



**HAL**  
open science

# Synthèse et réactivité de complexes de diazote des groupes 6 et 7

Quentin Le Dé

► **To cite this version:**

Quentin Le Dé. Synthèse et réactivité de complexes de diazote des groupes 6 et 7. Chimie de coordination. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2023. Français. NNT : 2023TOU30121 . tel-04415046

**HAL Id: tel-04415046**

**<https://theses.hal.science/tel-04415046>**

Submitted on 24 Jan 2024

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

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



# THÈSE

En vue de l'obtention du  
**DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE**  
Délivré par l'Université Toulouse 3 - Paul Sabatier

---

Présentée et soutenue par  
**Quentin LE DE**

Le 31 mai 2023

**Synthèse et réactivité de complexes de diazote des groupes 6 et  
7**

---

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

Spécialité : **Chimie Organométallique et de Coordination**

Unité de recherche :

**LCC - Laboratoire de Chimie de Coordination**

Thèse dirigée par

**Antoine SIMONNEAU**

Jury

M. Yann SARAZIN, Rapporteur

M. Guillaume LEFEVRE, Rapporteur

Mme Karinne MIQUEU, Examinatrice

M. Antoine SIMONNEAU, Directeur de thèse

Mme Blanca MARTIN-VACA, Présidente





## Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier les Drs. Yann Sarazin et Guillaume Lefèvre d'être rapporteurs et d'évaluer cette thèse. Je remercie également profondément la Dr. Karinne Miqueu et la Pr. Blanca Martin-Vaca, d'avoir accepté de faire partie du jury de thèse en tant qu'examinatrices.

Ensuite, je remercie en premier lieu le Dr. Antoine Simonneau pour m'avoir guidé pendant ces années de thèse, fait confiance, recadré quand c'était nécessaire et surtout appris de nombreuses techniques et compétences. Grâce à toi, j'ai pu évoluer, grandir et surtout progresser.

Je remercie le Dr. Dmitry Valyaev pour m'avoir soutenu et conseillé sur la chimie du manganèse qui fut d'une grande importance pour mener à bien cette thèse.

Les Drs. Chiara Dinoi et Iker Del Rosal pour m'avoir accueilli dans leurs bureaux et d'avoir pris de leur temps pour m'apprendre la base des calculs DFT et beaucoup conseillé par la suite.

Je remercie, sincèrement, tous mes collègues de l'équipe N. En premier lieu ceux qui m'ont accueilli au début de ma thèse. David, Amal et Anaïs, merci de m'avoir enseigné de nombreuses techniques expérimentales. Ensuite ceux qui sont venus rejoindre l'équipe par la suite: Aurèle, Marie-Christine, Sara, Wimonsiri, Arno, Caroline, Léon, Andrea et bien d'autres. Je vous souhaite le meilleur pour la suite. Je remercie particulièrement Nicolas pour m'avoir, à de nombreuses reprises, écouté et conseillé. Merci à Fourat et Maxime, deux stagiaires que j'ai encadré et avec qui j'ai pu beaucoup apprendre. Finalement je souhaite remercier les autres membres de l'équipe, Sébastien, Christian, Kane, Emmanuelle, Mary, Michel et Sylviane.

Je remercie les autres membres du LCC avec qui j'ai pu beaucoup discuter et rigoler. Maxime, Paul, Romane, Juliette, Clément, Chloé, Dylan, Léonie, Valentin, François et bien d'autres que j'ai dû oublier.

Pour finir je souhaite remercier ma famille et en premier lieu mes parents, mon frère et ma sœur pour m'épauler depuis si longtemps. Mes grands-parents, mes oncles et tantes avec qui je passe toujours du bon temps.

# Table des matières

Abréviations .....	7
Complexes étudiés dans cette thèse .....	9
Introduction générale.....	12
1. Le diazote .....	16
2. Le procédé Haber-Bosch .....	16
3. Les nitrogénases.....	17
4. La synthèse de complexes de diazote .....	18
5. Modes de coordination du ligand diazote les plus fréquents.....	19
6. Réactivité des complexes de diazote .....	21
7. Bibliographie.....	23
I. Etude combinée expérience-théorie de la réactivité du complexe [CpMn(CO) <sub>2</sub> (N <sub>2</sub> )] avec des organolithiens .....	28
I.1. Introduction.....	30
I.1.1. Synthèse .....	30
I.1.1.1. Synthèse à partir de diazote moléculaire : échange de ligand.....	30
I.1.1.1.1. Par voie thermique.....	30
I.1.1.1.2. Par voie photochimique .....	34
I.1.1.2. Par réduction .....	36
I.1.1.3. Synthèse indirecte.....	37
I.1.1.3.1. A partir d'un ligand diazénure.....	37
I.1.1.3.2. Oxydation d'un complexe d'hydrazine.....	38
I.1.1.4. Comparaison des complexes de diazote du manganèse.....	39
I.1.2. Réactivité.....	41
I.2. Résultats et discussion .....	44
I.2.1. Synthèse de [CpMn(CO) <sub>2</sub> (N <sub>2</sub> )].....	44
I.2.1.1. Choix de la voie utilisée .....	44
I.2.1.2. Synthèse de [CpMn(CO) <sub>2</sub> (N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )].....	44
I.2.1.3. Oxydation de [CpMn(CO) <sub>2</sub> (N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )].....	46
I.2.1.4. Calculs DFT sur le complexe [CpMn(CO) <sub>2</sub> (N <sub>2</sub> )].....	50
I.2.2. Réactivité de [CpMn(CO) <sub>2</sub> (N <sub>2</sub> )] avec du phényllithium. ....	52
I.2.2.1. Caractérisation de Li[CpMn(CO) <sub>2</sub> N(Ph)=N].....	52
I.2.2.2. Identification d'un intermédiaire .....	61
I.2.3. Réactivité de [CpMn(CO) <sub>2</sub> (N <sub>2</sub> )] avec du méthyllithium. ....	70

