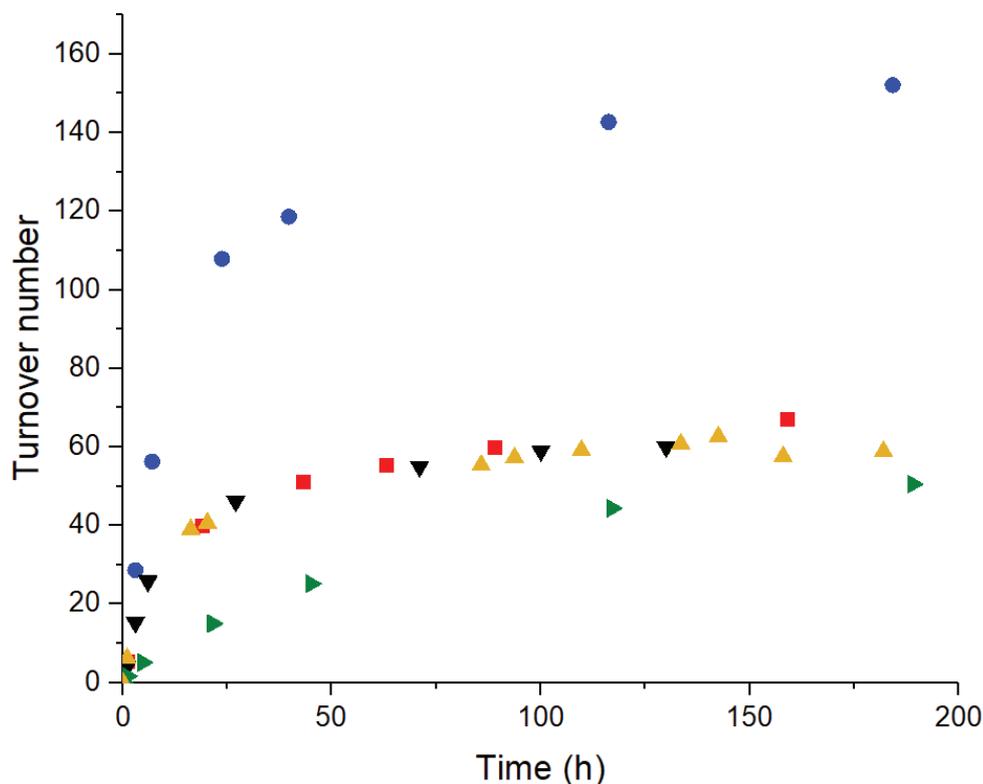


Figure 102 - Métathèse du propane à 200°C dans un réacteur fermé (700 mBar, 0.2 mol% Ta).
 TaIr-MAT-A (■); TaIr-MAT-B (●); TaIr-MAT-H3 (▲); TaIr2-MAT-A (▴); [(≡SiO)₂TaH_x] (▼).

L'analyse de la phase gaz montre initialement la formation de néopentane. Ceci indique qu'un processus de métathèse de liaison sigma localisée au niveau du tantale génère un groupe Ta-propyle et génère du néopentane. Cette première étape est typique des catalyseurs de type Ta-alkyle décrits par Basset et son équipe.⁴¹⁶ Pour les 5 catalyseurs étudiés, **TaIr-MAT-A**, **TaIr-MAT-B**, **TaIr2-MAT-A**, **TaIr-MAT-H3** et **[(≡SiO)₂TaH_x]**, la sélectivité de la réaction est semblable avec une distribution de produits composée majoritairement d'éthane (50-60 %) et de butanes (30-40 %) ainsi qu'une faible proportion de méthane (3-6%) et de dérivés du pentane (1-3%) (**Figure 103**). Cette distribution de produits est similaire à celle des catalyseurs monométalliques de Ta et W supportés sur silice, laissant supposer un mécanisme réactionnel identique.^{127,192,203,324,416}

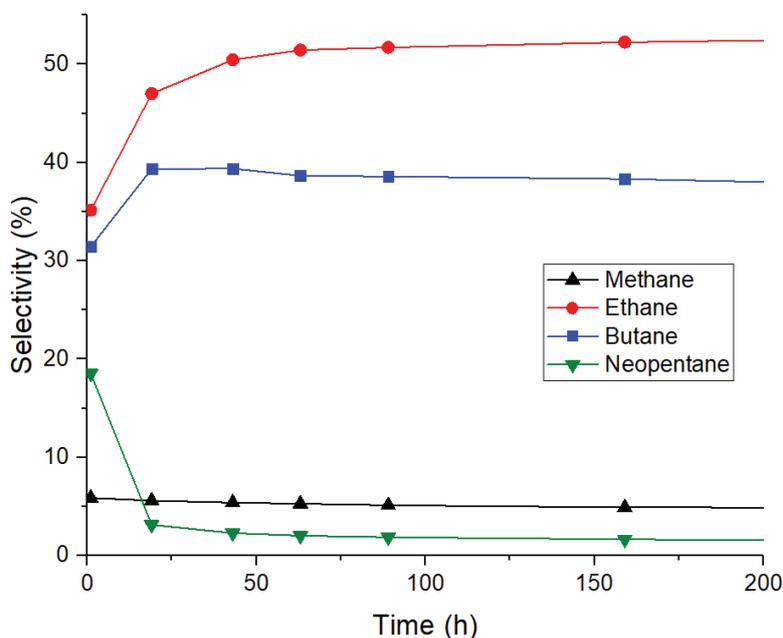


Figure 103 - Sélectivité de la réaction de métathèse du propane catalysé par TaIr-MAT-A à 200°C.

Le seul catalyseur présentant une activité sensiblement supérieure à celle de tous les autres est **TaIr-MAT-B**. Cette forte activité ne peut pas être expliquée de façon simple par la présence de l'espèce de surface $[\{=\text{SiOTa}(\text{CH}_2^t\text{Bu})\}\{\text{Ir}_2\text{H}_5(\text{Cp}^*)_2\}]$, **23**, ni par celle du complexe monométallique de tantale $[\text{SiOTa}(\text{CH}^t\text{Bu})(\text{CH}_2^t\text{Bu})_2]$, **21** (légèrement moins actif que l'hydrure correspondant $[(\text{SiO})_2\text{TaH}_x]$). En effet, les matériaux contenant uniquement ces espèces sont moins actifs que **TaIr-MAT-B**. Cette augmentation d'activité n'est pas non plus liée à la formation de nanoparticules métalliques à 200°C puisque des analyses en microscopie électronique en transmission et EDX, réalisées avant et après catalyse, excluent la formation de particules (**Figure 104**).

La forte différence d'activité entre les matériaux **TaIr-MAT-A** et **TaIr-MAT-B** pourrait être liée à un effet synergique entre les différents sites surfaciques présents à la surface de **TaIr-MAT-B**. En effet, comme décrit dans le chapitre I, le mécanisme de la réaction de métathèse d'alcane implique 3 principales réactions : 1) Déshydrogénation de l'alcane pour générer un alcène 2) Métathèse des alcènes 3) Hydrogénation des alcènes. Ainsi, si une des espèces surfaciques de **TaIr-MAT-B** est plus active dans la réaction de déshydrogénation/hydrogénation et une autre

[Chapitre V]

dans la métathèse d'alcènes alors il est possible d'avoir un effet synergique entre ces sites conduisant à cette augmentation de l'activité catalytique.

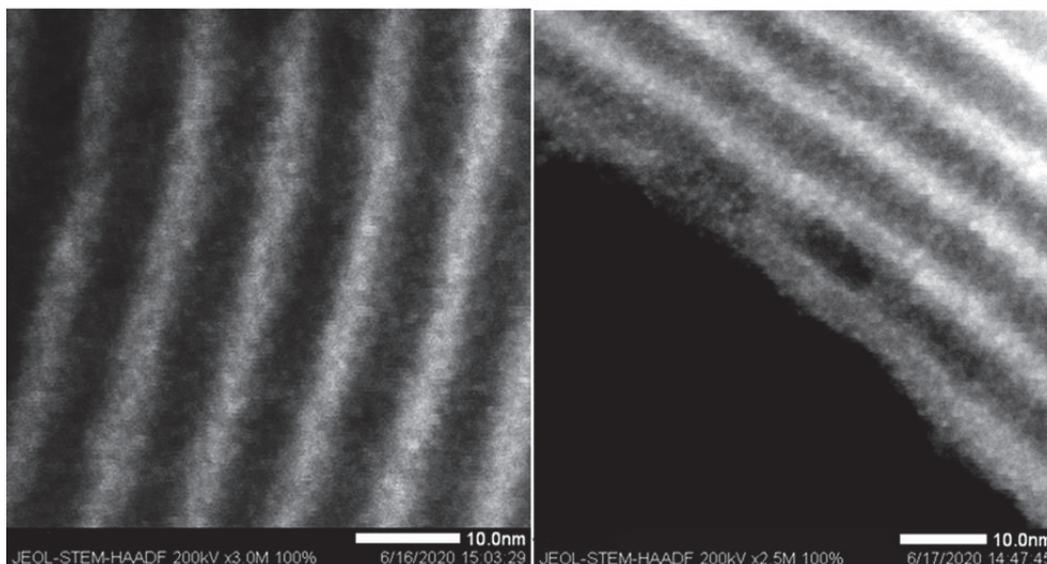


Figure 104 - Images obtenues par microscopie électronique en transmission de TaIr-MAT-B avant (gauche) et après (droite) catalyse de métathèse du propane à 200°C. Aucune particule d'iridium n'a été observée.

Ce type d'effet a d'ailleurs été proposé par Basset et son équipe lors de l'étude de systèmes Zr/W et Ti/W supportés sur silice et actifs en métathèse d'alcènes.^{192,193} Il est bien évidemment possible qu'une espèce minoritaire hyperactive, non détectée malgré la caractérisation avancée que nous avons réalisée de ce matériau, soit responsable de cette réactivité. Quoi qu'il en soit, ce résultat montre qu'un matériau « mal défini », présentant une distribution de sites actifs à sa surface, peut, par des phénomènes complexes à appréhender, présenter un intérêt en catalyse.

V.7 Conclusions et remarques

Ces études ont montré d'une part l'intérêt des systèmes hétérobimétalliques tantale-iridium en catalyse d'échange H/D (les performances atteintes étant systématiquement supérieures à celles observées pour des systèmes monométalliques semblables) et d'autre part l'intérêt de l'immobilisation de ces espèces à la surface d'un matériau pour générer des sites actifs très réactifs par hydrogénolyse, sans équivalent en phase homogène. Cela a permis de développer un catalyseur hétérogène robuste et extrêmement actif, **Talr-MAT-H3**, pour la réaction d'échange isotopique H/D entre divers arènes et D₂ dans des conditions douces (25°C, faible pression, pas d'additifs) et avec des charges catalytiques raisonnables (0.01 à 6 mol%). Ces performances concurrencent celles des meilleurs systèmes catalytiques connus pour cette réaction.

Des calculs, réalisés par DFT, suggèrent un mécanisme original qui fait intervenir les deux métaux pour cliver la liaison C-H de façon concertée sur la liaison intermétallique. L'étude DFT indique également que ce processus est fortement dépendant de l'encombrement stérique autour du tantale et l'ordre d'activité observée expérimentalement (**1** < **Talr-MAT-A** < **Talr-MAT-H3**) est reproduit par calcul. Ces études soulignent donc l'intérêt de la chimie organométallique de surface qui permet l'accès à des complexes insaturés très réactifs et non accessibles en solution. Des résultats préliminaires ont permis de démontrer qu'à plus haute température le catalyseur **Talr-MAT-H3** était capable d'activer les liaisons C-H du méthane, ce qui ouvre de nouvelles perspectives intéressantes pour la valorisation de ce substrat à haut intérêt fondamental et industriel.

Dans le cas de la réaction de métathèse du propane, la présence du cœur Ta=Ir ne semble que très peu influencer la réaction par rapport aux systèmes monométalliques à base de Ta. Cela suggère que la réactivité est essentiellement localisée sur le tantale, sans rôle direct de l'iridium. De façon intéressante, le matériau **Talr-MAT-B** qui présente divers sites surfaciques, est significativement plus actif en métathèse du propane que les autres systèmes catalytiques. Ceci pourrait être dû à des phénomènes synergiques entre sites, conduisant à une activité accrue. La présence d'une espèce minoritaire hyperactive, qui n'a pas pu être identifiée, pourrait également expliquer ce phénomène.

[Chapitre V]

Ces travaux ont permis de démontrer l'intérêt des édifices polymétalliques en catalyse. L'étude approfondie et l'amélioration de ces systèmes et réactions devront faire l'objet d'un travail futur.

[Chapitre V]

V.8 Partie expérimentale

General considerations

Unless otherwise noted, all reactions and characterization were performed under inert atmosphere either using high-vacuum lines (10^{-5} mBar) Schlenk line techniques or in an MBraun glovebox under an atmosphere of purified argon (<1 ppm O_2/H_2O). Glassware and cannulae were stored in an oven at ~ 100 °C for at least 12 h prior to use. Toluene and *n*-pentane were purified by passage through a column of activated alumina, dried over Na/benzophenone, vacuum-transferred to a storage flask and freeze-pump-thaw degassed prior to use. Hexamethyldisiloxane (HMDSO) was refluxed and distilled from CaH_2 , freeze-pump-thaw degassed and stored over 4Å molecular sieves prior to use. C_6D_6 was dried over Na/benzophenone vacuum-transferred to a storage flask and freeze-pump-thaw degassed prior to use. Fluorobenzene was freeze-pump-thaw degassed and stored over molecular sieves (4Å) prior to use. D_2 and Propane were dried and deoxygenated over freshly regenerated R311G BASF catalyst/molecular sieves (4Å) prior to use. All other reagents were acquired from commercial sources and freeze-pump-thaw degassed used as received.

NMR spectroscopy. Solution NMR spectra were recorded on Bruker AV-300, AVQ-400 and AV-500 spectrometers. Chemical shifts were measured relative to residual solvent peaks, which were assigned relative to an external TMS standard set at 0.00 ppm.

TEM and STEM-HAADF were used to understand the structural and morphological characteristics of the catalysts by using a MET JEOL 2100F (FEG) microscope at the “Centre Technologiques des Micro-structures”, CTμ Villeurbanne, France; equipped with an Oxford Instruments Energy-Dispersive Spectroscopy (EDS) SDD detector.

Elemental analyses were performed under inert atmosphere either at the School of Human Sciences, Science Center, London Metropolitan University or at Mikroanalytisches Labor Pascher, Germany.

Computational details

All DFT calculations were carried out with the Gaussian 09 suite of programs at the Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-objets, Toulouse in France. Geometries were fully optimized in gas phase without symmetry constraints, employing the B3PW91 functional.^{417,418} The nature of the extrema was verified by analytical frequency calculations. The calculation of electronic energies and enthalpies of the extrema of the potential energy surface (minima and transition states) were performed at the same level of theory as the geometry optimizations. IRC calculations were performed to confirm the connections of the optimized transition states. Iridium and Tantalum atoms were treated with a small-core effective core potential (60 MWB), associated with its adapted basis set²⁹² augmented with a polarization function ($\zeta_f = 0.938$ and 0.790 respectively for Ir and Ta). Si atoms were treated with a Stuttgart effective core potential⁴¹⁹ augmented with a polarization function ($\zeta_d = 0.284$).⁴²⁰ For the other elements (H, C and O), Pople's double- ζ basis set 6-31G(d,p) was used.^{421–424} The electronic charges (at the DFT level) were computed using the natural population analysis (NPA) technique.⁴²⁵ Some reactant intermediates and transition states were additionally optimized including solvent effect and dispersion corrections (Table S2). More precisely, dispersion corrections were treated with the D3 version of Grimme's dispersion with Becke-Johnson damping.⁴²⁶ Solvent effect was evaluated by using SMD solvation model.²⁹³ Benzene was used as solvent.

Hydrogen-deuterium catalytic exchange reaction using C_6H_5F as substrate and C_6D_6 as deuterium source.

General procedure: In a typical experiment, a J. Young NMR tube was charged with **catalyst** (X mol% Ta) and a stock solution composed of fluorobenzene (0.077 mmol), hexamethyldisiloxane (0.02 mmol), as internal standard, and C_6D_6 (0.58 mL). The reaction was then heated at the desired temperature inside a NMR spectrometer, or in an oil bath, and periodically monitored by 1H NMR and ^{19}F NMR spectroscopy.

Split test

Catalyst (6 mol% Ta) was charged in a J. Young NMR tube and suspended in a stock solution of fluorobenzene (0.077 mmol) and hexamethyldisiloxane (0.02 mmol) as internal standard in

[Chapitre V]

C₆D₆ (0.58 mL). The solution was heated in a 70 ± 2°C silicone oil bath and periodically monitored by ¹H NMR and ¹⁹F NMR spectroscopy. After 30% conversion the NMR tube was transferred to the Ar atmosphere glovebox. The supported catalyst was removed by filtration through a dry glass microfiber filter and the filtrate was transferred into another J. Young NMR tube which was again heated in a 70 ± 2°C silicone oil bath and periodically monitored by ¹H NMR and ¹⁹F NMR spectroscopy. Liquid filtrate was analyzed by ICP and spent solid catalyst by TEM / EDX.