I.3.	Conclusion .....	76
I.4.	Annexes .....	78
I.4.1.	Information générale.....	78
I.4.2.	Synthèse .....	79
I.4.3.	Suivie IR à temps réel .....	90
I.4.3.1.	Procédure générale .....	90
I.4.3.2.	Résultats .....	90
I.4.4.	Suivie RMN .....	93
I.4.4.1.	Procédure .....	93
I.4.4.2.	Résultats .....	94
I.4.5.	Cristallographie.....	95
I.4.6.	DFT.....	103
I.5.	Bibliographie.....	104
II.	Réactivité de complexes de manganèse avec des électrophiles .....	110
II.1.	Introduction.....	112
II.2.	Résultats et Discussion .....	113
II.2.1.	Addition d'un électrophile sur le complexe <b>36</b> . .....	113
II.2.1.1.	Addition d'un proton.....	113
II.2.1.2.	Addition d'un agent alkylant. ....	115
II.2.1.3.	Comparaison entre l'addition d'un proton et d'un agent alkylant. ....	120
II.2.2.	Ajout d'un électrophile sur le complexe <b>39</b> . ....	123
II.2.2.1.	Addition d'un proton.....	123
II.2.2.2.	Addition d'un agent alkylant. ....	123
II.2.2.2.1.	Ajout de MeOTf dans le THF. ....	124
II.2.2.2.2.	Synthèse du complexe [CpMn(CO) <sub>2</sub> (PhN=NMe)] ( <b>55</b> ). ....	128
II.2.2.2.3.	Ajout de MeOTf dans l'éther diéthylique.....	131
II.2.2.2.4.	Calculs DFT .....	133
II.3.	Conclusion .....	138
II.4.	Annexes .....	139
II.4.1.	Informations générales .....	139
II.4.2.	Synthèse des complexes.....	140
II.4.3.	Cristallographie.....	145
II.4.4.	Calculs DFT .....	148
II.5.	Bibliographie.....	149
III.	Activation du diazote par des complexes hétérobimétalliques.....	152

III.1.	Introduction.....	154
III.1.1.	Addition 1,3 sur des complexes de diazote terminal .....	156
III.1.1.1.	Addition de métalloïde du groupe 14 .....	157
III.1.1.2.	Addition de métaux du groupe 13.....	159
III.1.1.3.	Addition de métaux des groupes 4 et 5 .....	159
III.1.2.	Transmétallation .....	161
III.1.3.	Formation d'adduits .....	163
III.2.	Résultats et discussion .....	165
III.2.1.	Synthèse des complexes hétérobimétalliques .....	165
III.2.1.1.	Addition de $[ZrCp_2Cl_2]$ .....	165
III.2.1.2.	Addition de métaux du groupe 5.....	166
III.2.1.2.1.	Addition de chlorures métalliques à l'état d'oxydation +V.....	166
III.2.1.2.1.	Addition de chlorures métalliques à l'état d'oxydation +III .....	169
III.2.1.3.	Addition de chlorures métalliques du groupe 6.....	171
III.2.2.	Discussion .....	175
III.2.2.1.	Comparaison des complexes synthétisés.....	175
III.2.2.2.	Détermination de la formule de Lewis .....	176
III.2.3.	Réactivité : .....	184
III.3.	Conclusion .....	189
III.4.	Annexes .....	191
III.4.1.	Orbitales moléculaires.....	191
III.4.2.	Informations générale : .....	200
III.4.3.	Synthèse .....	200
III.4.4.	Cristallographie :.....	208
III.5.	Bibliographie :.....	217

# Abréviations

12-c-4 : 12-couronne-4 ( $C_8H_{16}O_4$ )

$BAr^F$  : Tetrakis(3,5-bis(trifluorométhyle)phényl)borate

$BO\pi^{tot}$  : Ordre de liaison  $\pi$  total

Cp : Cyclopentadiényle ( $C_5H_5$ )

Cp' : Méthylcyclopentadiényle ( $MeC_5H_5$ )

Cp\* : Pentaméthylcyclopentadiényle ( $Me_5C_5H_5$ )

DBAD : di-*tert*-butylazodicarboxylate

depe : 1,2-Bis(diéthylphosphino)éthane

dfepe : 1,2-Bis[di(pentafluoroéthyle)phosphino]éthane

DFT : Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density functional theory)

DME : diméthoxyéthane

dmpe : 1,2-Bis(diméthylphosphino)éthane

dppe : 1,2-Bis(diphénylphosphino)éthane

DRX : Diffraction des Rayons-X

$E_a$  : Énergie d'activation

$Et_2O$  : Éther diéthylique

Et : Éthyle

EVE : Éther éthylvinyle

Exp. : Expérience

GC-MS : Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse

HMDSO : Hexaméthylidisiloxane

HMBC : Corrélation de liaisons multiples hétéronucléaires

HRMS : Spectre de masse à haute résolution

IR : InfraRouge

Me : Méthyle

NBO : Natural Bond Orbitals

NEV : Nombre d'Électrons de Valence

NHC : N-hétérocyclique Carbène

OTf : trifluorométhylsulfonate

Ph : Phényle

PMDTA : N,N,N',N',N''-pentaméthyl-diéthylène-triamine

ppm : Partie par millions

py : Pyridine

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

Sim. : Simulé

TA : Température Ambiante

<sup>t</sup>Bu : *tertio*-Butyle

THF : tétrahydrofurane

THT : tétrahydrothiophène

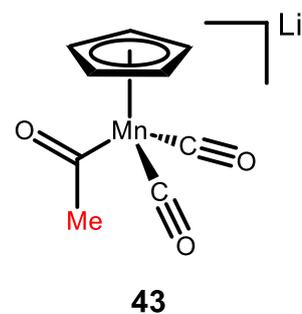
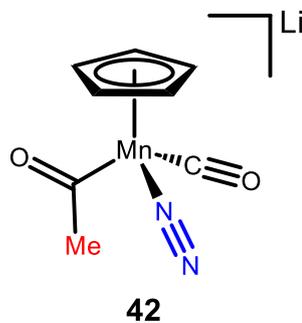
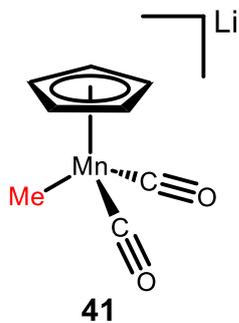
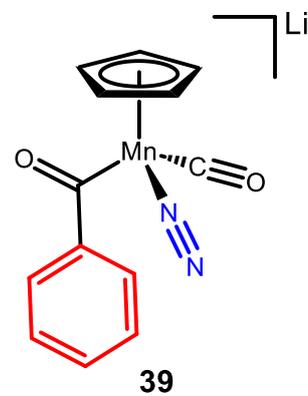
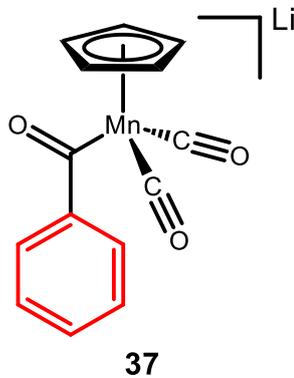
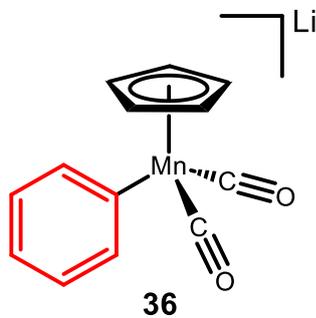
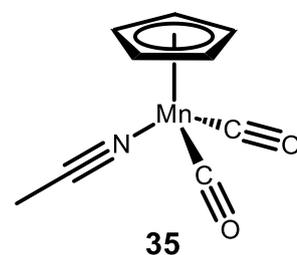
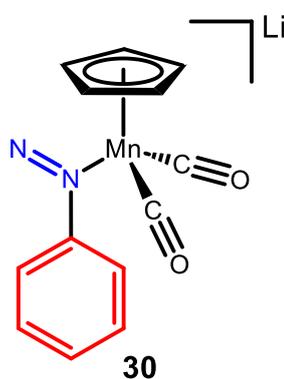
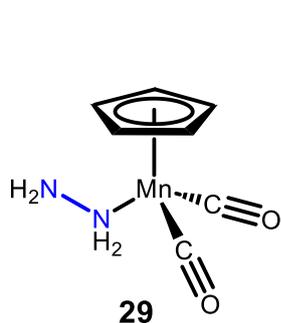
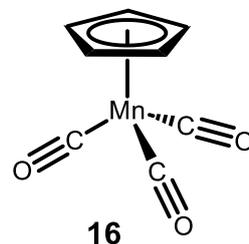
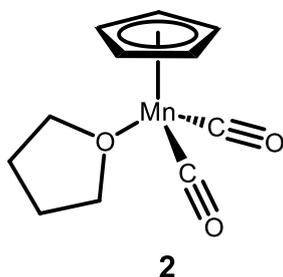
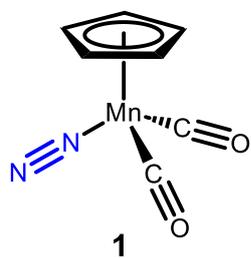
TON : Turnover Number

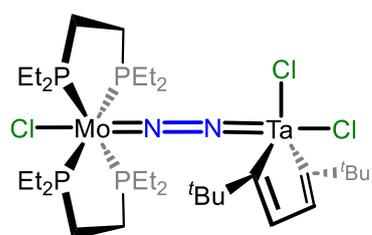
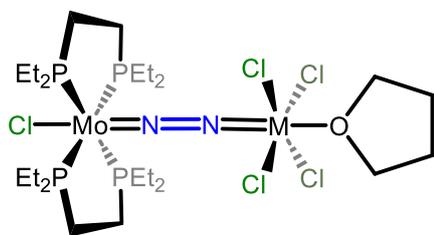
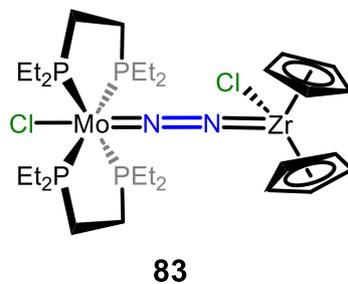
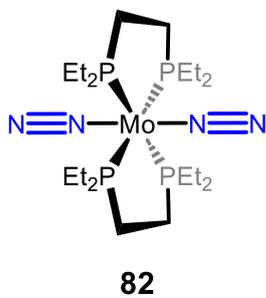
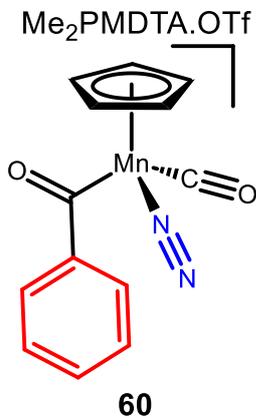
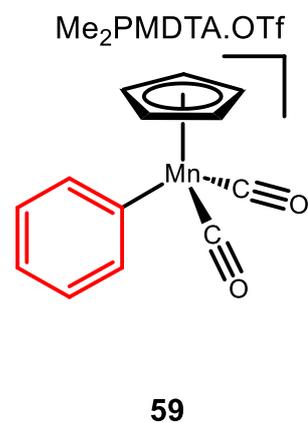
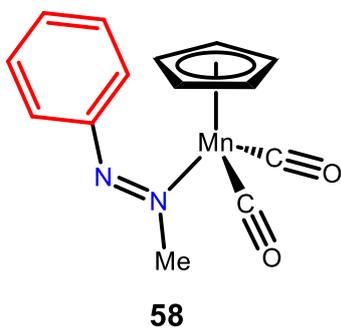
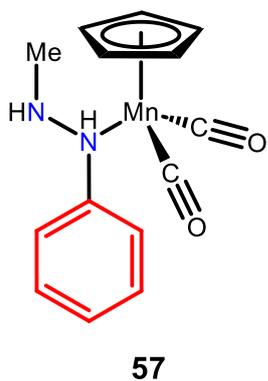
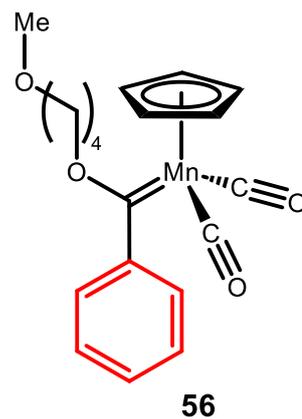
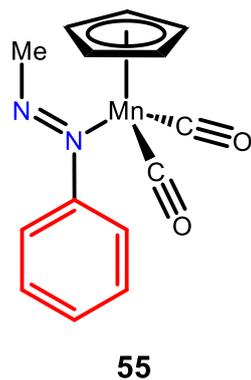
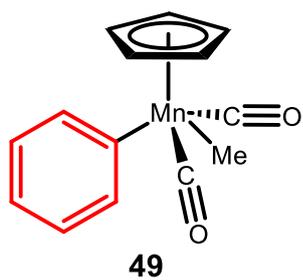
Tp : hydridotris(1-pyrazolyl)borate

TS : État de transition (Transition State)