- **TaIr-MAT-H3** (9.8 mg, 0.005 mmol Ta); C₆H₅F (8.2 mg, 0.085 mmol); HMDSO (6.4 mg, 0.039 mmol) : No further conversion (30%) of fluorobenzene was observed after 48 hours. Analysis of the spent solid catalyst by TEM showed good integrity of the material structure with the absence of metal nanoparticles and a homogeneous distribution of Ta and Ir in equimolar ratio as seen by EDX. ICP-MS : <0.001 wt% Ir, <0.02 wt% Ta

- **TaIr-MAT-B** (10.5 mg, 0.0056 mmol Ta); C₆H₅F (9.0 mg, 0.094 mmol); HMDSO (6.4 mg, 0.039 mmol): No further conversion (30%) of fluorobenzene was observed after 48 hours. Analysis of the spent solid catalyst by TEM showed good integrity of the material structure with the absence of metal nanoparticles. ICP-MS : <0.001 wt% Ir, <0.001 wt% Ta

Catalyst reuse

TaIr-MAT-B (10.5 mg, 0.0056 mmol Ta) was charged in a J. Young NMR tube and suspended in a stock solution of fluorobenzene (9.0 mg, 0.094 mmol) and hexamethyldisiloxane (5.5 mg, 0.034 mmol) as internal standard in C₆D₆ (0.57 mL). The NMR tube was sealed under argon and the solution was heated in a 70 ± 2°C silicone oil bath and periodically monitored by ¹H NMR and ¹⁹F NMR spectroscopy. After 24 hours reaction (96.0% conversion) the NMR tube was transferred to the Ar atmosphere glovebox. Fluorobenzene (9.0 mg, 0.094 mmol) was added to the NMR tube which was again heated in a 70 ± 2°C silicone oil bath. After 24 hours reaction, 92.4% conversion was reached. Initial TOFs were identical for run#1 and run#2 (1.59 h⁻¹ and 1.56 h⁻¹ respectively) showing good reuse of the catalyst without deactivation.

Arenes hydrogen-deuterium catalytic exchange reaction using D₂ as deuterium source

[Chapitre V]

In a typical experiment, compound **TaIr-MAT-H3** was charged in a 25 mL J. Young sealed glass vessel equipped with a magnetic stir bar and suspended in a stock solution of substrate in *n*-pentane (0.30 mL). The vessel was transferred outside of the Ar atmosphere glovebox and connected to a high-vacuum line. The suspension was frozen in liquid nitrogen and the Ar atmosphere was removed under dynamic vacuum. 800 mBar of D₂ were then introduced to the vessel and the solution was then thawed and stirred at 25°C for 24 hours. After the desired time reaction, the glass vessel was opened to air. The catalyst was removed by filtration through a glass microfiber filter. The filtrate was analyzed using quantitative ¹H NMR, ²H NMR and ¹⁹F NMR spectroscopy in CD₂Cl₂ (0.3 mL).

CH₄ hydrogen-deuterium catalytic exchange reaction using D₂ as deuterium source

TaIr-MAT-H3 (50mg, 0.029 mmol) was charged in a 400 mL batch reactor under argon. After evacuation of the gas phase, CH₄ (50 mBar, 0.81 mmol) and D₂ (750 mBar, excess) were introduced and the batch reactor was heated at 140°C. The gas phase was sampled periodically (under argon) and analysed by FT-IR to monitor the evolution of the reaction. After 24 hours, volatiles were condensed in a 100 mL schlenk flask, sampled under Ar, and analyzed by GC-MS.

Propane metathesis catalysis

In a typical experiment, **TaIr-MAT-B** (52 mg, 0.027 mmol of Ta) was charged in a 500 mL batch reactor under argon. After evacuation of the gas phase, propane (730 mBar, 530 eq.) was introduced and the batch reactor was heated at 200°C. The gas phase was sampled periodically and analysed by GC to monitor the evolution of the reaction *via* the analysis of products quantity and distribution. The turnover number (TON) is calculated as follows: $TON = n_C / (3n_{Ta})$ where n_C is the total number of moles of carbon atoms arising from all the reaction products (methane, ethane, butanes and pentanes) and n_{Ta} is the number of moles of Ta introduced in the experiment.

Chapitre VI

Conclusion générale et perspectives

VI. Conclusion générale et perspectives

L'objectif général de ce projet de recherche a été le développement de nouvelles méthodologies pour préparer des édifices polymétalliques associant des métaux dits « tardifs » et des métaux dits « précoces », supportés sur un matériau silicique. L'hypothèse sous-jacente était de tirer parti (1) des effets de coopération métal-métal et (2) des avantages de l'isolement de site grâce à l'immobilisation sur le support solide, en combinaison, pour obtenir des sites actifs sans précédent et hautement réactifs, conduisant idéalement à de nouvelles voies d'activation de liaisons/transformations catalytiques. Ce projet de thèse a ainsi eu pour but de répondre à cette problématique et d'apporter les premiers jalons à un domaine encore peu exploré.

Pour ce faire, nous avons tout d'abord étudié la synthèse de complexes hétérobimétalliques moléculaires, en mettant à profit la réaction d'élimination d'alcane entre un alkyle métallique nucléophile et un hydrure métallique tardif, jouant le rôle d'acide de Brønsted. Nous avons montré que cette approche permet l'accès à des complexes Ta-Ir et Hf-Ir, bi- et tri-métalliques. L'interaction entre les centres métalliques au sein de ces composés dépend fortement de la présence – ou non – d'hydrures pontant les deux métaux. La réactivité de ces précurseurs en solution, par exemple vis-à-vis de fortes bases telles que NpLi , a montré des différences notables en fonction du nombre d'hydrures et surtout de la nature du métal précoce. En présence de dihydrogène, il a été montré que les espèces polyhydrures insaturées générées, étaient instables en solution, et s'agrégeaient pour conduire à des espèces de plus haute nucléarités. Ceci confirme l'intérêt de l'immobilisation sur support solide envisagée dans ce travail pour éviter ces phénomènes.

Plusieurs modèles moléculaires des espèces greffées ont été préparés, en utilisant des dérivés phénoliques, silanols et polysilsesquioxanes pour mimer les silanols surfaciques de la silice. Cette étude montre l'importance du profil stérique du dérivé hydroxylé utilisé pour limiter les réactions de poly-protonolyse en solution, et démontre donc la nécessité de travailler avec une silice déshydroxylée contenant majoritairement des silanols isolés afin d'éviter ces processus. Ces travaux ont également montré la faisabilité de la réaction d'addition oxydante d'un groupe R-O-H sur la liaison Ta=Ir, en compétition avec les réactions de protonolyse des ligands

néopentyles (ces dernières semblant cependant plus favorables). Ces modèles ont permis d'apporter des éléments de compréhensions essentiels sur les structures et la réactivité des espèces surfaciques, en particulier la formation d'espèces trimétalliques lors de la construction séquentielle d'assemblages polymétalliques.

Fort de la compréhension de la chimie moléculaire de ces complexes, deux approches différentes ont été explorées pour préparer leurs analogues supportés sur silice. La première méthode est basée sur le greffage direct des complexes hétérobimétalliques moléculaires, par réaction de protonolyse des liaisons M-néopentyle (M = Ta, Hf) avec les groupements silanols de surface. Cela a conduit à des édifices supportés bien définis. La deuxième méthodologie étudiée repose sur une approche séquentielle, qui consiste à greffer dans un premier temps une espèce monométallique, puis, dans un deuxième temps, à utiliser ce site monométallique comme centre réactif afin d'incorporer le second métal à proximité directe du premier. Les deux méthodologies conduisent à des espèces similaires dans le cas du couple Hf/Ir. En revanche, dans le cas du couple Ta/Ir, cette deuxième approche conduit à une distribution d'espèces surfaciques : le complexe bimétallique attendu, mais également des espèces trimétalliques et monométalliques. Ces disparités structurelles ont été élucidées grâce à une combinaison d'analyses poussées de ces matériaux (spectroscopies d'absorption X, IR, RMN solide multi-dimensionnelle etc.). Ce travail a également ouvert la voie vers des espèces hétérobimétalliques polyhydrures peu encombrées et non accessibles en solution, obtenues par hydrogénolyse de ces matériaux. Ces composés font partie des premiers complexes hétérobimétalliques tardif-précoce bien définis, supportés sur silice, et préparés par une approche de chimie organométallique de surface.

Enfin, le potentiel catalytique de ces nouveaux objets a été évalué. Ces études ont montré d'une part l'intérêt des systèmes hétérobimétalliques en catalyse d'échange H/D (les performances atteintes étant systématiquement supérieures à celles observées pour des systèmes monométalliques semblables) et d'autre part l'intérêt de l'immobilisation de ces espèces à la surface d'un matériau pour générer des sites actifs très réactifs par hydrogénolyse, sans équivalent en phase homogène. Cela a permis de développer un catalyseur hétérogène robuste et extrêmement actif, **TaIr-MAT-H3**, pour la réaction d'échange isotopique H/D entre divers arènes et D₂, dans des conditions douces (25°C, faible pression, pas d'additifs) et avec des

[Chapitre VI]

charges catalytiques raisonnables (0.01 à 6 mol%). Ces performances concurrencent celles des meilleurs systèmes catalytiques connus pour cette réaction. Des calculs, réalisés par DFT, suggèrent un mécanisme original qui fait intervenir les deux métaux pour cliver la liaison C-H de façon concertée sur la liaison intermétallique. L'étude DFT indique également que ce processus est fortement dépendant de l'encombrement stérique autour du tantale. Ces études soulignent donc l'intérêt de la chimie organométallique de surface qui permet l'accès à des complexes insaturés très réactifs et non accessibles en solution. Des résultats préliminaires ont permis de démontrer qu'à plus haute température ces catalyseurs étaient capables d'activer les liaisons C-H du méthane, ce qui ouvre de nouvelles perspectives intéressantes pour la valorisation de ce substrat à haut intérêt fondamental et industriel.

Ce projet de thèse a ainsi permis d'explorer une petite partie de cette chimie hétérobimétallique, à fort potentiel, et ouvre la voie à un nouveau champ d'investigations. Parmi les pistes à explorer à l'avenir, en poursuite de ce travail, nous pouvons mentionner :

- (i) l'extension de la méthodologie de préparation de ces catalyseurs à d'autres couples métal/métal ;
- (ii) l'extension des études catalytiques à une gamme de substrats et de réactions plus diversifiées pour démontrer l'applicabilité plus large de ces catalyseurs et établir des liens structure-activité robustes pour mieux comprendre leur comportement synergique.

Chapitre VII

Références bibliographiques

VII. Références bibliographiques

- (1) Seyferth, D. *Organometallics* **2001**, 20 (8), 1488–1498.
- (2) Zeise, W. C. *Ann. der Phys. und Chemie* **1831**, 97 (4), 497–541.
- (3) Frankland, E.; Duppa, B. F. *J. Chem. Soc.* **1864**, 17 (0), 29–36.
- (4) Frankland, E. *J. Chem. Soc.* **1862**, 15 (0), 363–381.
- (5) Crasts, J. M.; Friedel, C. *Ann. der Chemie und Pharm.* **1865**, 136 (2), 203–212.
- (6) Friedel, C.; Crafts, J. M. *Ann. der Chemie und Pharm.* **1863**, 127 (1), 28–32.
- (7) Mond, L.; Langer, C. *J. Chem. Soc. Trans.* **1891**, 59 (0), 1090–1093.
- (8) Mond, L.; Langer, C.; Quincke, F. *J. Chem. Soc. Trans.* **1890**, 57 (0), 749–753.
- (9) Grignard, V. In *Sur les combinaisons organomagnésiennes mixtes et leur application*; Gauthier-Villars: Paris ;Lyon, 1901.
- (10) Marcilly, C. *J. Catal.* **2003**, 216 (1–2), 47–62.
- (11) Eisch, J. J. *Organometallics* **2002**, 21 (25), 5439–5463.
- (12) Yamamoto, A. *Pure Appl. Chem.* **2001**, 73 (2), 205–208.
- (13) Halpern, J. *Pure Appl. Chem.* **2001**, 73 (2), 209–220.
- (14) Gladysz, J. A.; Ball, Z. T.; Bertrand, G.; Blum, S. A.; Dong, V. M.; Dorta, R.; Hahn, F. E.; Humphrey, M. G.; Jones, W. D.; Klosin, J.; Manners, I.; Marks, T. J.; Mayer, J. M.; Rieger, B.; Ritter, J. C.; Sattelberger, A. P.; Schomaker, J. M.; Yam, V. W. W. *Organometallics* **2012**, 31 (1), 1–18.
- (15) Wheatley, N.; Kalck, P. *Chem. Rev.* **1999**, 99 (12), 3379–3420.
- (16) Gelmini, L.; Stephan, D. W. *Organometallics* **1988**, 7 (4), 849–855.
- (17) Gordon, C. P.; Engler, H.; Tragl, A. S.; Plodinec, M.; Lunkenbein, T.; Berkessel, A.; Teles, J. H.; Parvulescu, A. N.; Copéret, C. *Nature* **2020**, 586 (7831), 708–713.
- (18) O'Connor, B. *Archaeol. J.* **2014**, 171 (1), 404–405.
- (19) Hostetler, M. J.; Butts, M. D.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115 (7), 2743–2752.
- (20) Baranger, A. M.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116 (9), 3822–3835.
- (21) Cooper, B. G.; Napoline, J. W.; Thomas, C. M. *Catal. Rev.* **2012**, 54 (1), 1–40.
- (22) Wagler, J.; Brendler, E. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2010**, 49 (3), 624–627.

[Chapitre VII]

- (23) Gualco, P.; Lin, T. P.; Sircoglou, M.; Mercy, M.; Ladeira, S.; Bouhadir, G.; Pérez, L. M.; Amgoune, A.; Maron, L.; Gabbai, F. P.; Bourissou, D. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2009**, *48* (52), 9892–9895.
- (24) Lin, T.-P.; Wade, C. R.; Pérez, L. M.; Gabbai, F. P. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2010**, *49* (36), 6357–6360.
- (25) Braunschweig, H.; Gruss, K.; Radacki, K. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2007**, *46* (41), 7782–7784.
- (26) Moret, M. E.; Peters, J. C. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2011**, *50* (9), 2063–2067.
- (27) Parkin, G. *Organometallics* **2006**, *25* (20), 4744–4747.
- (28) Sircoglou, M.; Bontemps, S.; Mercy, M.; Saffon, N.; Takahashi, M.; Bouhadir, G.; Maron, L.; Bourissou, D. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2007**, *46* (45), 8583–8586.
- (29) Garrou, P. E. *Adv. Organomet. Chem.* **1984**, *23* (C), 95–129.
- (30) Sartain, W. J.; Selegue, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107* (20), 5818–5820.
- (31) Srivastava, R.; Quadrelli, E. A.; Camp, C. *Dalt. Trans.* **2020**, *49* (10), 3120–3128.
- (32) Srivastava, R.; Moneuse, R.; Petit, J.; Pavard, P.-A. A.; Dardun, V.; Rivat, M.; Schiltz, P.; Solari, M.; Jeanneau, E.; Veyre, L.; Thieuleux, C.; Quadrelli, E. A.; Camp, C. *Chem. - A Eur. J.* **2018**, *24* (17), 4361–4370.
- (33) Ferguson, G. S.; Wolczanski, P. T.; Zonnevylle, M. C.; Parkanyi, L. *Organometallics* **1988**, *7* (9), 1967–1979.
- (34) Slaughter, L. M.; Wolczanski, P. T. *Chem. Commun.* **1997**, No. 21, 2109–2110.
- (35) Zhang, H.; Wu, B.; Marquard, S. L.; Litle, E. D.; Dickie, D. A.; Bezpalko, M. W.; Foxman, B. M.; Thomas, C. M. *Organometallics* **2017**, *36* (18), 3498–3507.
- (36) Thomas, C. M. In *DOE-BRANDEIS--0004019, 1212862*; 2015.
- (37) Setty, V. N.; Zhou, W.; Foxman, B. M.; Thomas, C. M. *Inorg. Chem.* **2011**, *50* (10), 4647–4655.
- (38) Gramigna, K. M.; Dickie, D. A.; Foxman, B. M.; Thomas, C. M. *ACS Catal.* **2019**, *9* (4), 3153–3164.
- (39) Krogman, J. P.; Thomas, C. M. *Chem. Commun* **2014**, *50*, 5115.
- (40) Thomas, C. M. *Comments Inorg. Chem.* **2011**, *32* (1), 14–38.
- (41) Tereniak, S. J.; Carlson, R. K.; Clouston, L. J.; Young, V. G.; Bill, E.; Maurice, R.; Chen, Y. S.; Kim, H. J.; Gagliardi, L.; Lu, C. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (5), 1842–1855.
- (42) Clouston, L. J.; Siedschlag, R. B.; Rudd, P. A.; Planas, N.; Hu, S.; Miller, A. D.; Gagliardi, L.;

[Chapitre VII]

- Lu, C. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (35), 13142–13148.
- (43) Cammarota, R. C.; Clouston, L. J.; Lu, C. C. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *334*, 100–111.
- (44) Rudd, P. A.; Liu, S.; Gagliardi, L.; Young, V. G.; Lu, C. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (51), 20724–20727.
- (45) Oishi, M.; Kino, M.; Saso, M.; Oshima, M.; Suzuki, H. *Organometallics* **2012**, *31* (13), 4658–4661.
- (46) Hughes, R. P.; Laritchev, R. B.; Williamson, A.; Incarvito, C. D.; Zakharov, L. N.; Rheingold, A. L. *Organometallics* **2003**, *22* (10), 2134–2141.
- (47) Gade, L. H. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2000**, *39* (15), 2658–2678.
- (48) Plois, M.; Hujo, W.; Grimme, S.; Schwickert, C.; Bill, E.; de Bruin, B.; Pöttgen, R.; Wolf, R. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2013**, *52* (4), 1314–1318.
- (49) Freeman, J. W.; Arif, A. M.; Ernst, R. D. *Inorganica Chim. Acta* **1995**, *240* (1–2), 33–40.
- (50) Oishi, M.; Kino, M.; Saso, M.; Oshima, M.; Suzuki, H. *Organometallics* **2012**, *31* (13), 4658–4661.
- (51) Oishi, M.; Suzuki, H. *Inorg. Chem.* **2009**, *48* (6), 2349–2351.
- (52) Oishi, M.; Kato, T.; Nakagawa, M.; Suzuki, H. *Organometallics* **2008**, *27* (23), 6046–6049.
- (53) Shima, T. *Organometallics* **2000**, *19* (13), 2420–2422.
- (54) Moldes, I.; Delavaux-Nicot, B.; Lugan, N.; Mathieu, R. *Inorg. Chem.* **1994**, *33* (16), 3510–3514.
- (55) He, Z.; Nefedov, S.; Lugan, N.; Neibecker, D.; Mathieu, R. *Organometallics* **1993**, *12* (10), 3837–3845.
- (56) He, Z.; Neibecker, D.; Mathieu, R. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *460* (2), 213–217.
- (57) Poulton, J. T.; Folting, K.; Caulton, K. G. *Organometallics* **1992**, *11* (3), 1364–1372.
- (58) Bruno, J. W.; Huffman, J. C.; Green, M. A.; Caulton, K. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106* (26), 8310–8312.
- (59) Daniel, A.; Lundquist, E. G.; Ziller, J. W.; Evans, W. J.; Caulton, K. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111* (22), 8392–8398.
- (60) Ostapowicz, T. G.; Fryzuk, M. D. *Inorg. Chem.* **2015**, *54* (5), 2357–2366.
- (61) Oishi, M.; Kato, T.; Nakagawa, M.; Suzuki, H. *Organometallics* **2008**, *27* (9), 6046–6049.
- (62) Sartain, W. J.; Selegue, J. P. *Organometallics* **1987**, *6* (8), 1812–1815.

[Chapitre VII]

- (63) Marsella, J. A.; Huffman, J. C.; Caulton, K. G.; Longato, B.; Norton, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104* (23), 6360–6368.
- (64) Morris, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (5), 1948–1959.
- (65) Bartik, T.; Windisch, H.; Sorkau, A.; Thiele, K. H.; Kriebel, C.; Herfurth, A.; Matthias Tschoerner, C.; Zucchi, C.; Pályi, G. *Inorganica Chim. Acta* **1994**, *227* (2), 201–205.
- (66) Butovskii, M. V.; Tok, O. L.; Bezugly, V.; Wagner, F. R.; Kempe, R. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2011**, *50* (33), 7695–7698.
- (67) Bartik, T.; Happ, B.; Sieker, A.; Stein, S.; Sorken, A.; Thiele, K. -H; Kriebel, C.; Pályi, G. *ZAAC - J. Inorg. Gen. Chem.* **1992**, *608* (2), 173–183.
- (68) Sartain, W. J.; Selegue, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107* (20), 5818–5820.
- (69) Takenaka, Y.; Hou, Z. *Organometallics* **2009**, *28* (17), 5196–5203.
- (70) Alvarez, D.; Caulton, K. G.; Evans, W. J.; Ziller, J. W. *Inorg. Chem.* **1992**, *31* (26), 5500–5508.
- (71) Ito, J. I.; Shima, T.; Suzuki, H. *Organometallics* **2006**, *25* (6), 1333–1336.
- (72) Wylie, W. N. O.; Kang, X.; Luo, Y.; Hou, Z. *Organometallics* **2014**, *33* (4), 1030–1043.
- (73) Buchwalter, P.; Rosé, J.; Braunstein, P. *Chem. Rev.* **2015**, *115* (1), 28–126.
- (74) Hanna, T. A.; Baranger, A. M.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117* (45), 11363–11364.
- (75) Krogman, J. P.; Foxman, B. M.; Thomas, C. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (37), 14582–14585.
- (76) Thomas, C. M.; Napoline, J. W.; Rowe, G. T.; Foxman, B. M. *Chem. Commun.* **2010**, *46* (31), 5790–5792.
- (77) Zhou, W.; Napoline, J. W.; Thomas, C. M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011* (13), 2029–2033.
- (78) Oishi, M.; Kino, M.; Saso, M.; Oshima, M.; Suzuki, H. *Organometallics* **2012**, *31* (13), 4658–4661.
- (79) Hostetler, M. J.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112* (23), 8621–8623.
- (80) Butts, M. D.; Bergman, R. G. *Organometallics* **1994**, *13* (7), 2668–2676.
- (81) Zhang, Y.; Roberts, S. P.; Bergman, R. G.; Ess, D. H. *ACS Catal.* **2015**, *5* (3), 1840–1849.
- (82) Walker, W. K.; Kay, B. M.; Michaelis, S. A.; Anderson, D. L.; Smith, S. J.; Ess, D. H.; Michaelis, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (23), 7371–7378.
- (83) Zhou, W.; Napoline, J. W.; Thomas, C. M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011* (13), 2029–2033.

[Chapitre VII]

- (84) Coombs, J.; Perry, D.; Kwon, D. H.; Thomas, C. M.; Ess, D. H. *Organometallics* **2018**, *37* (22), 4195–4203.
- (85) Zhou, W.; Marquard, S. L.; Bezpalko, M. W.; Foxman, B. M.; Thomas, C. M. *Organometallics* **2013**, *32* (6), 1766–1772.
- (86) Rataboul, F.; Baudouin, A.; Thieuleux, C.; Veyre, L.; Copéret, C.; Thivolle-Cazat, J.; Basset, J. M.; Lesage, A.; Emsley, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (39), 12541–12550.
- (87) Chen, Y.; Ould-Chikh, S.; Abou-Hamad, E.; Callens, E.; Mohandas, J. C.; Khalid, S.; Basset, J.-M. *Organometallics* **2014**, *33* (5), 1205–1211.
- (88) Vidal, V.; Theolier, A.; Thivolle-Cazat, J.; Basset, J.-M. *Science (80-)*. **1997**, *276* (5309), 99–102.
- (89) Blanc, F.; Copéret, C.; Thivolle-Cazat, J.; Basset, J.-M. M. J. M.; Lesage, A.; Emsley, L.; Sinha, A.; Schrock, R. R. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2006**, *45* (8), 1216–1220.
- (90) Le Roux, E.; Chabanas, M.; Baudouin, A.; De Mallmann, A.; Copéret, C.; Quadrelli, E. A.; Thivolle-Cazat, J.; Basset, J. M.; Lukens, W.; Lesage, A.; Emsley, L.; Sunley, G. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (41), 13391–13399.
- (91) Vidal, V.; Théolier, A.; Thivolle-Cazat, J.; Basset, J.-M.; Corker, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118* (19), 4595–4602.
- (92) Héroguel, F.; Gebert, D.; Detwiler, M. D.; Zemlyanov, D. Y.; Baudouin, D.; Copéret, C. *J. Catal.* **2014**, *316*, 260–269.
- (93) Héroguel, F.; Siddiqi, G.; Detwiler, M. D.; Zemlyanov, D. Y.; Safonova, O. V.; Copéret, C. *J. Catal.* **2015**, *321*, 81–89.
- (94) Samantaray, M. K.; Alauzun, J.; Gajan, D.; Kavitate, S.; Mehdi, A.; Veyre, L.; Lelli, M.; Lesage, A.; Emsley, L.; Copéret, C.; Thieuleux, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (8), 3193–3199.
- (95) Zhuravlev, L. T. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2000**, *173* (1), 1–38.
- (96) Dufour, P.; Houtman, C.; Santini, C. C.; Basset, J.-M. *Journul Mol. Catal.* **1992**, *77*, 257–272.
- (97) Basset, J. M.; Candy, J. P.; Choplin, A.; Santini, C.; Theolier, A. *Catal. Today* **1989**, *6* (1–2), 1–26.
- (98) Jeantelot, G.; Qureshi, M.; Harb, M.; Ould-Chikh, S.; Anjum, D. H.; Abou-Hamad, E.; Aguilar-Tapia, A.; Hazemann, J. L.; Takanebe, K.; Basset, J. M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21* (44), 24429–24440.
- (99) Liu, C. C.; Maciel, G. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5103–5119.
- (100) Basset, J. M.; Ugo, R. In *Modern Surface Organometallic Chemistry*; John Wiley and Sons, 2009; pp 1–21.

[Chapitre VII]

- (101) Samantaray, M. K.; D'Elia, V.; Pump, E.; Falivene, L.; Harb, M.; Ould Chikh, S.; Cavallo, L.; Basset, J. M. *Chem. Rev.* **2020**, *120* (2), 734–813.
- (102) Copéret, C.; Comas-Vives, A.; Conley, M. P.; Estes, D. P.; Fedorov, A.; Mougél, V.; Nagae, H.; Núñez-Zarur, F.; Zhizhko, P. A. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (2), 323–421.
- (103) Tosin, G.; Santini, C. C.; Taoufik, M.; De Mallmann, A.; Basset, J. M. *Organometallics* **2006**, *25*, 3324–3335.
- (104) Corker, J.; Lefebvre, F.; Lécuyer, C.; Dufaud, V.; Quignard, F.; Choplin, A.; Evans, J.; Basset, J. M. *Science (80-.)*. **1996**, *271*, 966–969.
- (105) Adachi, M.; Nédez, C.; Wang, X. X.; Bayard, F.; Dufaud, V.; Lefebvre, F.; Basset, J. M. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2003**, *204–205*, 443–455.
- (106) Bini, F.; Rosier, C.; Saint-Arroman, R. P.; Neumann, E.; Dablemont, C.; De Mallmann, A.; Lefebvre, F.; Niccolai, G. P.; Basset, J. M.; Crocker, M.; Buijink, J. K. *Organometallics* **2006**, *25* (15), 3743–3760.
- (107) Saint-Arroman, R. P.; Basset, J. M.; Lefebvre, F.; Didillon, B. *Appl. Catal. A Gen.* **2005**, *290*, 181–190.
- (108) Dufaud, V.; Niccolai, G. P.; Thivolle-Cazat, J.; Basset, J.-M. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117* (15), 4288–4294.
- (109) Soignier, S.; Taoufik, M.; Le Roux, E.; Saggio, G.; Dablemont, C.; Baudouin, A.; Lefebvre, F.; de Mallmann, A.; Thivolle-Cazat, J.; Basset, J.-M.; Sunley, G.; Maunders, B. M. *Organometallics* **2006**, *25* (7), 1569–1577.
- (110) Schrock, R. R. *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12* (3), 98–104.
- (111) Soignier, S.; Taoufik, M.; Le Roux, E.; Saggio, G.; Dablemont, C.; Baudouin, A.; Lefebvre, F.; De Mallmann, A.; Thivolle-Cazat, J.; Basset, J. M.; Sunley, G.; Maunders, B. M. *Organometallics* **2006**, *25* (7), 1569–1577.
- (112) Gordon, C. P.; Yamamoto, K.; Searles, K.; Shirase, S.; Andersen, R. A.; Eisenstein, O.; Copéret, C. *Chem. Sci.* **2018**, *9* (7), 1912–1918.
- (113) Chabanas, M.; Quadrelli, E. A.; Fenet, B.; Copéret, C.; Thivolle-Cazat, J.; Basset, J. M.; Lesage, A.; Emsley, L. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2001**, *40* (23), 4493–4496.
- (114) Dufaud, V.; Niccolai, G. P.; Thivolle-Cazat, J.; Basset, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117* (15), 4288–4294.
- (115) Roux, E. Le; Taoufik, M.; Chabanas, M.; Alcor, D.; Baudouin, A.; Copéret, C.; Thivolle-Cazat, J.; Basset, J. M.; Lesage, A.; Hediger, S.; Emsley, L. *Organometallics* **2005**, *24*, 4274–4279.
- (116) Merle, N.; Trébosc, J.; Baudouin, A.; Rosal, I. Del; Maron, L.; Szeto, K.; Genelot, M.; Mortreux, A.; Taoufik, M.; Delevoye, L.; Gauvin, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9263–

9275.

- (117) Saint-Arroman, R. P.; Chabanas, M.; Baudouin, A.; Copéret, C.; Basset, J. M.; Lesage, A.; Emsley, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3820–3821.
- (118) Morton, L. A.; Zhang, X. H.; Wang, R.; Lin, Z.; Wu, Y. D.; Xue, Z. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (33), 10208–10209.
- (119) Larabi, C.; Merle, N.; Norsic, S.; Taoufik, M.; Baudouin, A.; Lucas, C.; Thivolle-Cazat, J.; De Mallmann, A.; Basset, J. M. *Organometallics* **2009**, *28*, 5647–5655.
- (120) Delgado, M.; Santini, C. C.; Delbecq, F.; Baudouin, A.; De Mallmann, A.; Prestipino, C.; Norsic, S.; Sautet, P.; Basset, J. M. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 6757–6763.
- (121) Rataboul, F.; Baudouin, A.; Thieuleux, C.; Veyre, L.; Copéret, C.; Thivolle-Cazat, J.; Basset, J.-M.; Lesage, A.; Emsley, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (39), 12541–12550.
- (122) Le Roux, E.; Taoufik, M.; Baudouin, A.; Copéret, C.; Thivolle-Cazat, J.; Basset, J. M.; Maunders, B. M.; Sunley, G. J. *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 231–237.
- (123) Maury, O.; Saggio, G.; Theolier, A.; Taoufik, M.; Vidal, V.; Thivolle-Cazat, J.; Basset, J. M. *Comptes Rendus l'Academie des Sci. - Ser. IIC Chem.* **2000**, *3* (7), 583–587.
- (124) Zakharov, V. A.; Dudchenko, V. K.; Paukshtis, E. A.; Karakchiev, L. G.; Yermakov, Y. I. *J. Mol. Catal.* **1977**, *2* (6), 421–435.
- (125) Quignard, F.; Choplin, A.; Teissier, R. *J. Mol. Catal. A Chem.* **1997**, *120* (27–31).
- (126) Saggio, G.; De Mallmann, A.; Maunders, B.; Taoufik, M.; Thivolle-Cazat, J.; Basset, J. M. *Organometallics* **2002**, *21*, 5167–5171.
- (127) Vidal, V.; Théolier, A.; Thivolle-Cazat, J.; Basset, J. M. *Science (80-)*. **1997**, *276* (5309), 99–102.
- (128) Rosier, C.; Niccolai, G. P.; Basset, J.-M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12408–12409.
- (129) Copéret, C.; Estes, D. P.; Larmier, K.; Searles, K. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (15), 8463–8505.
- (130) Arashiba, K.; Miyake, Y.; Nishibayashi, Y. *Nat. Chem.* **2011**, *3* (2), 120–125.
- (131) Berges, J. A.; Mulholland, M. R. *Nitrogen Mar. Environ.* **2008**, 1385–1444.
- (132) Crossland, J. L.; Tyler, D. R. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254* (17–18), 1883–1894.
- (133) Schlögl, R. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2003**, *42* (18), 2004–2008.
- (134) Avenier, P.; Taoufik, M.; Lesage, A.; Solans-Monfort, X.; Baudouin, A.; De Mallmann, A.; Veyre, L.; Basset, J.-M. J.-M. M.; Eisenstein, O.; Emsley, L.; Quadrelli, E. A. *Science (80-)*. **2007**, *317* (5841), 1056–1060.

[Chapitre VII]

- (135) Solans-Monfort, X.; Chow, C.; Gouré, E.; Kaya, Y.; Basset, J. M.; Taoufik, M.; Quadrelli, E. A.; Eisenstein, O. *Inorg. Chem.* **2012**.
- (136) Chow, C.; Taoufik, M.; Quadrelli, E. A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 2011 (9), 1349–1359.
- (137) Avenier, P.; Lesage, A.; Taoufik, M.; Baudouin, A.; De Mallmann, A.; Fiddy, S.; Vautier, M.; Veyre, L.; Basset, J.-M.; Emsley, L.; Quadrelli, E. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129 (1), 176–186.
- (138) Olivos-Suarez, A. I.; Szécsényi, À.; Hensen, E. J. M.; Ruiz-Martinez, J.; Pidko, E. A.; Gascon, J. *ACS Catal.* **2016**, 6 (5), 2965–2981.
- (139) Vidal, V.; Théolier, A.; Thivolle-Cazat, J.; Basset, J. M. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 991–992.
- (140) Quignard, F.; Choplin, A.; Basset, J. M. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1589–1590.
- (141) Schinzel, S.; Chermette, H.; Copéret, C.; Basset, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 7984–7987.
- (142) Rataboul, F.; Chabanas, M.; De Mallmann, A.; Copéret, C.; Thivolle-Cazat, J.; Basset, J. M. *Chem. - A Eur. J.* **2003**, 9, 1426–1434.
- (143) Chabanas, M.; Vidal, V.; Copéret, C.; Thivolle-Cazat, J.; Basset, J. M. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2000**, 39, 1962–1965.
- (144) Chirik, P. J.; Zubris, D. L.; Ackerman, L. J.; Henling, L. M.; Day, M. W.; Bercaw, J. E. *Organometallics* **2003**, 22, 172–187.
- (145) Heckelsberg, L. F.; Banks, R. L.; Bailey, G. C. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1968**, 7 (1), 29–31.
- (146) Mol, J. C.; Moulijn, J. A.; Boelhouwer, C. *J. Catal.* **1968**, 11 (1), 87–88.
- (147) Burnett, R. L.; Hughes, T. R. *J. Catal.* **1973**, 31 (1), 55–64.
- (148) Basset, J. M.; Copéret, C.; Soulivong, D.; Taoufik, M.; Thivolle Cazat, J. *Acc. Chem. Res.* **2010**, 43 (2), 323–334.
- (149) Copéret, C. *Chem. Rev.* **2010**, 110 (2), 656–680.
- (150) Mikhailov, M. N.; Bagatur'yants, A. A.; Kustov, L. M. *Russ. Chem. Bull.* **2003**, 52 (1), 30–35.
- (151) Polshettiwar, V.; Thivolle-Cazat, J.; Taoufik, M.; Stoffelbach, F.; Norsic, S.; Basset, J. M. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2011**, 50 (12), 2747–2751.
- (152) Copéret, C. *Chem. Rev.* **2010**, 110, 656–680.
- (153) Samantaray, M. K.; Pump, E.; Bendjeriou-Sedjerari, A.; D'elia, V.; Ré, J.; Pelletier, D. A.; Guidotti, M.; Psaro, R.; Basset, J.-M. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, 47, 8403.