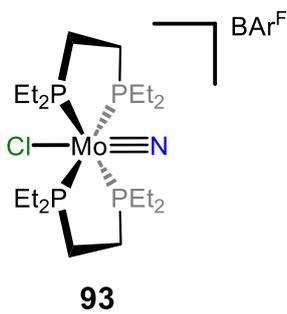
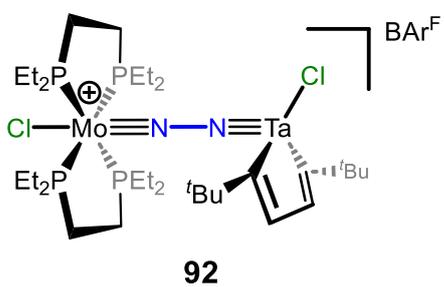
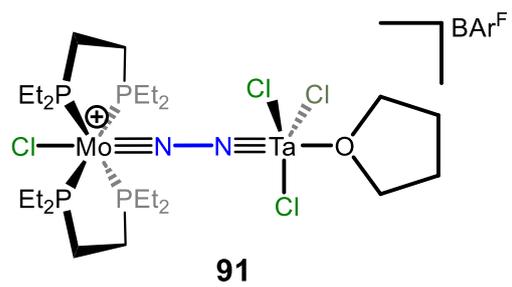
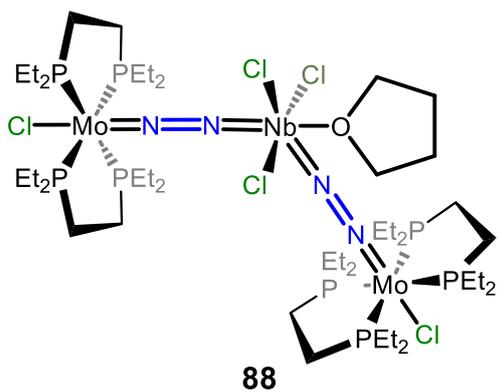
IUPAC : Union internationale de chimie pure et appliquée

# Complexes étudiés dans cette thèse





M = Ta **84**  
 M = Nb **85**  
 M = Mo **89**  
 M = W **90**







## *Introduction générale*



# 1. Le diazote

L'atmosphère terrestre est composée à 78% par du diazote. Cette molécule simple, constituée de deux atomes d'azotes reliés entre eux par une triple liaison, est par conséquent une source d'azote quasi inépuisable. Cependant, le diazote est une des molécules les plus compliquées à transformer. Ses caractéristiques physico-chimiques rendent bien compte de cette difficulté. En effet, l'énergie de dissociation de la liaison N–N est de 225 kcal/mol, la différence HO-BV est de 20,8 eV et le diazote est une molécule apolaire.<sup>1</sup> Toutes ces caractéristiques rendent le diazote tellement peu réactif qu'il est communément utilisé comme gaz inerte pour protéger du dioxygène les composés sensibles à ce dernier.

L'activation et la transformation du diazote sont très importantes pour la synthèse des composés azotés, essentiels à la vie. L'azote est un élément à la fois présent dans les acides aminés et dans les engrais utilisés en agriculture. Deux systèmes permettent l'activation et la transformation du diazote en ammoniac, le procédé Haber-Bosch et les nitrogénases.

## 2. Le procédé Haber-Bosch

Le procédé Haber-Bosch a été découvert puis industrialisé au début du XX<sup>ème</sup> siècle.<sup>2</sup> Il permet la transformation du diazote en ammoniac grâce à un catalyseur hétérogène à base de fer et à du dihydrogène. La quasi-totalité de l'ammoniac synthétisé, l'est par ce procédé. Le procédé Haber-Bosch a un inconvénient majeur, il consomme beaucoup d'énergie et dégage du dioxyde de carbone. En effet, la réaction est réalisée à une température supérieure à 500°C et à une pression avoisinant les 200 bar (Schéma 1).<sup>3</sup> D'autre part, le dihydrogène, nécessaire dans la réaction, est synthétisé par vapocraquage du méthane. Le procédé Haber-Bosch nécessite un apport d'énergie de 28 GJ/tonne d'ammoniac, et génère 1,9 tonnes de CO<sub>2</sub> par tonne d'ammoniac produite.<sup>4</sup> Il est estimé que le procédé Haber-Bosch est responsable de 1,8% des émissions de CO<sub>2</sub> mondiales par an.<sup>5</sup> Le mécanisme impliqué dans ce procédé comporte plusieurs étapes. La première est l'adsorption du diazote et du dihydrogène sur la surface du catalyseur au fer. Ensuite, ces molécules vont être réduites par les atomes de fer, cette étape va permettre la rupture des liaisons N–N et H–H. Enfin, suite à des recombinaisons des nitrures et hydrures de surface, des liaisons N–H seront créées, permettant la formation d'ammoniac.<sup>6</sup>

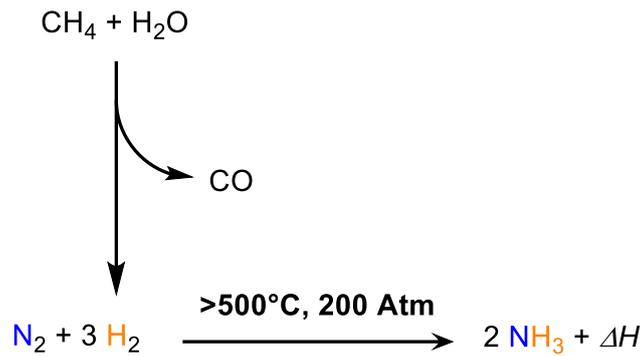


Schéma 1 : Formation d'ammoniac à partir de diazote par le procédé Haber-Bosch.

### 3. Les nitrogénases

Les nitrogénases sont des enzymes exprimées par certains micro-organismes et qui permettent la transformation du diazote en ammoniac.<sup>7</sup> Dans ce processus, le diazote est hydrogéné par l'addition successive de protons et d'électrons. Pour réduire une molécule de diazote en deux molécules d'ammoniac, la nitrogénase utilise 8 protons, 8 électrons et 16 molécules d'ATP, qui fournissent de l'énergie au système (Schéma 2a). Les nitrogénases ont besoin d'une énergie de 13 GJ/tonne d'ammoniac, pour fonctionner (contre 28 GJ/tonne d'ammoniac dans le procédé Haber-Bosch).<sup>4</sup> Le site actif de la nitrogénase est un cluster composé de sept atomes de fer et un atome de molybdène reliés par des atomes de soufre (Schéma 2b).<sup>8</sup>

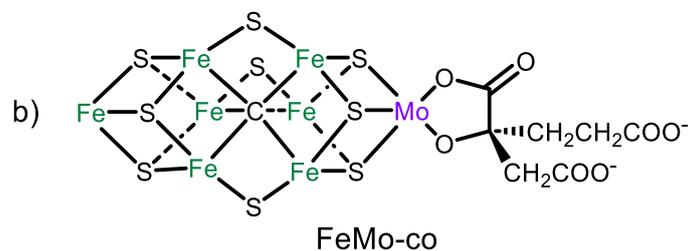
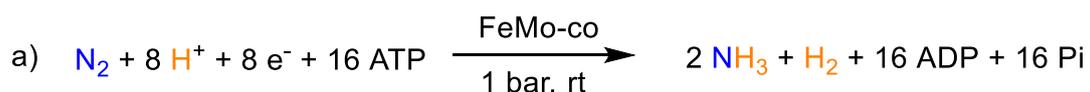


Schéma 2 : a) Équation réactionnelle de la nitrogénase, b) structure du cofacteur MoFe, site actif de la nitrogénase.