[Chapitre VII]

- (154) Pearson, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85* (22), 3533–3539.
- (155) Lucas, D. J.; Curtiss, L. A.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99* (9), 6697–6703.
- (156) Meyer, T. Y.; Woerpel, K. A.; Bergman, R. G.; Novak, B. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116* (22), 10290–10291.
- (157) Ruddy, D. A.; Jarupatrakorn, J.; Rioux, R. M.; Miller, J. T.; McMurdo, M. J.; McBee, J. L.; Tupper, K. A.; Don Tilley, T. *Chem. Mater.* **2008**, *20* (20), 6517–6527.
- (158) Héroguel, F.; Siddiqi, G.; Detwiler, M. D.; Zemlyanov, D. Y.; Safonova, O. V.; Copéret, C. **2014**.
- (159) Choi, Y. S.; Moschetta, E. G.; Miller, J. T.; Fasulo, M.; McMurdo, M. J.; Rioux, R. M.; Tilley, T. D. *ACS Catal.* **2011**, *1* (10), 1166–1177.
- (160) Ruddy, D. A.; Jarupatrakorn, J.; Rioux, R. M.; Miller, J. T.; McMurdo, M. J.; McBee, J. L.; Tupper, K. A.; Don Tilley, T. *Chem. Mater.* **2008**, *20* (20), 6517–6527.
- (161) Héroguel, F.; Gebert, D.; Detwiler, M. D.; Zemlyanov, D. Y.; Baudouin, D.; Copéret, C. *J. Catal.* **2014**, *316*, 260–269.
- (162) Rimoldi, M.; Fodor, D.; Van Bokhoven, J. A.; Mezzetti, A. *Chem. Commun* **1131**, *49*, 11314.
- (163) Scott, S. L.; Dufour, P.; Santini, C. C.; Basset, J. M. *Inorg. Chem.* **1996**, *35* (4), 869–875.
- (164) Scott, S. L.; Szpakowicz, M.; Mills, A.; Santini, C. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120* (8), 1883–1890.
- (165) Rimoldi, M.; Mezzetti, A. *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4* (9), 2724–2740.
- (166) Romanenko, I.; Gajan, D.; Sayah, R.; Crozet, D.; Jeanneau, E.; Lucas, C.; Leroux, L.; Veyre, L.; Lesage, A.; Emsley, L.; Lacôte, E.; Thieuleux, C. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2015**, *54* (44), 12937–12941.
- (167) Renom-Carrasco, M.; Mania, P.; Sayah, R.; Veyre, L.; Occhipinti, G.; Gajan, D.; Lesage, A.; Jensen, V. R.; Thieuleux, C. *Dalt. Trans.* **2019**, *48* (9), 2886–2890.
- (168) Romanenko, I.; Gajan, D.; Sayah, R.; Crozet, D.; Jeanneau, E.; Lucas, C.; Leroux, L.; Veyre, L.; Lesage, A.; Emsley, L.; Lacôte, E.; Thieuleux, C. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2015**, *54* (44), 12937–12941.
- (169) Maishal, T. K.; Alauzun, J.; Basset, J. M.; Copéret, C.; Corriu, R. J. P.; Jeanneau, E.; Mehdi, A.; Reyé, C.; Veyre, L.; Thieuleux, C. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2008**, *47* (45), 8654–8656.
- (170) Delferro, M.; Kaphan, D. M.; Klet, R. C.; Perras, F. A.; Pruski, M.; Yang, C.; Kropf, A. J. *ACS Catal.* **2018**, *8* (6), 5363–5373.
- (171) Klet, R. C.; Kaphan, D. M.; Liu, C.; Yang, C.; Kropf, A. J.; Perras, F. A.; Pruski, M.; Hock, A. S.; Delferro, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140* (20), 6308–6316.

[Chapitre VII]

- (172) Kaphan, D. M.; Klet, R. C.; Perras, F. A.; Pruski, M.; Yang, C.; Kropf, A. J.; Delferro, M. *ACS Catal.* **2018**, *8* (6), 5363–5373.
- (173) Tafazolian, H.; Culver, D. B.; Conley, M. P. *Organometallics* **2017**, *36* (13), 2385–2388.
- (174) Camacho-Bunquin, J.; Ferrandon, M. S.; Sohn, H.; Kropf, A. J.; Yang, C.; Wen, J.; Hackler, R. A.; Liu, C.; Celik, G.; Marshall, C. L.; Stair, P. C.; Delferro, M. *ACS Catal.* **2018**, *8* (11), 10058–10063.
- (175) Candy, J. P.; Didillon, B.; Smith, E. L.; Shay, T. B.; Basset, J. M. *J. Mol. Catal.* **1994**, *86* (1–3), 179–204.
- (176) Xu, R.; Lian, K.; Xu, Z.; Yue, Y.; Yuan, P.; Bao, X.; Yuan, X.; Zhu, H. *Catal. Sci. Technol.* **2020**, *10* (4), 1086–1095.
- (177) Wang, Q.; Zhu, M.; Xu, C.; Zhang, H.; Wang, X.; Dai, B.; Zhang, J. *New J. Chem.* **2018**, *42* (8), 6507–6514.
- (178) Sener, C.; Wesley, T. S.; Alba-Rubio, A. C.; Kumbhalkar, M. D.; Hakim, S. H.; Ribeiro, F. H.; Miller, J. T.; Dumesic, J. A. *ACS Catal.* **2016**, *6* (2), 1334–1344.
- (179) Rochlitz, L.; Searles, K.; Alfke, J.; Zemlyanov, D.; Safonova, O. V.; Copéret, C. *Chem. Sci.* **2020**, *11* (6), 1549–1555.
- (180) Searles, K.; Chan, K. W.; Mendes Burak, J. A.; Zemlyanov, D.; Safonova, O.; Copéret, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140* (37), 11674–11679.
- (181) Lonergan, W. W.; Vlachos, D. G.; Chen, J. G. *J. Catal.* **2010**, *271* (2), 239–250.
- (182) Yang, X.; Chen, D.; Liao, S.; Song, H.; Li, Y.; Fu, Z.; Su, Y. *J. Catal.* **2012**, *291*, 36–43.
- (183) Hou, C. C.; Wang, H. F.; Li, C.; Xu, Q.; Xu, Q.; Xu, Q. *Energy Environ. Sci.* **2020**, *13* (6), 1658–1693.
- (184) Zhang, J.; Huang, Q. an; Wang, J.; Wang, J.; Zhang, J.; Zhao, Y. *Chinese J. Catal.* **2020**, *41* (5), 783–798.
- (185) Wang, J.; Huang, Z.; Liu, W.; Chang, C.; Tang, H.; Li, Z.; Chen, W.; Jia, C.; Yao, T.; Wei, S.; Wu, Y.; Li, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (48), 17281–17284.
- (186) Lu, Z.; Wang, B.; Hu, Y.; Liu, W.; Zhao, Y.; Yang, R.; Li, Z.; Luo, J.; Chi, B.; Jiang, Z.; Li, M.; Mu, S.; Liao, S.; Zhang, J.; Sun, X. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2019**, *58* (9), 2622–2626.
- (187) Ren, W.; Tan, X.; Yang, W.; Jia, C.; Xu, S.; Wang, K.; Smith, S. C.; Zhao, C. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2019**, *58* (21), 6972–6976.
- (188) Yang, Y.; Yang, Y.; Qian, Y.; Li, H.; Zhang, Z.; Mu, Y.; Do, D.; Zhou, B.; Dong, J.; Yan, W.; Qin, Y.; Fang, L.; Feng, R.; Zhou, J.; Zhang, P.; Dong, J.; Yu, G.; Liu, Y.; Zhang, X.; Zhang, X.; Fan, X.; Fan, X. *Sci. Adv.* **2020**, *6* (23), 6586–6591.

[Chapitre VII]

- (189) Zhao, Y.; Yang, K. R.; Wang, Z.; Yan, X.; Cao, S.; Ye, Y.; Dong, Q.; Zhang, X.; Thorne, J. E.; Jin, L.; Materna, K. L.; Trimpalis, A.; Bai, H.; Fakra, S. C.; Zhong, X.; Wang, P.; Pan, X.; Guo, J.; Flytzani-Stephanopoulos, M.; Brudvig, G. W.; Batista, V. S.; Wang, D. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2018**, *115* (12), 2902–2907.
- (190) Samantaray, M. K.; Callens, E.; Abou-Hamad, E.; Rossini, A. J.; Widdifield, C. M.; Dey, R.; Emsley, L.; Basset, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (3), 1054–1061.
- (191) Samantaray, M. K.; Dey, R.; Kavitake, S.; Abou-Hamad, E.; Bendjeriou-Sedjerari, A.; Hamieh, A.; Basset, J.-M. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (27), 8595–8602.
- (192) Samantaray, M. K.; Kavitake, S.; Morlanés, N.; Abou-Hamad, E.; Hamieh, A.; Dey, R.; Basset, J.-M. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (9), 3522–3527.
- (193) Samantaray, M. K.; Dey, R.; Kavitake, S.; Abou-Hamad, E.; Bendjeriou-Sedjerari, A.; Hamieh, A.; Basset, J.-M. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (27), 8595–8602.
- (194) Camacho-Bunquin, J.; Ferrandon, M.; Sohn, H.; Yang, D.; Liu, C.; Anne, P.; Leon, I.-D.; Frédé, F.; Perras, F. A.; Pruski, M.; Stair, P. C.; Delferro, M. **2018**.
- (195) Valla, M.; Stadler, D.; Mougél, V.; Copéret, C. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2016**, *55* (3), 1124–1127.
- (196) Valla, M.; Wischert, R.; Comas-Vives, A.; Conley, M. P.; Verel, R.; Copéret, C.; Sautet, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (21), 6774–6785.
- (197) Salameh, A.; Baudouin, A.; Basset, J.-M.; Copéret, C. *Angew. Chemie* **2008**, *120* (11), 2147–2150.
- (198) Weiss, K.; Guthmann, W.; Denzner, M. *J. Mol. Catal.* **1988**, *46* (1–3), 341–349.
- (199) Weiss, K.; Guthmann, W.; Denzner, M.; Maisuls, S. In *Olefin Metathesis and Polymerization Catalysts*; Springer Netherlands, 1990; pp 517–520.
- (200) Weiss, K.; Denzner, M. *J. Organomet. Chem.* **1988**, *355* (1–3), 273–280.
- (201) Weiss, K.; Guthmann, W.; Maisuls, S. *Angew. Chemie Int. Ed.* **1988**, *27* (2), 275–277.
- (202) Rataboul, F.; Copéret, C.; Lefort, L.; De Mallmann, A.; Thivolle-Cazat, J.; Basset, J. M. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2007**, *9* (9), 923–927.
- (203) Rataboul, F.; Copéret, C.; Lefort, L.; De Mallmann, A.; Thivolle-Cazat, J.; Basset, J. M. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2007**, *9* (9), 923–927.
- (204) Rice, G. L.; Scott, S. L. *Chem. Mater.* **1998**, *10* (2), 620–625.
- (205) Rice, G. L.; Scott, S. L. *Chem. Mater.* **1998**, *10* (2), 620–625.
- (206) Srivastava, R. <http://www.theses.fr> **2020**.

[Chapitre VII]

- (207) Lowenthal, E. E.; Allard, L. F.; Te, M.; Foley, H. C. *J. Mol. Catal. A. Chem.* **1995**, *100* (1–3), 129–145.
- (208) Te, M.; Lowenthal, E. E.; Foley, H. C. *J. Catal.* **1994**, *146* (2), 591–593.
- (209) Moroz, I. B.; Florian, P.; Viger-Gravel, J.; Gordon, C. P.; Lesage, A.; Copéret, C. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2020**, *59* (37), 16167–16172.
- (210) Jones, R. by W. D. *Platin. Met. Rev.* **2012**, *56* (1), 25–28.
- (211) Ye, S.; Ding, C.; Li, C. *Adv. Inorg. Chem.* **2019**, *74*, 3–59.
- (212) Robertson, T. B. R.; Mewis, R. E. *Annu. Reports NMR Spectrosc.* **2018**, *93*, 145–212.
- (213) Shi, F.; Cui, X. *Catal. Amin. N-Alkyl Amin. Synth.* **2018**, 75–116.
- (214) Blaser, H.-U. In *Iridium Complexes in Organic Synthesis*; 2009; pp 1–14.
- (215) Schrock, R. R. R.; Fellmann, J. D. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100* (11), 3359–3370.
- (216) Bakhmutov, V. I.; Vymenits, A. B.; Grushin, V. V. *Inorg. Chem.* **1994**, *33* (19), 4413–4414.
- (217) Albinati, A.; Bakhmutov, V. I.; Gusev, D. G.; Vymenits, A. B.; Caulton, K. G.; Hauger, B. E.; Clot, E.; Eisenstein, O.; Sigalas, M. P.; Eckert, J.; Grushin, V. V.; Klooster, W. T.; Koetzle, T. F.; McMullan, R. K.; O’Loughlin, T. J.; Ricci, J. S.; Pélissier, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115* (16), 7300–7312.
- (218) Gusev, D. G.; Bakhmutov, V. I.; Grushin, V. V.; Vol’pin, M. E. *Inorganica Chim. Acta* **1990**, *177* (1), 115–120.
- (219) Cooper, A. C.; Syreib, W. E.; Eisenstein, O.; Caulton, K. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119* (38), 9069–9070.
- (220) Cooper, A. C.; Eisenstein, O.; Caulton, K. G. *New J. Chem.* **1998**, *22* (4), 307–309.
- (221) Esteruelas, M. A.; Lopez, A. M.; Oro, L. A.; Herrero, J.; de Ciencia, I.; Schulz, M.; Werner, H. *Inorg. Chem.* **1992**, *31* (19), 4013–4014.
- (222) Gilbert, T. M.; Hollander, F. J.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107* (12), 3508–3516.
- (223) Gilbert, T. M.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107* (12), 3502–3507.
- (224) Heinekey, D. M.; Hinkle, A. S.; Close, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118* (23), 5353–5361.
- (225) Talavera, M.; Bolaño, S.; Bravo, J.; Castro, J.; García-Fontán, S. *J. Organomet. Chem.* **2012**, *715*, 113–118.
- (226) Clarke, Z. E.; Maragh, P. T.; Dasgupta, T. P.; Gusev, D. G.; Lough, A. J.; Abdur-Rashid, K. *Organometallics* **2006**, *25* (17), 4113–4117.

[Chapitre VII]

- (227) Choualeb, A.; Lough, A. J.; Gusev, D. G. *Organometallics* **2007**, *26* (21), 5224–5229.
- (228) Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Vélez, A. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (9), 5339–5349.
- (229) Tanaka, R.; Yamashita, M.; Nozaki, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (40), 14168–14169.
- (230) Gao, X.; Li, N.; Bruce King, R. *Inorganica Chim. Acta* **2015**, *436*, 94.
- (231) Morris, R. H. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (15), 8588–8654.
- (232) Landau, S. E.; Groh, K. E.; Lough, A. J.; Morris, R. H. *Inorg. Chem.* **2002**, *41* (11), 2995–3007.
- (233) Abdur-Rashid, K.; Gusev, D. G.; Landau, S. E.; Lough, A. J.; Morris, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120* (45), 11826–11827.
- (234) Crabtree, R. H.; Lavin, M.; Bonnevot, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108* (14), 4032–4037.
- (235) Dahlenburg, L.; Menzel, R.; Heinemann, F. W. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *2007* (27), 4364–4374.
- (236) Esteruelas, M. A.; Oro, L. A. *Chem. Rev.* **1998**, *98* (2), 577–588.
- (237) Maitlis, P. M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun* **1978**, *1* (11), 301–307.
- (238) Maitlis, P. M. 1980.
- (239) Gelabert, R.; Moreno, M.; Lluch, J. M.; Lledós, A.; Pons, V.; Heinekey, D. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (28), 8813–8822.
- (240) Golden, J. T.; Peterson, T. H.; Holland, P. L.; Bergman, R. G.; Andersen, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120* (1), 223–224.
- (241) Peterson, T. H. *Organometallics* **1999**, *18* (10), 2005–2020.
- (242) Hughes, R. P.; Williamson, A.; Sommer, R. D.; Rheingold, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (30), 7443–7444.
- (243) Hughes, R. P.; Laritchev, R. B.; Williamson, A.; Incarvito, C. D.; Zakharov, L. N.; Rheingold, A. L. *Organometallics* **2002**, *21* (22), 4873–4885.
- (244) Miranda-Soto, V.; Grotjahn, D. B.; DiPasquale, A. G.; Rheingold, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (40), 13200–13201.
- (245) Oishi, M.; Oshima, M.; Suzuki, H. *Inorg. Chem.* **2014**, *53* (13), 6634–6654.
- (246) Bergman, R. G. *Inorg. Synth.* **1990**, *27*, 76–79.
- (247) Thomas M. Gilbert Robert G. Bergman. *Organometallics* **1983**, *2*, 1458–1460.
- (248) Gilbert, T. M. M.; Hollander, F. J. J.; Bergman, R. G. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107* (12), 3508–3516.