Le mécanisme des nitrogénases peut être décrit comme un ajout successif de protons et d'électrons. Les quatre premières étapes ( $E_0 \rightarrow E_4$ , Schéma 3) permettent d'ajouter quatre

protons et quatre électrons. Ces ajouts vont former deux hydrures positionnés entre des atomes de fer, et deux protons liés sur deux atomes de soufre. Les hydrures ainsi formés vont être éliminés suite à une élimination réductrice et former une molécule de dihydrogène. Cette étape permet la réduction des atomes de fer qui sont alors à même de coordonner une molécule de diazote, formation de  $E_4N_2$  (Schéma 3). Cette étape est une étape clé car elle permet la coordination et l'activation du ligand diazote. Les quatre dernières étapes correspondent à l'ajout de quatre protons et de quatre électrons ( $E_4N_2 \rightarrow E_8$ , Schéma 3) et vont mener à la formation de deux équivalents d'ammoniacs.<sup>9</sup> La position exacte des atomes d'hydrogènes,<sup>10,11</sup> la position du ligand diazote durant sa réduction<sup>12</sup> et l'état d'oxydation des atomes de fer<sup>13</sup> durant le processus sont des questions que les chimistes tentent toujours d'élucider.

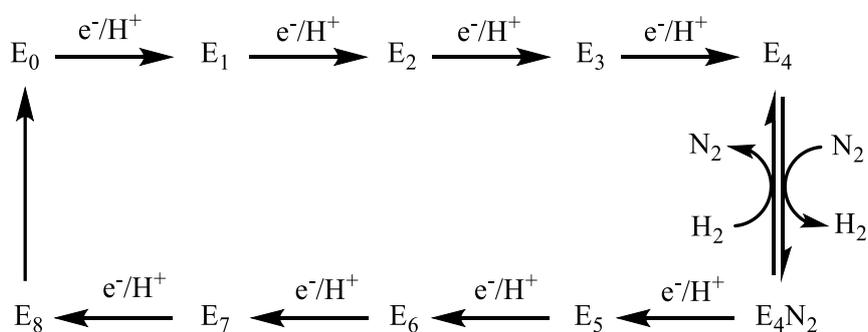


Schéma 3 : Mécanisme impliqué dans les nitrogénases pour la réduction du diazote.

Ces deux exemples montrent que pour réduire le diazote, la présence d'un métal est nécessaire car il permet de le coordonner puis de le réduire. Les chimistes se sont inspirés de ces systèmes pour synthétiser des complexes possédant un ligand diazote.

## 4. La synthèse de complexes de diazote

Le premier complexe de diazote a été préparé en 1965 par Allen et Senoff.<sup>14</sup> Il s'agit d'un complexe de ruthénium +II et il est synthétisé suite à l'ajout d'hydrazine sur le chlorure de ruthénium +III (Schéma 4). Ensuite de nombreux complexes de diazote ont pu être synthétisés par différentes équipes et selon des stratégies distinctes. La première est par réduction d'un sel métallique sous une atmosphère de diazote.<sup>15</sup> Cette méthode permet de réduire le métal, qui pourra ensuite coordonner une molécule de diazote.

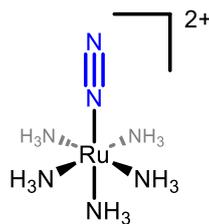


Schéma 4 : Structure du premier complexe de diazote synthétisé.

La deuxième méthode est par échange de ligand. Pour cela il est nécessaire de synthétiser un complexe possédant un ligand labile.<sup>16</sup> Quand ce composé sera exposé à une atmosphère de diazote, un échange de ligand permettra de synthétiser un complexe de diazote. Les ligands qui ont pu être utilisés pour cette approche sont le ligand dihydrogène, des alcanes ou encore des alcènes, voir section I.1.1.1.1, chapitre I.

Des complexes de diazote peuvent également être synthétisés dans des conditions photochimiques. L'irradiation d'un composé sous lumière UV, permet de dissocier un ligand qui peut, ensuite, être substitué par une molécule de diazote. Cette méthode est, le plus souvent, utilisée pour dissocier des ligands carbonyles, voir section I.1.1.1.2, chapitre I.<sup>17</sup>

Enfin, des complexes de diazote peuvent être synthétisés par voie « indirecte », c'est-à-dire que le ligand diazote ne vient pas du diazote moléculaire. Premièrement, un complexe de diazote peut être synthétisé suite à l'oxydation d'un complexe possédant un ligand hydrazine.<sup>18</sup> Une deuxième possibilité est la synthèse à partir d'un diazénure.<sup>19</sup> En effet, le groupement R de ce ligand peut être éliminé et un complexe de diazote est alors formé. La dernière possibilité est par dimérisation de nitrures. La réaction entre deux nitrures peut, dans certains cas, mener à la formation de complexes de diazote en mode de coordination terminal bimétallique.<sup>20,21</sup>

## 5. Modes de coordination du ligand diazote les plus fréquents

Suite à la synthèse des complexes de diazote, différents modes de coordination ont été caractérisés. Le mode de coordination le plus commun est le mode terminal monométallique ( $\eta^1$ , Schéma 7a). Dans ce cas, un seul atome d'azote est coordonné au métal.<sup>22</sup> Cette coordination est possible grâce à une double interaction, la première est une interaction  $\sigma$  entre

l'orbital non-liante  $sp$  de l'azote et une orbital  $d$  vide du métal. La deuxième interaction est une rétrodonation venant d'une orbitale  $d$  pleine du métal vers une orbitale  $\pi^*$  du ligand diazote (Schéma 6a). Cette dernière interaction va entraîner l'allongement de la liaison N–N dû au peuplement des orbitales antiliantes. Ces interactions vont, également, induire une polarisation de la liaison N–N. L'azote  $\beta$  possèdera une charge partielle négative, il pourra donc réagir avec des électrophiles. L'azote  $\alpha$  aura, lui, une charge partielle positive et il sera alors à même de réagir avec des nucléophiles (Schéma 5). Ces considérations proviennent d'une simple formule de Lewis, cette polarisation est variable d'un complexe à l'autre. Dans ce mode de coordination le ligand diazote est peu activé mais à l'inverse il permet d'avoir l'azote  $\beta$  accessible pour réagir.