[Chapitre VII]

- (249) Anderson, L. L.; Schmidt, J. A. R.; Arnold, J.; Bergman, R. G. *Organometallics* **2006**, *25* (14), 3394–3406.
- (250) Kubas, G. J. *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21* (3), 120–128.
- (251) Crabtree, R. H. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 8750–8769.
- (252) *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110* (13), 4126–4133.
- (253) Craw, J. S.; Bacskay, G. B.; Hush, N. S. *Inorg. Chem.* **1993**, *32* (11), 2230–2231.
- (254) Crabtree, R. H. *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23* (4), 95–101.
- (255) Goldberg, J. M. University of Washington, 2017.
- (256) Desrosiers, P. J.; Cai, L.; Lin, Z.; Richards, R.; Halpern, J. 1991; Vol. 13.
- (257) Goldberg, J. M.; Goldberg, K. I.; Heinekey, D. M.; Burgess, S. A.; Lao, D. B.; Linehan, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (36), 12638–12646.
- (258) Rozenel, S. S.; Padilla, R.; Camp, C.; Arnold, J. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (20), 2612–2614.
- (259) White, C.; Oliver, A. J.; Maitlis, P. M. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **1973**, No. 18, 1901–1907.
- (260) Hostetler, M. J.; Butts, M. D.; Bergman, R. G. *Organometallics* **1993**, *12* (1), 65–75.
- (261) Yamamoto, K.; Higashida, K.; Nagae, H.; Tsurugi, H.; Mashima, K. *Helv. Chim. Acta* **2016**, *99* (11), 848–858.
- (262) Lappert, M. F. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *461* (1–2), C7.
- (263) Pauling, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69* (3), 542–553.
- (264) Chipman, J. A.; Berry, J. F. *Chem. Rev.* **2020**, *120* (5), 2409–2447.
- (265) Eisenhart, R. J.; Rudd, P. A.; Planas, N.; Boyce, D. W.; Carlson, R. K.; Tolman, W. B.; || B.; Gagliardi, L.; Lu, C. C. *Inorg Chem* **2015**, *54* (15), 7579–7592.
- (266) Guggenberger, L. J.; Schrock, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97* (10), 2935.
- (267) Heinekey, D. M.; Fine, D. A.; Harper, T. G. P.; Michel, S. T. *Can. J. Chem.* **1995**, *73* (7), 1116–1125.
- (268) Wax, M. J.; Stryker, J. M.; Buchanan, J. M.; Kovac, C. A.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106* (4), 1121–1122.
- (269) White, C.; Oliver, A. J.; Maitlis, P. M. *J.C.S. Dalt.* **1973**, 1901.
- (270) Jarvie, A. W. P.; Rowley, R. J. *J. Organomet. Chem.* **1973**, *57* (2), 261–268.
- (271) Shima, T.; Suzuki, H. *Organometallics* **2000**, *19* (13), 2420–2422.

[Chapitre VII]

- (272) Stevens, R. C.; Mclean, M. R.; Wen, T.; Carpenter, J. D.; Bau, R.; Koetzle, T. F. *Inorganica Chim. Acta* **1989**, *161* (2), 223–231.
- (273) Oishi, M.; Kato, T.; Nakagawa, M.; Suzuki, H. *Organometallics* **2008**, *27* (23), 6046–6049.
- (274) Gianetti, T. L.; Nocton, G.; Minasian, S. G.; Tomson, N. C.; Kilcoyne, A. L. D.; Kozimor, S. a.; Shuh, D. K.; Tyliszczak, T.; Bergman, R. G.; Arnold, J. J. *Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (8), 3224–3236.
- (275) Miranda-Soto, V.; Grotjahn, D. B.; DiPasquale, A. G.; Rheingold, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (40), 13200–13201.
- (276) Hughes, R. P.; Laritchev, R. B.; Williamson, A.; Incarvito, C. D.; Zakharov, L. N.; Rheingold, A. L. *Organometallics* **2002**, *21* (22), 4873–4885.
- (277) Schafer, D. F.; Wolczanski, P. T.; Lobkovsky, E. B. *Organometallics* **2011**, *30*, 34.
- (278) Lapointe, R. E.; Wolczanski, P. T.; Van Duyne, G. D. 1810; Vol. 4.
- (279) Messerle, L. W.; Jennische, P.; Schrock, R. R.; Stucky, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102* (22), 6744–6752.
- (280) Schultz, A. J.; Brown, R. K.; Williams, J. M.; Schrock, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103* (1), 169–176.
- (281) Brookhart, M.; Green, M. L. H.; Parkin, G. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2007**, *104* (17), 6908–6914.
- (282) Eisenstein, O.; Jean, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107* (5), 1177–1186.
- (283) Gordon, C. P.; Yamamoto, K.; Searles, K.; Shirase, S.; Andersen, R. A.; Eisenstein, O.; Copéret, C.; Copéret, C. **2018**.
- (284) Schrock, R. R.; Fellmann, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100* (11), 3359–3370.
- (285) Johnson, S. A.; Kiernicki, J. J.; Fanwick, P. E.; Bart, S. C. *Organometallics* **2015**, *34* (12), 2889–2895.
- (286) Clark, R. C.; Reid, J. S. *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **1995**, *51* (6), 887–897.
- (287) Altomare, A.; Burla, M. C.; Camalli, M.; Cascarano, G. L.; Giacovazzo, C.; Guagliardi, A.; Moliterni, A. G. G.; Polidori, G.; Spagna, R. *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32* (1), 115–119.
- (288) Betteridge, P. W.; Carruthers, J. R.; Cooper, R. I.; Prout, K.; Watkin, D. J. *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, *36* (6), 1487–1487.
- (289) Adamo, C.; Barone, V. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110* (13), 6158–6170.
- (290) Weigend, F.; Ahlrichs, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7* (18), 3297–3305.

[Chapitre VII]

- (291) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Had, M.; Fox, D. J. Gaussian Inc.: Wallingford CT 2013.
- (292) Andrae, D.; Häußermann, U.; Dolg, M.; Stoll, H.; Preuß, H. *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77* (2), 123–141.
- (293) Marenich, A. V.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113* (18), 6378–6396.
- (294) Roos, B. O.; Taylor, P. R.; Sigbahn, P. E. M. *Chem. Phys.* **1980**, *48* (2), 157–173.
- (295) Aquilante, F.; Autschbach, J.; Carlson, R. K.; Chibotaru, L. F.; Delcey, M. G.; De Vico, L.; Fdez. Galván, I.; Ferré, N.; Frutos, L. M.; Gagliardi, L.; Garavelli, M.; Giussani, A.; Hoyer, C. E.; Li Manni, G.; Lischka, H.; Ma, D.; Malmqvist, P. Å.; Müller, T.; Nenov, A.; Olivucci, M.; Pedersen, T. B.; Peng, D.; Plasser, F.; Pritchard, B.; Reiher, M.; Rivalta, I.; Schapiro, I.; Segarra-Martí, J.; Stenrup, M.; Truhlar, D. G.; Ungur, L.; Valentini, A.; Vancoillie, S.; Veryazov, V.; Vysotskiy, V. P.; Weingart, O.; Zapata, F.; Lindh, R. *J. Comput. Chem.* **2016**, *37* (5), 506–541.
- (296) Roos, B. O.; Lindh, R.; Malmqvist, P. Å.; Veryazov, V.; Widmark, P. O. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109* (29), 6575–6579.
- (297) Roos, B. O.; Lindh, R.; Malmqvist, P. Å.; Veryazov, V.; Widmark, P. O. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108* (15), 2851–2858.
- (298) Hess, B. A. *Phys. Rev. A* **1986**, *33* (6), 3742–3748.
- (299) Aquilante, F.; Malmqvist, P. Å.; Pedersen, T. B.; Ghosh, A.; Roos, B. O. *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4* (5), 694–702.
- (300) Aquilante, F.; Pedersen, T. B.; Lindh, R.; Roos, B. O.; Sánchez De Merás, A.; Koch, H. *J. Chem. Phys.* **2008**, *129* (2), 024113.
- (301) Aquilante, F.; Gagliardi, L.; Pedersen, T. B.; Lindh, R. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130* (15), 154107.
- (302) Aquilante, F.; Pedersen, T. B.; Lindh, R. *J. Chem. Phys.* **2007**, *126* (19), 194106.
- (303) Limberg, C. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *2007* (21), 3303–3314.
- (304) Floriani, C. *Chem. – A Eur. J.* **1999**, *5* (1), 19–23.
- (305) Marciniak, B.; Maciejewski, H. 2001; Vol. 223.
- (306) Murugavel, R.; Voigt, A.; Walawalkar, G.; Roesky, H. W. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2205–2236.
- (307) Lunder, D. M.; Lobkovsky, E. B.; Streib, W. E.; Caulton, K. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113* (5), 1837–1838.

[Chapitre VII]

- (308) LaPointe, R. E.; Wolczanski, P. T.; Van Duyne, G. D. *Organometallics* **1985**, *4* (10), 1810–1818.
- (309) Wolczanski, P. T. *Polyhedron* **1995**, *14* (22), 3335–3362.
- (310) Camp, C.; Pécaut, J.; Mazzanti, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (32), 12101–12111.
- (311) Mougel, V.; Camp, C.; Pécaut, J.; Copéret, C.; Maron, L.; Kefalidis, C. E.; Mazzanti, M. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2012**, *51* (49), 12280–12284.
- (312) Camp, C.; Kefalidis, C. E.; Pécaut, J.; Maron, L.; Mazzanti, M. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2013**, *52* (48), 12646–12650.
- (313) Chabanas, M.; Quadrelli, E. A.; Fenet, B.; Copéret, C.; Thivolle-Cazat, J.; Basset, J.-M.; Lesage, A.; Emsley, L. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2001**, *40* (23), 4493.
- (314) Feher, F. J.; Budzichowski, T. A. *Polyhedron* **1995**, *14* (22), 3239–3253.
- (315) Murugavel, R.; Voigt, A.; Walawalkar, M. G. G.; Roesky, H. W. W. *Chem. Rev.* **2019**, *96* (6), 2205–2236.
- (316) Guillo, P.; Fasulo, M. E.; Lipschutz, M. I.; Tilley, T. D. *Dalt. Trans.* **2013**, *42* (6), 1991–1995.
- (317) Oishi, M.; Kino, M.; Saso, M.; Oshima, M.; Suzuki, H. *Organometallics* **2012**, *31* (1), 4658–4661.
- (318) Hostetler, M. J.; Butts, M. D.; Bergman, R. G. *Organometallics* **1993**, *12* (1), 65–75.
- (319) Yamamoto, K.; Higashida, K.; Nagae, H.; Tsurugi, H.; Mashima, K. *Helv. Chim. Acta* **2016**, *99* (11), 848–858.
- (320) Dunn, P. L.; Beaumier, E. P.; Tonks, I. A. *Polyhedron* **2020**, *181*, 114471.
- (321) Duchateau, R.; Cremer, U.; Harmsen, R. J.; Mohamud, S. I.; Abbenhuis, H. C. L.; van Santen, R. A.; Meetsma, A.; Thiele, S. K.-H.; van Tol, M. F. H.; Kranenburg, M. *Organometallics* **1999**, *18* (26), 5447–5459.
- (322) Feher, F. J.; Budzichowski, T. A.; Blanski, R. L.; Weller, K. J.; Ziller, J. W. *Organometallics* **1991**, *10* (7), 2526–2528.
- (323) Chabanas, M.; Quadrelli, E. A.; Fenet, B.; Copéret, C.; Thivolle-Cazat, J.; Basset, J.-M.; Lesage, A.; Emsley, L. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2001**, *40* (23), 4493.
- (324) Copéret, C.; Maury, O.; Thivolle-Cazat, J.; Basset, J. M. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2001**, *40* (12), 2331–2334.
- (325) Zhao, D.; Huo, Q.; Feng, J.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120* (24), 6024–6036.
- (326) Impéror-Clerc, M.; Grillo, I.; Khodakov, A. Y.; Durand, D.; Zholobenko, V. L. *Chem. Commun.*

2007, No. 8, 834–836.

- (327) Dufaud, V.; Niccolai, G. P.; Thivolle-Cazat, J.; Basset, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117* (15), 4288–4294.
- (328) Belkova, N. In *Spectroscopic Properties of Inorganic and Organometallic Compounds*; 2012.
- (329) D. C. Koningsberger; R. Prins. In *X-Ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*; Wiley, 1988; pp 1–688.
- (330) Baker, M. L.; Mara, M. W.; Yan, J. J.; Hodgson, K. O.; Hedman, B.; Solomon, E. I. *Coord Chem Rev* **2017**, *345*, 182–208.
- (331) Davidson, P. J.; Lappert, M. F.; Pearce, R. *J. Organomet. Chem.* **1973**, *57* (2), 269–277.
- (332) Soignier, S.; Taoufik, M.; Le Roux, E.; Saggio, G.; Dablemont, C.; Baudouin, A.; Lefebvre, F.; De Mallmann, A.; Thivolle-Cazat, J.; Basset, J.-M.; Sunley, G.; Maunders, B. M. **2006**.
- (333) Pasha, F. A.; Cavallo, L.; Basset, J. M. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 1868–1874.
- (334) Abe, H.; Aquilanti, G.; Boada, R.; Bunker, B.; Glatzel, P.; Nachtegaal, M.; Pascarelli, S. *J. Synchrotron Radiat.* **2018**, *25* (4), 972–980.
- (335) Corriu, R. J. P.; Guari, Y.; Mehdi, A.; Reyé, C.; Thieuleux, C.; Datas, L. *Chem. Commun.* **2001**, *36* (8), 763–764.
- (336) Graf, R.; Demco, D. E.; Gottwald, J.; Hafner, S.; Spiess, H. W. *J. Chem. Phys.* **1997**, *106* (3), 885–895.
- (337) Brown, S. P.; Schnell, I.; Brand, J. D.; Müllen, K.; Spiess, H. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121* (28), 6712–6718.
- (338) Brown, S. P.; Spiess, H. W. *Chem. Rev.* **2001**, *101* (12), 4125–4155.
- (339) Hohwy, M.; Jakobsen, H. J.; Edén, M.; Levitt, M. H.; Nielsen, N. C. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108* (7), 2686–2694.
- (340) Marion, D.; Ikura, M.; Tschudin, R.; Bax, A. *J. Magn. Reson.* **1989**, *85* (2), 393–399.
- (341) Edén, M.; Levitt, M. H. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *293* (3–4), 173–179.
- (342) Carravetta, M.; Schmedt auf der Günne, J.; Levitt, M. H. *J. Magn. Reson.* **2003**, *162* (2), 443–453.
- (343) Schnell, I.; Lupulescu, A.; Hafner, S.; Demco, D. E.; Spiess, H. W. *J. Magn. Reson.* **1998**, *133* (1), 61–69.
- (344) Schnell, I.; Spiess, W. H. *J. Magn. Reson.* **2001**, *151* (2), 153–227.
- (345) Shantz, D. F.; Schmedt Auf Der Günne, J.; Koller, H.; Lobo, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*

[Chapitre VII]

- (28), 6659–6663.
- (346) Kresse, G.; Furthmüller, J. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **1996**, *54* (16), 11169–11186.
- (347) Kresse, G.; Furthmüller, J. *Comput. Mater. Sci.* **1996**, *6* (1), 15–50.
- (348) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77* (18), 3865–3868.
- (349) Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132* (15), 154104.
- (350) Blöchl, P. E. *Phys. Rev. B* **1994**, *50* (24), 17953–17979.
- (351) Joubert, D. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **1999**, *59* (3), 1758–1775.
- (352) Rozanska, X.; Delbecq, F.; Sautet, P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12* (45), 14930–14940.
- (353) Ravel, B.; Newville, M. *J. Synchrotron Radiat.* **2005**, *12* (4), 537–541.
- (354) Atzrodt, J.; Derdau, V.; Kerr, W. J.; Reid, M. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2018**, *57* (12), 3022–3047.
- (355) Katsnelson, A. *Nat. Med.* **2013**, *19* (6), 656.
- (356) Meanwell, N. A. *Journal of Medicinal Chemistry*. American Chemical Society April 28, 2011, pp 2529–2591.
- (357) Gómez-Gallego, M.; Sierra, M. A. *Chemical Reviews*. American Chemical Society August 10, 2011, pp 4857–4963.
- (358) Isin, E. M.; Elmore, C. S.; Nilsson, G. N.; Thompson, R. A.; Weidolf, L. *Chem. Res. Toxicol.* **2012**, *25* (3), 532–542.
- (359) Elmore, C. S. *Annu. Rep. Med. Chem.* **2009**, *44* (1), 515–534.
- (360) Golden, J. T.; Peterson, T. H.; Holland, P. L.; Bergman, R. G.; Andersen, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120* (1), 223–224.
- (361) Klei, S. R.; Golden, J. T.; Tilley, T. D.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (10), 2092–2093.
- (362) Golden, J. T.; Andersen, R. A.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (24), 5837–5838.
- (363) Hostetler, M. J.; Butts, M. D.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115* (7), 2743–2752.
- (364) Thorn, D. L.; Milstein, D.; Gibson, V. C.; Grebenik, P. D.; Green, M. L. H.; Tolman, C. A.; Kang, J. W.; Moseley, K.; Maitlis, P. M.; Wolczanski, P. T.; Bercaw, J. E.; Watson, P. L.; Janowicz, A. H.; Bergman, R. G. *J. Chem. Soc., Chem. Commun* **1985**, *107* (2), 3929.
- (365) Atzrodt, J.; Derdau, V.; Fey, T.; Zimmermann, J. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2007**, *46* (41), 7744–

[Chapitre VII]

7765.

- (366) Lockley, W. J. S. *J. Label. Compd. Radiopharm.* **2007**, *50* (9–10), 779–788.
- (367) Salter, R. J. *J. Label. Compd. Radiopharm.* **2010**, *53* (11–12), 645–657.
- (368) Lockley, W. J. S. *J. Label. Compd. Radiopharm.* **2010**, *53* (11–12), 668–673.
- (369) Hesk, D.; Lavey, C. F.; McNamara, P. J. *J. Label. Compd. Radiopharm.* **2010**, *53* (11–12), 722–730.
- (370) Crabtree, R. *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12* (9), 331–337.
- (371) Lee, H. M.; Jiang, T.; Stevens, E. D.; Nolan, S. P. *Organometallics* **2001**, *20* (6), 1255–1258.
- (372) Vázquez-Serrano, L. D.; Owens, B. T.; Buriak, J. M. *Chem. Commun.* **2002**, *21* (21), 2518–2519.
- (373) Brown, J. A.; Irvine, S.; Kennedy, A. R.; Kerr, W. J.; Andersson, S.; Nilsson, G. N. *Chem. Commun.* **2008**, No. 9, 1115.
- (374) Iluc, V. M.; Fedorov, A.; Grubbs, R. H. *Organometallics* **2012**, *31* (1), 39–41.
- (375) Zhou, J.; Hartwig, J. F. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2008**, *47* (31), 5783–5787.
- (376) Prechtel, M. H. G.; Hölscher, M.; Ben-David, Y.; Theyssen, N.; Milstein, D.; Leitner, W. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *2008* (22), 3493–3500.
- (377) Prechtel, M. H. G.; Hölscher, M.; Ben-David, Y.; Theyssen, N.; Loschen, R.; Milstein, D.; Leitner, W. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2007**, *46* (13), 2269–2272.
- (378) Smith, J. D.; Durrant, G.; Ess, D. H.; Gelfand, B. S.; Piers, W. E. **2020**.
- (379) Pony Yu, R.; Hesk, D.; Rivera, N.; Pelczer, I. I.; Chirik, P. J. *Nature* **2016**, *529* (7585), 195–199.
- (380) Palazzolo, A.; Naret, T.; Daniel-Bertrand, M.; Buisson, D.; Tricard, S.; Lesot, P.; Coppel, Y.; Chaudret, B.; Feuillastre, S.; Pieters, G. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2020**, *59* (47), 20879–20884.
- (381) Gao, L.; Perato, S.; Garcia-Argote, S.; Taglang, C.; Martínez-Prieto, L. M.; Chollet, C.; Buisson, D. A.; Dauvois, V.; Lesot, P.; Chaudret, B.; Rousseau, B.; Feuillastre, S.; Pieters, G. *Chem. Commun.* **2018**, *54* (24), 2986–2989.
- (382) Karunananda, M. K.; Mankad, N. P. *Organometallics* **2017**, *36* (1), 220–227.
- (383) Karunananda, M. K.; Mankad, N. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (46), 14598–14601.
- (384) Hidalgo, N.; Maya, C.; Campos, J. *Chem. Commun.* **2019**, *55* (60), 8812–8815.
- (385) Hidalgo, N.; Moreno, J. J.; Pérez-Jiménez, M.; Maya, C.; López-Serrano, J.; Campos, J. *Chem.*

[Chapitre VII]

- *A Eur. J.* **2020**, chem.202000841.

- (386) Riddlestone, I. M.; Rajabi, N. A.; Lowe, J. P.; Mahon, M. F.; Macgregor, S. A.; Whittlesey, M. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (35), 11081–11084.
- (387) Thomas, C. M.; Napoline, J. W.; Rowe, G. T.; Foxman, B. M. *Chem. Commun.* **2010**, *46* (31), 5790–5792.
- (388) Karunananda, M. K.; Parmelee, S. R.; Waldhart, G. W.; Mankad, N. P. *Organometallics* **2015**, *34* (15), 3857–3864.
- (389) Oishi, M.; Suzuki, H. *Inorg. Chem.* **2009**, *48* (6), 2349–2351.
- (390) Beattie, J. W.; Wang, C.; Zhang, H.; Krogman, J. P.; Foxman, B. M.; Thomas, C. M. *Dalt. Trans.* **2020**, *49* (8), 2407–2411.
- (391) Baranger, A. M.; Hollander, F. J.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115* (17), 7890–7891.
- (392) Baranger, A. M.; Hollander, F. J.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115* (17), 7890–7891.
- (393) Mazzacano, T. J.; Mankad, N. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (46), 17258–17261.
- (394) Lefort, L.; Copéret, C.; Taoufik, M.; Thivolle-Cazat, J.; Basset, J. M. *Chem. Commun.* **2000**, *36* (8), 663–664.
- (395) Pony Yu, R.; Hesk, D.; Rivera, N.; Pelczer, I. I.; Chirik, P. J.; Pony Yu, R.; Hesk, D.; Rivera, N.; Pelczer, I. I. *Nature* **2016**, *529* (7585), 195–199.
- (396) Pike, S. D.; Crimmin, M. R.; Chaplin, A. B. *Chem. Commun.* **2017**, *53* (26), 3615–3633.
- (397) Zhang, S.; Tamm, M.; Nomura, K. *Organometallics* **2011**, *30* (10), 2712–2720.
- (398) Yung, C. M.; Skaddan, M. B.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (40), 13033–13043.
- (399) Brown, J. A.; Cochrane, A. R.; Irvine, S.; Kerr, W. J.; Mondal, B.; Parkinson, J. A.; Paterson, L. C.; Reid, M.; Tuttle, T.; Andersson, S.; Nilsson, G. N. *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356* (17), 3551–3562.
- (400) Andino, J. G.; Kilgore, U. J.; Pink, M.; Ozarowski, A.; Krzystek, J.; Telser, J.; Baik, M. H.; Mindiola, D. J. *Chem. Sci.* **2010**, *1* (3), 351–356.
- (401) Flores, J. A.; Cavaliere, V. N.; Buck, D.; Pintér, B.; Chen, G.; Crestani, M. G.; Baik, M. H.; Mindiola, D. J. *Chem. Sci.* **2011**, *2* (8), 1457–1462.
- (402) Bailey, B. C.; Fan, H.; Baum, E. W.; Huffman, J. C.; Baik, M. H.; Mindiola, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (46), 16016–16017.
- (403) Bailey, B. C.; Fan, H.; Huffman, J. C.; Baik, M. H.; Mindiola, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*

[Chapitre VII]

- (28), 8781–8793.
- (404) Vilardo, J. S.; Lockwood, M. A.; Hanson, L. G.; Clark, J. R.; Parkin, B. C.; Fanwick, P. E.; Rothwell, I. P. *J. Chem. Soc. - Dalt. Trans.* **1997**, No. 18, 3353–3362.
- (405) Wolczanski, P. T. *Organometallics* **2018**, *37* (4), 505–516.
- (406) Carbó, J. J.; García-López, D.; Gómez-Pantoja, M.; González-Pérez, J. I.; Martín, A.; Mena, M.; Santamaría, C. *Organometallics* **2017**, *36* (16), 3076–3083.
- (407) Walsh, P. J.; Hollander, F. J.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110* (26), 8729–8731.
- (408) Cummins, C. C.; Baxter, S. M.; Wolczanski, P. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110* (26), 8731–8733.
- (409) Fostvedt, J. I.; Grant, L. N.; Kriegel, B. M.; Obenhuber, A. H.; Lohrey, T. D.; Bergman, R. G.; Arnold, J. *Chem. Sci.* **2020**, *11* (42), 11613–11632.
- (410) Beguerie, M.; Dinoi, C.; Del Rosal, I.; Faradji, C.; Alcaraz, G.; Vendier, L.; Sabo-Etienne, S. *ACS Catal.* **2018**, *8* (2), 939–948.
- (411) Castro, L.; Kirillov, E.; Miserque, O.; Welle, A.; Haspeslagh, L.; Carpentier, J. F.; Maron, L. *ACS Catal.* **2015**, *5* (1), 416–425.
- (412) Weymuth, T.; Couzijn, E. P. A.; Chen, P.; Reiher, M. *J. Chem. Theory Comput.* **2014**, *10* (8), 3092–3103.
- (413) Dibeler, V. H.; Mohler, F. L. *J. Res. Natl. Bur. Stand. (1934)*. **1950**, *45*, 441–444.
- (414) Schoofs, B.; Martens, J. A.; Jacobs, P. A.; Schoonheydt, R. A. *J. Catal.* **1999**, *183* (2), 355–367.
- (415) Mirich, A.; Miller, T. H.; Klotz, E.; Mattson, B. **2015**.
- (416) Basset, J.-M.; Coperet, C.; Soulivong, D.; Taoufik, M.; Cazat, J. T. *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43* (2), 323–334.
- (417) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98* (7), 5648–5652.
- (418) Perdew, J. P.; Chevary, J. A.; Vosko, S. H.; Jackson, K. A.; Pederson, M. R.; Singh, D. J.; Fiolhais, C. *Phys. Rev. B* **1992**, *46* (11), 6671–6687.
- (419) Bergner, A.; Dolg, M.; Küchle, W.; Stoll, H.; Preuß, H. *Mol. Phys.* **1993**, *80* (6), 1431–1441.
- (420) Ehlers, A. W.; Böhme, M.; Dapprich, S.; Gobbi, A.; Höllwarth, A.; Jonas, V.; Köhler, K. F.; Stegmann, R.; Veldkamp, A.; Frenking, G. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *208* (1–2), 111–114.
- (421) Ditchfield, R.; Hehre, W. J.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1971**, *54* (2), 720–723.
- (422) Hehre, W. J.; Ditchfield, K.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56* (5), 2257–2261.

[Chapitre VII]

- (423) Hariharan, P. C.; Pople, J. A. *Theor. Chim. Acta* **1973**, 28 (3), 213–222.
- (424) Francl, M. M.; Pietro, W. J.; Hehre, W. J.; Binkley, J. S.; Gordon, M. S.; DeFrees, D. J.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1982**, 77 (7), 3654–3665.
- (425) Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. *Chem. Rev.* **1988**, 88 (6), 899–926.
- (426) Grimme, S.; Ehrlich, S.; Goerigk, L. *J. Comput. Chem.* **2011**, 32 (7), 1456–1465.

Chapitre VIII

Annexes

VIII. Annexes

Tableau S 1 – Paramètres métriques de la sphère de coordination des atomes de Ta et Hf dans différents composés, obtenus par DRX (noir), EXAFS (vert) et calculs DFT (bleu)

Sample	C		O		Ir	
	N ^[a]	r [Å] ^[b]	N ^[a]	r [Å] ^[b]	N ^[a]	r [Å] ^[b]
1	3	2.21(1)	-	-	1	2.3559(6)
1-DFT	3	2.164 ^[d]	-	-	1	2.382 ^[d]
2	3	2.19(2)	-	-	1	2.6773(4)
3	2	2.17(3)	-	-	1	2.4291(9)
3-DFT	2	2.184 ^[d]	-	-	1	2.412 ^[d]
					1	2.648 ^[d]
8	1	2.16(1)	2	1.883(8)	1	2.3992(6)
10	2	2.208	1	1.916(7)	1	2.6981(8)
12	1	2.17(1)	1	1.880(9)	1	2.4115(7)
					1	2.6001(8)
15	2	2.16(2)	1	1.871(2)	1	2.386(6)
17	2	2.15(1)	1	1.876(6)	1	2.350(2)
18	1	2.185(9)	1	1.902(5)	1	2.3893(5)
					1	2.6113(4)
19	1	2.051(6)	1	1.905(6)	1	2.371(4)
	1	2.180(3)				
19-DFT	2	2.161 ^[d]	1	1.923 ^[d]	1	2.375 ^[d]
20	2	2.21(1)	1	1.974(8)	1	2.698(2)
			1	2.959(4)		
23	1	2.204(9)	1	1.905(6)	1	2.402(7)
					1	2.603(5)
23-DFT	1	2.190 ^[d]	1	1.922 ^[d]	1	2.406 ^[d]
					1	2.656 ^[d]

[a] Nombre de voisins; [b] Distance entre Ta/Hf et le(s) atome(s) voisin(s) ; [d] Valeur moyenne.

Tableau S 2 - Données cristallographiques obtenues par DRX

Compound	1	2	3	4
Formula	C ₂₅ H ₄₈ Ir ₁ Ta ₁	C ₂₅ H ₄₈ Hf ₁ Ir ₁	C ₃₀ H ₅₂ Ir ₂ Ta ₁	C ₄₀ H ₇₆ Ir ₂ Ta ₂
cryst syst	Monoclinic	Monoclinic	Triclinic	Monoclinic
space group	P2 ₁ /n	P12 ₁ /c ₁	P-1	C2/c
volume (Å ³)	2813.6(5)	2840.2(3)	1616.1(2)	4322.8(4)
a (Å)	10.6696(10)	9.9513(6)	9.3209(9)	14.4502(10)
b (Å)	16.3169(16)	17.7057(9)	12.0218(9)	18.8905(9)
c (Å)	16.1767(15)	16.2227(10)	15.9499(10)	15.8769(9)
α (deg)	90	90	78.501(7)	90
β (deg)	92.512(9)	96.463(3)	73.234(8)	94.102(5)
γ (deg)	90	90	72.069(2)	90
Z	4	4	2	4
formula weight (g/mol)	721.82	719.37	978.11	1303.38
density (g cm ⁻³)	1.704	1.682	2.010	2.003
absorption coefficient (mm ⁻¹)	8.618	8.340	11.605	11.206
F(000)	1392			2464
θ _{max} (°)	29.523	29.877	29.178	33.036
temp (K)	150.0(1)	150.0(1)	150.0(1)	150.0(1)
total no. reflections	30657	44829	41156	35405
unique reflections [R(int)]	6949 [0.081]	7405[0.091]	8244 [0.068]	7549 [0.055]
no. refined parameters	300	273	299	200
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.051, wR2 = 0.154	R1 = 0.0432, wR2 = 0.1051	R1 = 0.0704, wR2 = 0.1450	R1 = 0.040, wR2 = 0.099
Goof	0.989	0.959	1.027	1.017

Tableau S 3 - Données cristallographiques obtenues par DRX (suite)

Compound	5	6	7	8
Formula	C ₂₅ H ₄₇ IrLiTa	C ₂₇ H ₄₃ IrKTa	C ₃₈ H ₆₄ HfIr ₂ LiO ₂	C ₃₉ H ₇₉ O ₈ Si ₂ Ir ₁ Ta ₁
cryst syst	orthorhombic	triclinic	monoclinic	Triclinic
space group	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>p</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> -1
volume (Å ³)	5459.2(7)	1446.6(3)	4223.72(14)	2459.9(3)
a (Å)	12.6806(8)	11.8054(12)	20.9222(4)	9.8249(8)
b (Å)	17.4431(11)	12.2538(10)	10.53720(10)	11.9731(9)
c (Å)	24.681(2)	12.3177(11)	21.5951(4)	21.9610(11)
α (deg)	90	63.205(8)	90	94.585(5)
β (deg)	90	65.685(9)	117.480(2)	95.530(6)
γ (deg)	90	82.249(8)	90	105.728(7)
Z	8	2	4	2
formula weight (g/mol)	727.71	779.90	1122.72	1105.38
density (g cm ⁻³)	1.771	1.790	1.766	1.492
absorption coefficient (mm ⁻¹)	8.883	8.528	8.764	5.015
F(000)	2800.0	748.0		1110
θ _{max} (°)	29.694	29.464	29.671	29.687
temp (K)	100.01(10)	150(1)	293(2)	150.0(1)
total no. reflections	40682	25197	59132	43235
unique reflections [R(int)]	13101 [0.0475]	7164 [0.071]	10608 [0.0853]	12148 [0.055]
no. refined parameters	241	277	1784	460
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0564, wR2 = 0.1170	R1 = 0.0536, wR2 = 0.1409	R1 = 0.0593, wR2 = 0.1196	R1 = 0.073, wR2 = 0.186
GoF	1.071	0.975	1.093	1.031

Tableau S 4 - Données cristallographiques obtenues par DRX (suite)

Compound	10	12	13	15
Formula	C ₃₂ H ₆₄ HfIrO ₄ Si	C ₃₇ H ₆₈ O ₄ Si ₁ Ir ₂ Ta ₁	C ₄₉ H ₅₉ IrO ₄ Ta	C ₃₈ H ₅₀ O ₁ Ir ₁ Ta ₁
cryst syst	Monoclinic4	Monoclinic	monoclinic	Triclinic
space group	P 2 ₁ /c	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n	P-1
volume (Å ³)	4010.2(9)	4294.5(9)	4419.79(5)	3540.51(13)
a (Å)	12.5586(14)	9.8292(9)	11.14450(10)	11.3629(2)
b (Å)	27.724(2)	40.185(6)	21.29120(10)	18.5429(4)
c (Å)	13.0287(17)	11.8503(11)	18.95870(10)	18.9187(3)
α (deg)	90	90	90	63.368(2)
β (deg)	117.868(17)	113.437(12)	100.7350(10)	83.6700(10)
γ (deg)	90	90	90	85.9320(10)
Z	4	4	4	4
formula weight (g/mol)	911.63	1170.35	1085.11	895.93
density (g cm ⁻³)	1.150	1.810	1.631	1.681
absorption coefficient (mm ⁻¹)	5.960	8.784	5.523	6.869
F(000)	1804.0			1744
θ _{max} (°)	28.5360	29.245	29.723	37.822
temp (K)	15.0 (1)	150.0(1)	150.0 (1)	150.0(1)
total no. reflections	38825	36283	60033	130323
unique reflections [R(int)]	11347[0.076]	10402 [0.069]	11121 [0.0337]	36218 [0.051]
no. refined parameters	353	428	511	761
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0571, wR2 = 0.1227	R1 = 0.0723, wR2 = 0.1489	R1 = 0.0336, wR2 = 0.0570	R1 = 0.038, wR2 = 0.071
GoF	1.048	1.053	1.079	1.103