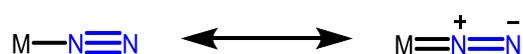


Schéma 5 : Formes mésomères pour une coordination terminale monométallique du ligand diazote, indiquant la polarisation de la liaison N–N.

Un ligand  $\text{N}_2$  terminal peut également se lier à deux centres métalliques. Dans ce cas, chaque atome d'azote est coordonné à un métal ( $\mu\text{-}\eta^1:\eta^1$ , Schéma 7b).<sup>23</sup> Ce mode de coordination sera étudié plus profondément dans le troisième chapitre de cette thèse.

Un autre mode de coordination est le mode latéral bimétallique. Cette fois-ci, chacun des deux atomes d'azote sont coordonnés à deux métaux ( $\mu\text{-}\eta^2:\eta^2$ , Schéma 7c).<sup>23</sup> L'interaction  $\sigma$  est due à une interaction entre une orbitale  $\pi$  de la triple liaison du ligand diazote et une orbitale  $d$  vide du métal. La rétrodonation provient de l'interaction entre une orbitale  $d$  pleine du métal et une orbitale  $\pi^*$  du diazote (Schéma 6b). Dans le cas où la coordination s'accompagne d'un transfert d'électrons, le ligand diazote peut être très activé, allant jusqu'à la forme hydrazinure ( $\text{N}_2^{4-}$ ).

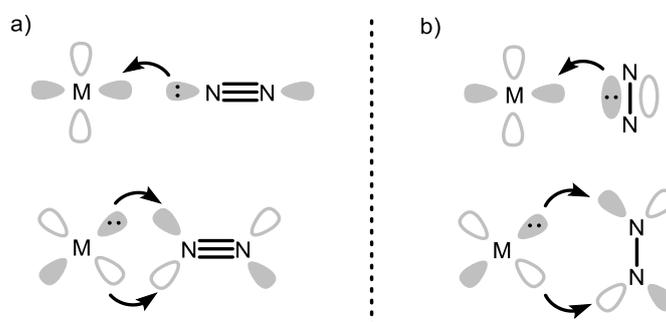


Schéma 6 : Interactions orbitales régissant la coordination du ligand diazote à un métal, a) coordination en mode terminal, b) coordination en mode latéral.

Enfin, le dernier mode de coordination est le mode terminal-latéral, dans lequel un azote est lié à un centre métallique et l'autre est lié à deux ( $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^1$ , Schéma 7d).<sup>24</sup> Ce mode permet, comme précédemment, d'atteindre un niveau d'activation élevé,  $\text{N}_2^4$ .

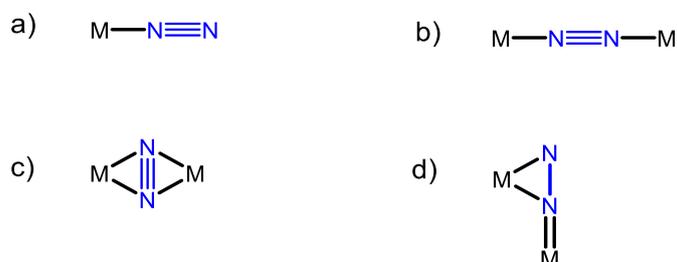


Schéma 7 : Modes de coordination du diazote sur un ou plusieurs métaux, a) terminal monométallique, b) terminal bimétallique, c) latéral bimétallique, d) terminal-latéral.

## 6. Réactivité des complexes de diazote

À partir de ces complexes de diazote, les chimistes ont étudié la réactivité du ligand  $\text{N}_2$  envers différents substrats. Ces études ont parfois permis de déboucher sur des transformations du diazote en composés à valeur ajoutée. Par exemple, quelques systèmes catalytiques ont été développés pour synthétiser de l'ammoniac à partir de diazote,<sup>25-27</sup> mais ces systèmes ont des TON assez faibles et pour l'instant peu compétitifs avec le procédé Haber-Bosch ou les nitrogénases. D'autres groupes se sont intéressés à la synthèse directe de composés organo-azotés à partir de diazote moléculaire. Certains systèmes ont permis de former des liaisons C-N suite à la réaction entre un complexe de diazote et un substrat organique (électrophiles, nucléophiles ou molécules insaturés).<sup>28</sup>

Les mécanismes les plus courants pour fonctionnaliser le ligand diazote sont les suivants. Premièrement, par addition électrophile sur le carbone  $\beta$ , dans une coordination terminale monométallique,<sup>29,30</sup> ou sur les deux azotes dans une coordination latérale bimétallique<sup>31</sup> (Schéma 7a), pour cela un « électrophile  $\sigma$  » est utilisé. Une deuxième possibilité est par ajout d'un « électrophile de type  $\pi$  », il s'agit de molécules insaturées comme le monoxyde de carbone,<sup>32,33</sup> des hétérocumulènes,<sup>34-36</sup> des alcynes<sup>37</sup> ou des allènes<sup>38</sup> (Schéma 7b). Il est intéressant de noter ici, qu'aucune réactivité entre un électrophile  $\pi$  et un complexe de diazote en mode de coordination terminale monométallique n'a été publiée. Cela peut

impliquer qu'il est nécessaire d'avoir une activation importante du ligand diazote pour le faire réagir avec ce type d'électrophile.

Finalement, la réactivité entre un complexe de diazote et un nucléophile n'a été décrite pour, uniquement, un système.<sup>39-41</sup> Il s'agit de l'addition nucléophile d'un composé lithié (PhLi ou MeLi) sur l'azote  $\alpha$  du ligand diazote dans le complexe  $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{N}_2)]$  (Schéma 7c).