Tableau S 5 - Données cristallographiques obtenues par DRX (suite)

Compound	17	18
Formula	C ₄₈ H ₁₀₀ O ₁₃ Si ₈ Ir ₁ Ta ₁	C ₅₈ H ₁₁₆ O ₁₃ Si ₈ Ir ₂ Ta ₁
cryst syst	Triclinic	Triclinic
space group	P-1	P-1
volume (Å ³)	6707.5(3)	3860.8(3)
a (Å)	17.4663(4)	13.6875(6)
b (Å)	19.6418(5)	17.1155(7)
c (Å)	20.5716(5)	17.1442(7)
α (deg)	99.278(2)	75.359(4)
β (deg)	93.183(2)	84.219(4)
γ (deg)	104.554(2)	85.629(4)
Z	4	2
formula weight (g/mol)	1483.14	1811.57
density (g cm ⁻³)	1.469	1.558
absorption coefficient (mm ⁻¹)	3.806	5.027
θ _{max} (°)	29.756	29.867
temp (K)	150.0(1)	150.0(1)
total no. reflections	175800	101240
unique reflections [R(int)]	34493 [0.061]	19830 [0.077]
no. refined parameters	1390	769
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0599, wR2 = 0.1454	R1 = 0.0594, wR2 = 0.1401
Goof	1.089	1.115

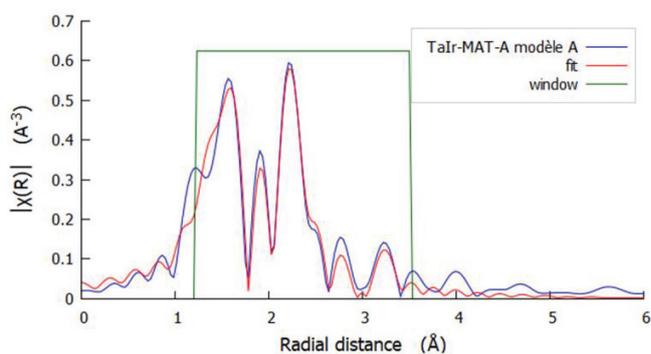
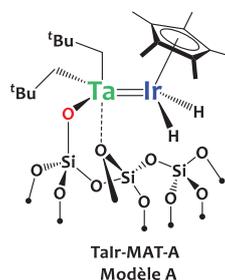
Tableau S 6 – Ajustement par combinaison linéaire (LCF) des données XAS de TaIr-MAT-B utilisant 5 références dans une gamme d'énergie de -30 eV à +80 eV par rapport au saut de seuil Ta_{LIII}. Pour chaque simulation et ajustement, le R-factor, χ^2 -réduit et les contributions de chaque référence sont reportés.

Combinaison	R-factor	Red- χ^2	(A)-TaIr-MAT-A	(B)-TaIr ₂ -MAT-A	(C)-21	(D)-1	(E)-3
ABC	7,30E-06	2,60E-06	0,509 (4)	0,194 (2)	0,296 (16)	-	-
BCD	3,47E-05	1,26E-05	-	0,452 (3)	0,480 (15)	0,068 (1)	-
BCE	4,64E-05	1,68E-05	-	0,418(3)	0,491(16)	-	0,091(2)
AB	1,68E-04	6,06E-05	0,877(9)	0,123(7)	-	-	-
ABD	1,72E-04	6,23E-05	0,901(24)	0,099(17)	-	0,000(5)	-
ABE	1,73E-04	6,26E-05	0,903(16)	0,097(14)	-	-	0,000(7)
AC	2,45E-04	8,85E-05	0,865(16)	-	0,135(16)	-	-
ACD	2,45E-04	8,88E-05	0,871(15)	-	0,129(22)	0,000(2)	-
ACE	2,46E-04	8,91E-05	0,886(16)	-	0,114(22)	-	0,000(4)
BC	2,75E-04	9,92E-05	-	0,347(7)	0,653(6)	-	-
AD	2,87E-04	1,04E-04	1,000(7)	-	-	0,000(3)	-
AE	2,87E-04	1,04E-04	1,000(7)	-	-	-	0,000(4)
ADE	2,87E-04	1,04E-04	1,000(34)	-	-	0,000(18)	0,000(28)

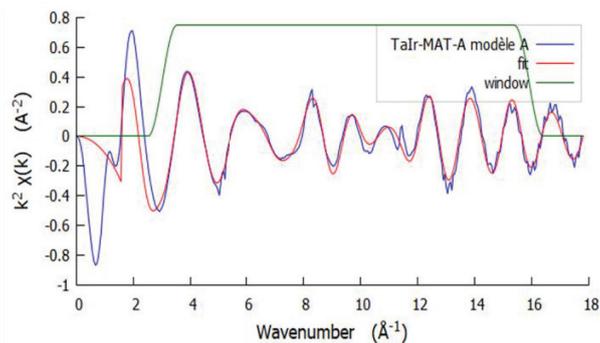
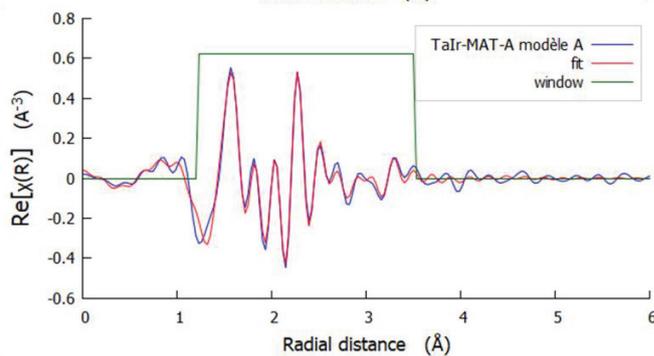
Tableau S 7 - Ajustement par combinaison linéaire (LCF) des données XAS de TaIr-MAT-B utilisant 5 références dans une gamme de nombre d'onde de 2.5 à 15.3 Å⁻¹. Pour chaque simulation et ajustement, le R-factor, χ^2 -réduit et les contributions de chaque référence sont reportés.

Combinaison	R-factor	Red- χ^2	(A)-TaIr-MAT-A	(B)-TaIr ₂ -MAT-A	(C)-21	(D)-1	(E)-3
ABC	2,58E-02	9,00E-04	0,438(24)	0,240(37)	0,322(13)	-	-
ACE	3,80E-02	1,32E-03	0,604(19)	-	0,298(16)	-	0,099(11)
BCD	4,59E-02	1,60E-03	-	0,394(32)	0,480(12)	0,126(14)	-
AC	4,99E-02	1,74E-03	0,743(18)	-	0,257(18)	-	-
BCE	5,83E-02	2,04E-03	-	0,429(33)	0,524(13)	-	0,048(16)
BC	6,02E-02	2,09E-03	-	0,479(13)	0,521(20)	-	-
AB	8,10E-02	2,82E-03	0,870(26)	0,130(26)	-	-	-
AE	8,61E-02	2,99E-03	0,955(16)	-	-	-	0,045(16)
CDE	1,36E-01	4,74E-03	-	-	0,640(45)	0,151(32)	0,209(26)
CE	1,48E-01	5,13E-03	-	-	0,692(69)	-	0,308(16)
CD	1,71E-01	5,94E-03	-	-	0,637(26)	0,363(20)	-
BD	3,19E-01	1,11E-02	-	0,675(34)	-	0,325(35)	-
DE	7,68E-01	2,67E-02	-	-	-	0,810(61)	0,190(61)

TaIr-MAT-A modèle A : (avec interaction d'un pont siloxane)



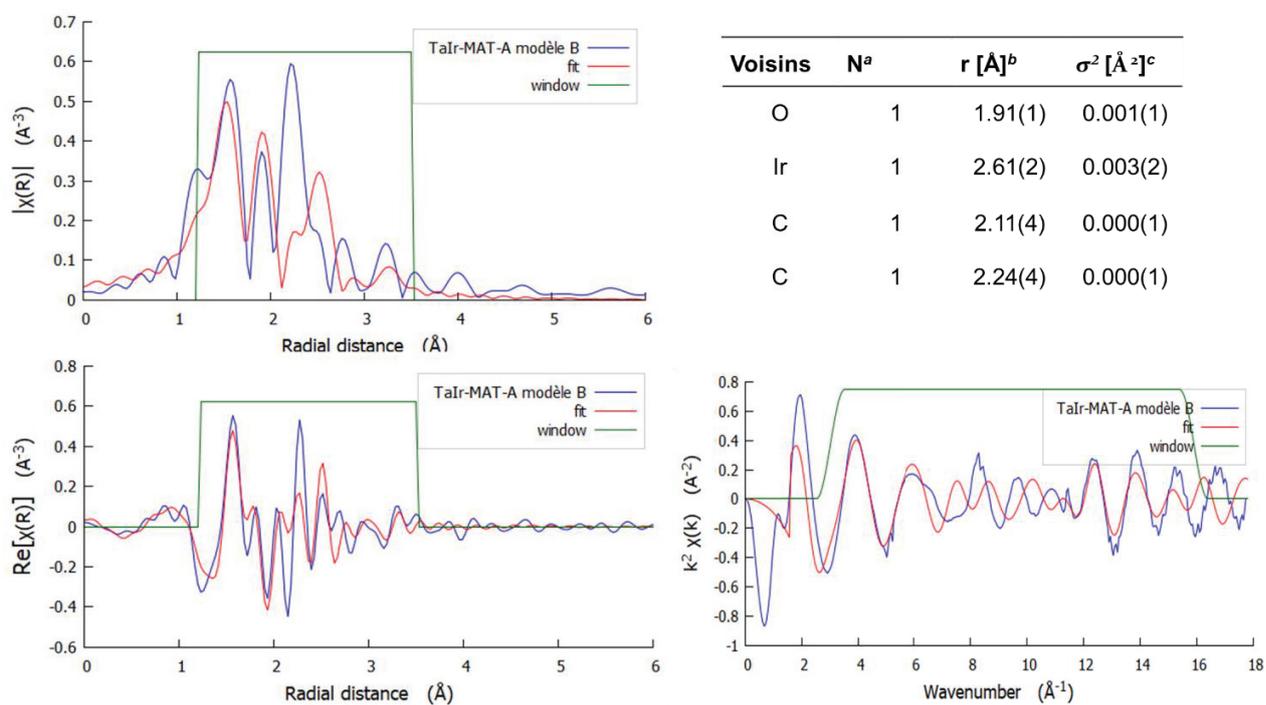
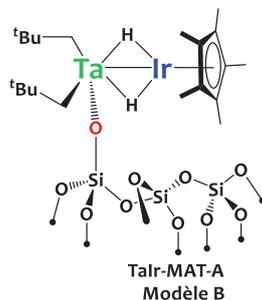
Voisins	N ^a	r [Å] ^b	σ ² [Å ²] ^c
O	1	1.90(1)	0.001(1)
O	1	2.08(2)	0.003(1)
Ir	1	2.37(1)	0.003(1)
C	1	2.04(2)	0.001(1)
C	1	2.17(5)	0.001(1)



Reduced chi-square = 61.1

Figure S 1 - Transformée de Fourier des données EXAFS au seuil Ta L_{III} du composé TaIr-MAT-A dans les espaces R (gauche) et K (droite). Données expérimentales (lignes rouges continues) ; Fit (lignes noires discontinues). Paramètres structuraux dérivés de la simulation des données EXAFS avec le modèle A: [a] nombre de voisins ; [b] distance avec l'atome de Ta ; [c] facteur de Debye-Waller.

TaIr-MAT-A modèle B : (avec des hydrures pontants)



Reduced chi-square = 773.4

Figure S 2 - Transformée de Fourier des données EXAFS au seuil Ta L_{III} du composé TaIr-MAT-A dans les espaces R (gauche) et K (droite). Données expérimentales (lignes rouges continues) ; Fit (lignes noires discontinues). Paramètres structuraux dérivés de la simulation des données EXAFS avec le modèle B: [a] nombre de voisins ; [b] distance avec l'atome de Ta ; [c] facteur de Debye-Waller.

Hfir-MAT-A modèle A : (sans interaction d'un pont siloxane)

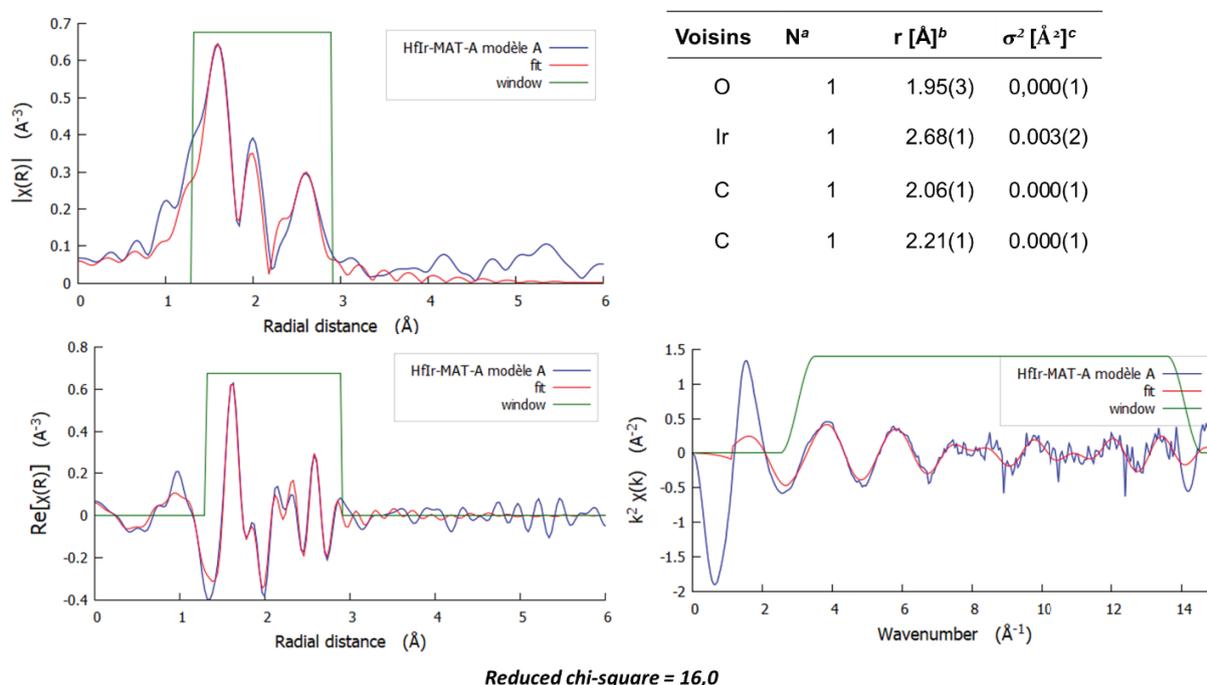
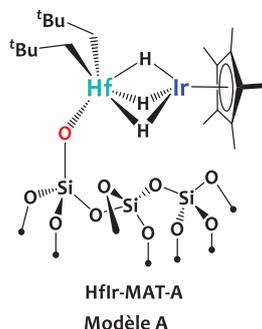
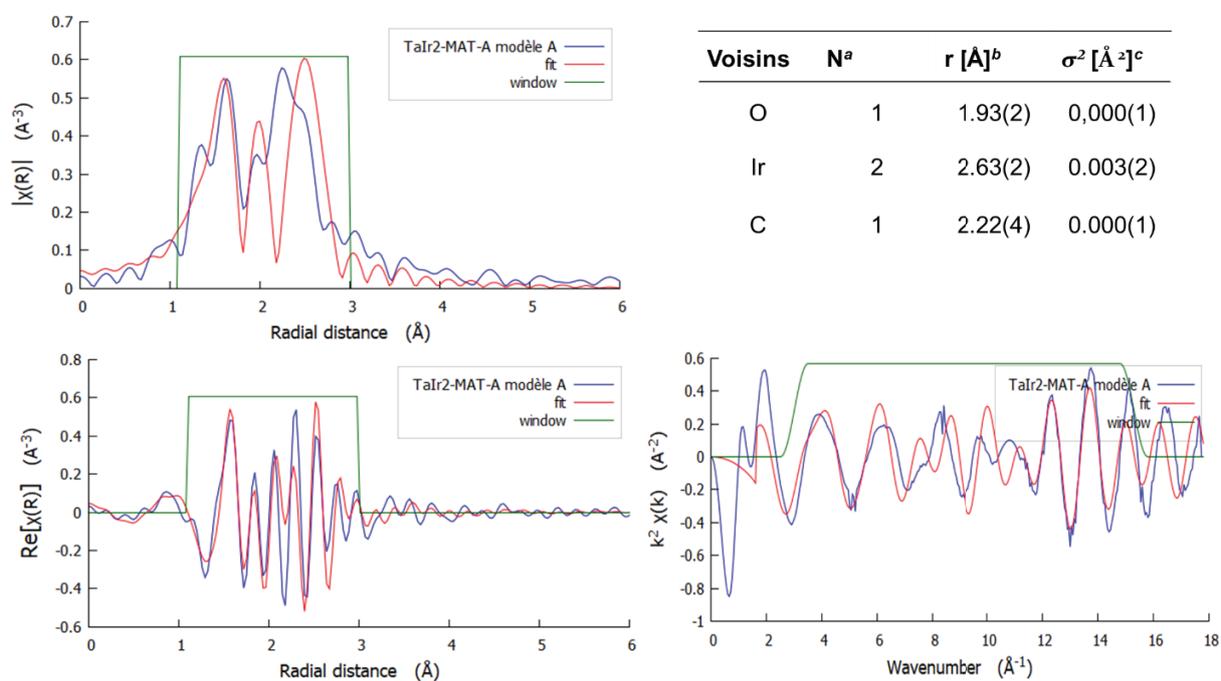
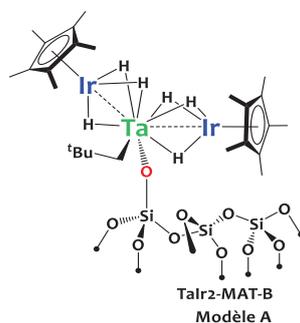


Figure S 4 - Transformée de Fourier des données EXAFS au seuil Hf L_{III} du composé Hfir-MAT-A dans les espaces R (gauche) et K (droite). Données expérimentales (lignes rouges continues) ; Fit (lignes noires discontinues). Paramètres structuraux dérivés de la simulation des données EXAFS avec le modèle A: [a] nombre de voisins ; [b] distance avec l'atome de Hf ; [c] facteur de Debye-Waller.

TaIr2-MAT-A modèle A : (avec des hydrides pontants les deux atomes d'iridium)



Reduced chi-square = 2717,7

Figure S 5 - Transformée de Fourier des données EXAFS au seuil Ta L_{III} du composé TaIr2-MAT-A dans les espaces R (gauche) et K (droite). Données expérimentales (lignes rouges continues) ; Fit (lignes noires discontinues). Paramètres structuraux dérivés de la simulation des données EXAFS avec le modèle A: [a] nombre de voisins ; [b] distance avec l'atome de Ta ; [c] facteur de Debye-Waller.

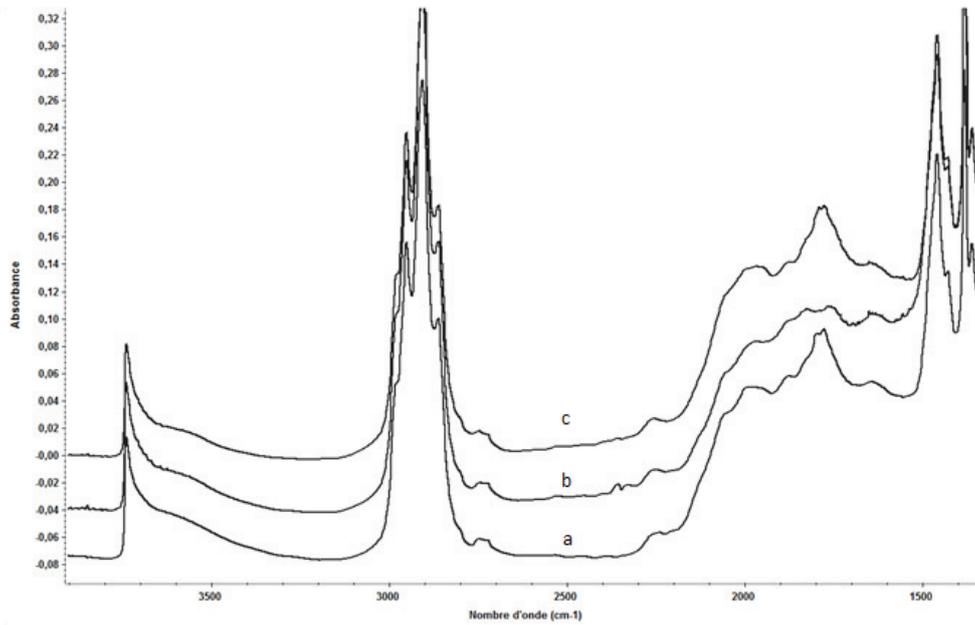
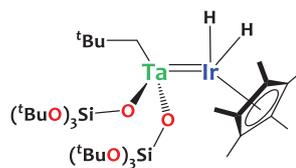


Figure S 7 – Evolution du spectre infrarouge de TaIr-MAT-H3 a) pastillé ; b) après exposition à une atmosphère de D₂ (700 mBar) pendant 10 min à 25°C ; c) après remplacement de D₂ par H₂ (700 mBar) pendant 10 min à 25°C. Le signal attribué à la vibration Ta-H vers les 1800 cm⁻¹ disparaît du spectre en raison de l'échange H/D et est restauré sur le spectre c.

Annexe structures

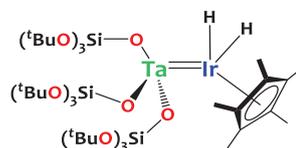
Numéro	Nom	Structure	Description
1	$[\{\text{Ta}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_3\}\{\text{IrH}_2(\text{Cp}^*)\}]$		Paragraphe II.2.1 page 71
2	$[\text{Hf}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_3(\mu\text{-H})_3\text{IrCp}^*]$		Paragraphe II.2.2 page 80
3	$[\{\text{Ta}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_2\}\{\text{Ir}_2\text{H}_5(\text{Cp}^*)_2\}]$		Paragraphe II.2.3 page 85
4	$[\{(\text{CH}_2^t\text{Bu})_2\text{Ta}\}_2(\text{Cp}^*\text{IrH})_2]$		Paragraphe II.3.2 page 92
5	$[\{\text{Ta}(\text{CH}^t\text{Bu})(\text{CH}_2^t\text{Bu})_2\}\{\text{IrH}_2(\text{Cp}^*)\}\text{Li}]$		Paragraphe II.3.3 page 97
6	$[\{\text{Ta}(\text{C}_7\text{H}_6)(\text{CH}_2^t\text{Bu})_2\}\{\text{IrH}_2(\text{Cp}^*)\}\text{K}]$		Paragraphe II.3.3 page 97
7	$[\{\text{Hf}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_2\}\{\text{Ir}_2\text{H}_5(\text{Cp}^*)_2\}\text{Li}]$		Paragraphe II.3.3 page 97

8 $[\{\text{Ta}(\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3)_2(\text{CH}_2^t\text{Bu})\}\{\text{IrH}_2(\text{Cp}^*)\}]$



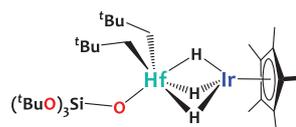
Paragraphe III.2.1
page 121

9 $[\{\text{Ta}(\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3)_3\}\{\text{IrH}_2(\text{Cp}^*)\}]$



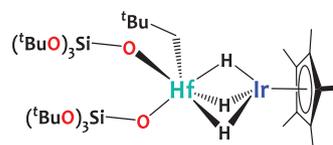
Paragraphe III.2.1
page 121

10 $[\{\text{Hf}(\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3)(\text{CH}_2^t\text{Bu})_2\}(\mu\text{-H})_3\text{IrCp}^*]$



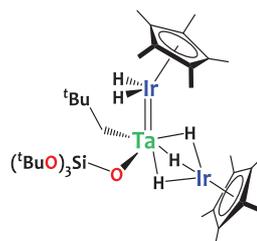
Paragraphe III.2.2
page 124

11 $[\{\text{Hf}(\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3)_2(\text{CH}_2^t\text{Bu})\}(\mu\text{-H})_3\text{IrCp}^*]$



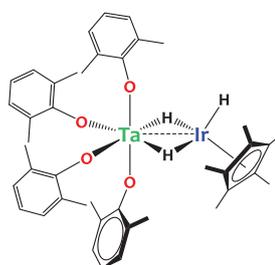
Paragraphe III.2.2
page 124

12 $[\{\text{Ta}(\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3)(\text{CH}_2^t\text{Bu})\}\{\text{Ir}_2\text{H}_5(\text{Cp}^*)_2\}]$



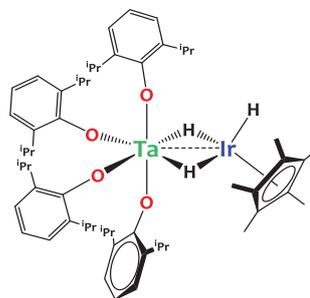
Paragraphe III.2.3
page 126

13 $[\{\text{Ta}(\text{2,6-(CH}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{O})_4\}\{\text{IrH}_3(\text{Cp}^*)\}]$

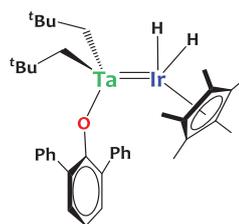
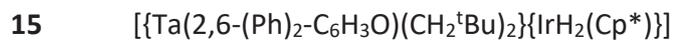


Paragraphe III.3.2
page 130

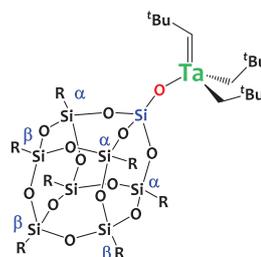
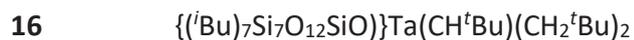
14 $[\{\text{Ta}(\text{2,6-(}^i\text{Pr)}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{O})_4\}\{\text{IrH}_3(\text{Cp}^*)\}]$



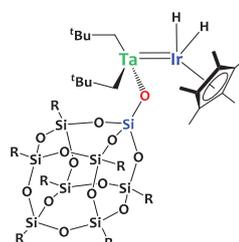
Paragraphe III.3.3
page 135



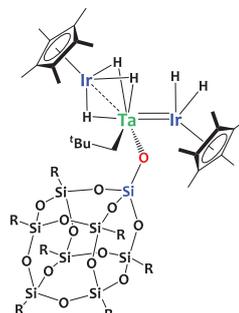
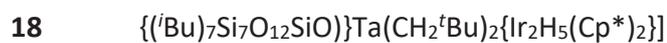
Paragraphe III.3.4
page 136



Paragraphe III.4.3.1
page 140



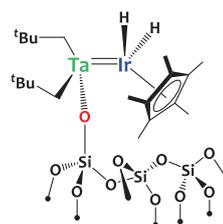
Paragraphe III.4.3.2
page 142



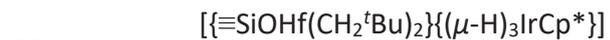
Paragraphe III.4.3.2
page 142



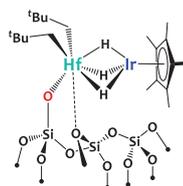
TaIr-MAT-A



Paragraphe IV.2.1
page 164

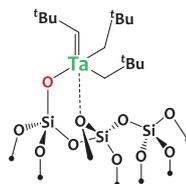


HfIr-MAT-A



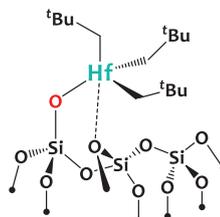
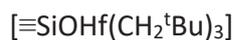
Paragraphe IV.2.2
page 174

21



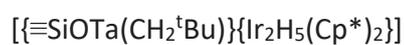
Paragraphe IV.3.1
page 180

22

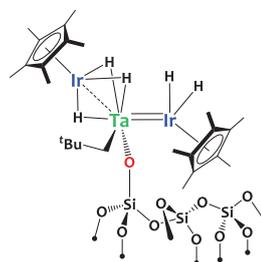


Paragraphe IV.4.1
page 195

23

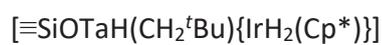


TaIr₂-MAT-A

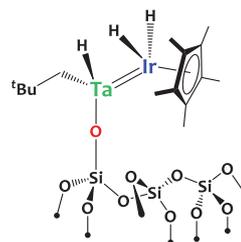


Paragraphe IV.3.3
page 187

24

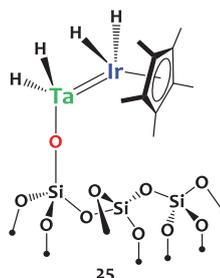


TaIr-MAT-H3



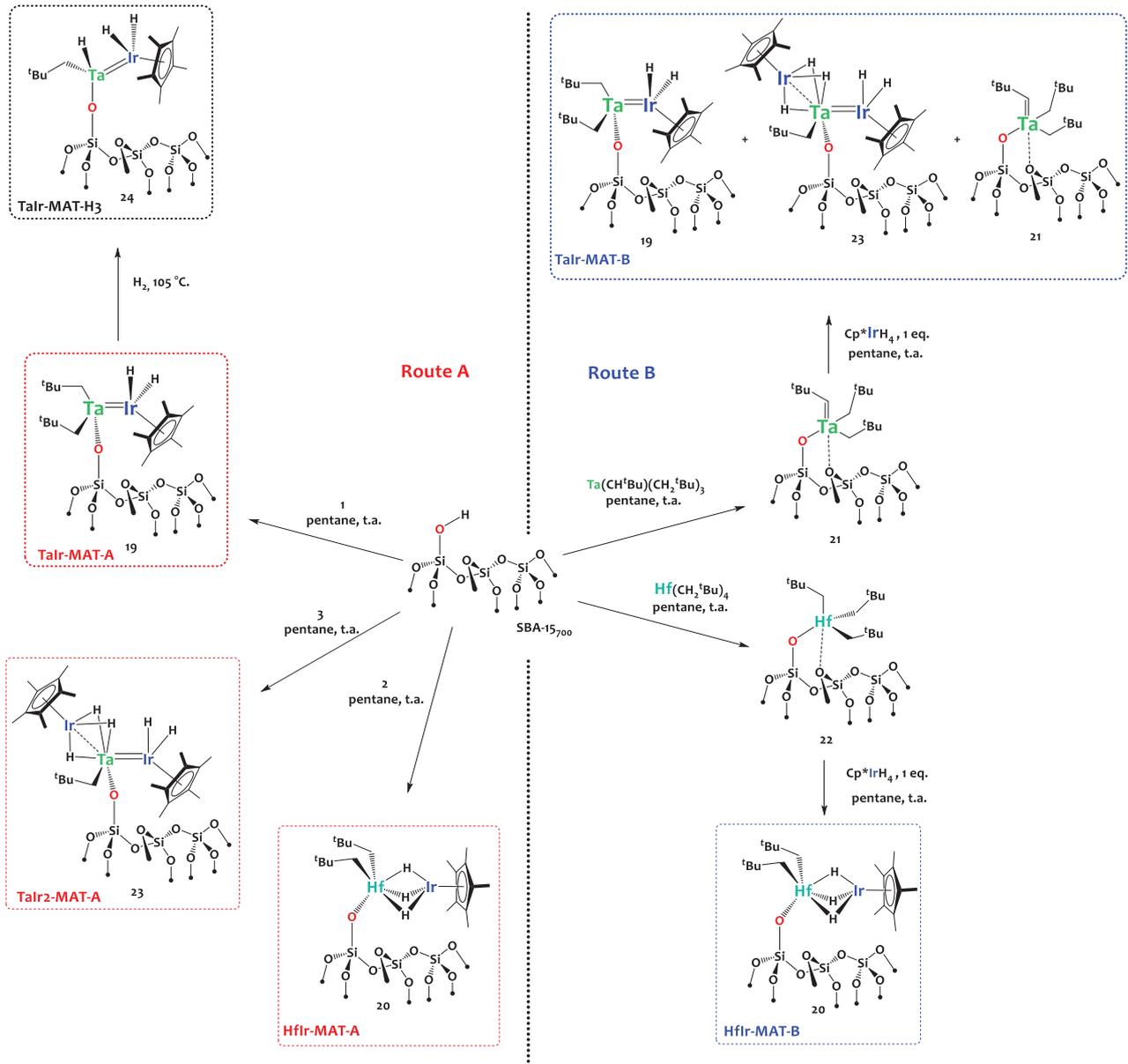
Paragraphe IV.5
page 200

25



Paragraphe IV.5
page 200

Matériaux



Résumé

La chimie organométallique a été étudiée principalement au prisme d'espèces moléculaires monométalliques. Nous pensons que la combinaison de deux métaux de nature différente, en interaction par une liaison métal-métal, et supportés sur une silice, ouvre la voie à de nouvelles perspectives, en tirant parti d'effets de coopération métal-métal et des avantages de l'isolement de site grâce à l'immobilisation sur un support. Pour ce faire, nous avons d'abord étudié la synthèse et la réactivité de complexes hétérobimétalliques moléculaires, en mettant à profit la réaction d'élimination d'alcane entre un alkyle précoce et un hydrure tardif, permettant notamment l'accès à des complexes basés sur les couples Ta-Ir et Hf-Ir. La recherche de modèles moléculaires des espèces greffées, en utilisant des dérivés phénoliques, silanols et polysilsesquioxanes, a été essentielle afin d'anticiper la réactivité de ces édifices polymétalliques avec le support. Deux méthodologies d'accès aux analogues supportés ont ensuite été développées. La première repose sur un greffage direct des complexes moléculaires conduisant à des édifices supportés bien définis. La deuxième est une approche séquentielle, qui repose sur le greffage d'un premier complexe monométallique, pouvant servir de centre réactif afin d'incorporer le second métal. Malgré des différences structurelles, ces approches ont permis l'accès à des édifices tardif-précoce bien définis, qui font partie des premiers complexes reportés hétérobimétalliques supportés sur silice, et préparés par une approche de chimie organométallique de surface. Ces matériaux polymétalliques ont montré des performances remarquables en catalyse d'échange H/D, comparés aux analogues monométalliques. Les études mécanistiques, notamment par DFT, soulignent l'importance de l'interaction métal-métal, et l'immobilisation sur un support, dans l'activation coopérative de liaison C-H.

Mots-Clés

Chimie organométallique de surface (COMS) ; complexes hétérobimétalliques ; tardif-précoce ; tantale ; hafnium ; iridium ; silanols ; échange isotopique H/D ; métathèse d'alcane.

Laboratoire

Laboratoire de Chimie, Catalyse, Polymères & Procédés
C2P2 /COMS - UMR 5265 (UCB Lyon 1 - CNRS - CPE)
CPE Lyon - BP 2077
43 Bd du 11 Novembre 1918
69616 Villeurbanne Cedex - France