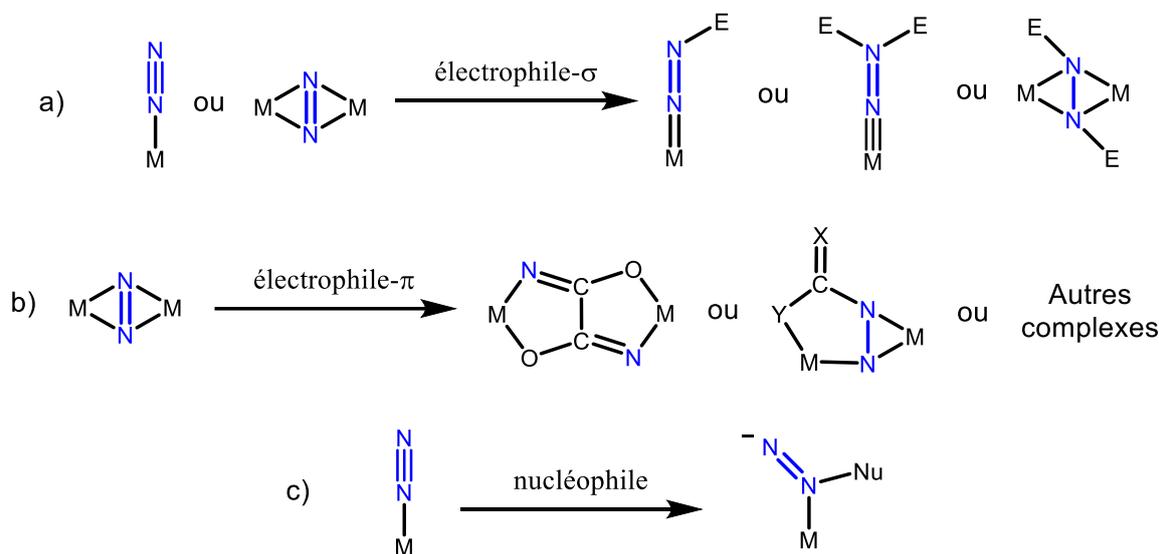


Schéma 7 : Différentes possibilités de réactivité des complexes de diazote, a) avec des électrophiles- $\sigma$ , b) avec des électrophiles- $\pi$  et c) avec des nucléophiles.

C'est dans ce contexte que s'inscrivent ces travaux, qui ont eu pour but de i) synthétiser de nouveaux complexes de diazote et ii) d'étudier la fonctionnalisation du diazote avec différents substrats pour former des liaisons C-N à partir de diazote moléculaire.

Cette thèse est divisée en trois chapitres. Chaque chapitre se compose d'une introduction plaçant les travaux présentés dans un contexte bibliographique, une partie « résultats et discussion », une conclusion, des annexes et une liste de références. Les deux premiers chapitres sont reliés alors que le troisième est distinct de ces derniers. Enfin, une conclusion générale viendra achever cette thèse.

## 7. Bibliographie

- (1) Bazhenova, T. A.; Shilov, A. E. Nitrogen Fixation in Solution. *Coordination Chemistry Reviews* **1995**, *144*, 69–145. [https://doi.org/10.1016/0010-8545\(95\)01139-G](https://doi.org/10.1016/0010-8545(95)01139-G).
- (2) Chalkley, M. J.; Drover, M. W.; Peters, J. C. Catalytic N<sub>2</sub>-to-NH<sub>3</sub> (or -N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) Conversion by Well-Defined Molecular Coordination Complexes. *Chem. Rev.* **2020**. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00638>.
- (3) Schlögl, R. Catalytic Synthesis of Ammonia—A “Never-Ending Story”? *Angewandte Chemie International Edition* **2003**, *42* (18), 2004–2008. <https://doi.org/10.1002/anie.200301553>.
- (4) Rapson, T. D.; Wood, C. C. Analysis of the Ammonia Production Rates by Nitrogenase. *Catalysts* **2022**, *12* (8), 844. <https://doi.org/10.3390/catal12080844>.
- (5) *Industrial ammonia production emits more CO<sub>2</sub> than any other chemical-making reaction. Chemists want to change that.* Chemical & Engineering News. <https://cen.acs.org/environment/green-chemistry/Industrial-ammonia-production-emits-CO2/97/i24> (accessed 2022-03-03).
- (6) Wang, K.; Smith, D.; Zheng, Y. Electron-Driven Heterogeneous Catalytic Synthesis of Ammonia: Current States and Perspective. *Carbon Resources Conversion* **2018**, *1* (1), 2–31. <https://doi.org/10.1016/j.crcon.2018.06.004>.
- (7) Georgiadis, M. M.; Komiya, H.; Chakrabarti, P.; Woo, D.; Kornuc, J. J.; Rees, D. C. Crystallographic Structure of the Nitrogenase Iron Protein from *Azotobacter Vinelandii*. *Science* **1992**, *257* (5077), 1653–1659. <https://doi.org/10.1126/science.1529353>.
- (8) Spatzal, T.; Aksoyoglu, M.; Zhang, L.; Andrade, S. L. A.; Schleicher, E.; Weber, S.; Rees, D. C.; Einsle, O. Evidence for Interstitial Carbon in Nitrogenase FeMo Cofactor. *Science* **2011**, *334* (6058), 940–940. <https://doi.org/10.1126/science.1214025>.
- (9) Hoffman, B. M.; Lukoyanov, D.; Yang, Z.-Y.; Dean, D. R.; Seefeldt, L. C. Mechanism of Nitrogen Fixation by Nitrogenase: The Next Stage. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (8), 4041–4062. <https://doi.org/10.1021/cr400641x>.
- (10) Sippel, D.; Rohde, M.; Netzer, J.; Trncik, C.; Gies, J.; Grunau, K.; Djurdjevic, I.; Decamps, L.; Andrade, S. L. A.; Einsle, O. A Bound Reaction Intermediate Sheds Light on the Mechanism of Nitrogenase. *Science* **2018**, *359* (6383), 1484–1489. <https://doi.org/10.1126/science.aar2765>.
- (11) Lukoyanov, D. A.; Harris, D. F.; Yang, Z.-Y.; Pérez-González, A.; Dean, D. R.; Seefeldt, L. C.; Hoffman, B. M. The One-Electron Reduced Active-Site FeFe-Cofactor of Fe-Nitrogenase Contains a Hydride Bound to a Formally Oxidized Metal-Ion Core. *Inorg. Chem.* **2022**, *61* (14), 5459–5464. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c00180>.
- (12) Thorhallsson, A. T.; Benediktsson, B.; Bjornsson, R. A Model for Dinitrogen Binding in the E<sub>4</sub> State of Nitrogenase. *Chem. Sci.* **2019**, *10* (48), 11110–11124. <https://doi.org/10.1039/C9SC03610E>.
- (13) Pang, Y.; Bjornsson, R. Understanding the Electronic Structure Basis for N<sub>2</sub> Binding to FeMoco: A Systematic Quantum Mechanics/Molecular Mechanics Investigation. *Inorg. Chem.* **2023**. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c03967>.
- (14) Allen, A. Derrick.; Bottomley, F.; Harris, R. Osborne.; Reinsalu, V. P.; Senoff, C. V. Ruthenium Complexes Containing Molecular Nitrogen. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89* (22), 5595–5599. <https://doi.org/10.1021/ja00998a016>.
- (15) Bell, B.; Chatt, J.; Leigh, G. J. A New Route to Hydride, Carbonyl, and Bis-Dinitrogen Complexes of Tungsten. *J. Chem. Soc. D* **1970**, No. 13, 842a–842a. <https://doi.org/10.1039/C2970000842A>.

- (16) Ballmann, J.; Munhá, R. F.; Fryzuk, M. D. The Hydride Route to the Preparation of Dinitrogen Complexes. *Chem. Commun.* **2010**, 46 (7), 1013–1025. <https://doi.org/10.1039/B922853E>.
- (17) Hitam, R. B.; Mahmoud, K. A.; Rest, A. J. Photochemistry of  $\sigma$ -Allyl Complexes of Manganese and Tungsten in Frozen Gas Matrices at ca. 12 K. Infrared Spectroscopic Evidence for Photodecarbonylation and  $\sigma \rightarrow \pi$  Conversion Processes. *Journal of Organometallic Chemistry* **1985**, 291 (3), 321–333. [https://doi.org/10.1016/0022-328X\(85\)80184-4](https://doi.org/10.1016/0022-328X(85)80184-4).
- (18) Sellmann, D. Oxidation of  $C_5H_5Mn(CO)_2N_2H_4$  to  $C_5H_5Mn(CO)_2N_2$ , a New Dinitrogen Complex. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1971**, 10 (12), 919–919. <https://doi.org/10.1002/anie.197109191>.
- (19) Barrientos-Penna, C. F.; Einstein, F. W. B.; Sutton, D.; Willis, A. C. Aryldiazenido ( $N_2R$ ) Derivatives of ( $\eta^5$ -Methylcyclopentadienyl)Tricarbonylmanganese: Synthesis, X-Ray Structure Determination, and Reactions with Nucleophiles to Give Dinitrogen Complexes. *Inorg. Chem.* **1980**, 19 (9), 2740–2749. <https://doi.org/10.1021/ic50211a050>.
- (20) Demadis, K. D.; El-Samanody, E.-S.; Coia, G. M.; Meyer, T. J. OsIII( $N_2$ )OsII Complexes at the Localized-to-Delocalized, Mixed-Valence Transition. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121 (3), 535–544. <https://doi.org/10.1021/ja982802o>.
- (21) Miyazaki, T.; Tanaka, H.; Tanabe, Y.; Yuki, M.; Nakajima, K.; Yoshizawa, K.; Nishibayashi, Y. Cleavage and Formation of Molecular Dinitrogen in a Single System Assisted by Molybdenum Complexes Bearing Ferrocenyldiphosphine. *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, 53 (43), 11488–11492. <https://doi.org/10.1002/anie.201405673>.
- (22) Hidai, Masanobu.; Mizobe, Yasushi. Recent Advances in the Chemistry of Dinitrogen Complexes. *Chem. Rev.* **1995**, 95 (4), 1115–1133. <https://doi.org/10.1021/cr00036a008>.
- (23) Singh, D.; Buratto, W. R.; Torres, J. F.; Murray, L. J. Activation of Dinitrogen by Polynuclear Metal Complexes. *Chem. Rev.* **2020**. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00042>.
- (24) Fryzuk, M. D.; Johnson, S. A.; Rettig, S. J. New Mode of Coordination for the Dinitrogen Ligand: A Dinuclear Tantalum Complex with a Bridging  $N_2$  Unit That Is Both Side-On and End-On. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120 (42), 11024–11025. <https://doi.org/10.1021/ja982377z>.
- (25) Yandulov, D. V.; Schrock, R. R. Catalytic Reduction of Dinitrogen to Ammonia at a Single Molybdenum Center. *Science* **2003**, 301 (5629), 76–78. <https://doi.org/10.1126/science.1085326>.
- (26) Arashiba, K.; Miyake, Y.; Nishibayashi, Y. A Molybdenum Complex Bearing PNP-Type Pincer Ligands Leads to the Catalytic Reduction of Dinitrogen into Ammonia. *Nature Chemistry* **2011**, 3 (2), 120–125. <https://doi.org/10.1038/nchem.906>.
- (27) Anderson, J. S.; Rittle, J.; Peters, J. C. Catalytic Conversion of Nitrogen to Ammonia by an Iron Model Complex. *Nature* **2013**, 501 (7465), 84–87. <https://doi.org/10.1038/nature12435>.
- (28) Lv, Z.-J.; Wei, J.; Zhang, W.-X.; Chen, P.; Deng, D.; Shi, Z.-J.; Xi, Z. Direct Transformation of Dinitrogen: Synthesis of N-Containing Organic Compounds via N–C Bond Formation. *National Science Review* **2020**, 7 (10), 1564–1583. <https://doi.org/10.1093/nsr/nwaa142>.
- (29) Diamantis, A. A.; Chatt, J.; Leigh, G. J.; Heath, G. A. The Alkylation of Ligating Dinitrogen to Form Alkylazo and Related Complexes. *Journal of Organometallic Chemistry* **1975**, 84 (1), C11–C12. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)88785-9](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)88785-9).

- (30) Chatt, J.; Hussain, W.; Leigh, G. J.; Terreros, F. P. Reactions of Trans-Bis[1,2-Bis(Diphenylphosphino)Ethane]Bis(Dinitrogen)-Tungsten and -Molybdenum with  $\alpha$ - $\omega$ -Dibromides,  $\text{Br}(\text{CH}_2)_n\text{Br}$  ( $n = 2$ – $12$ ). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, No. 8, 1408–1415. <https://doi.org/10.1039/DT9800001408>.
- (31) Knobloch, D. J.; Benito-Garagorri, D.; Bernskoetter, W. H.; Keresztes, I.; Lobkovsky, E.; Toomey, H.; Chirik, P. J. Addition of Methyl Triflate to a Hafnocene Dinitrogen Complex: Stepwise  $\text{N}_2$  Methylation and Conversion to a Hafnocene Hydrazonato Compound. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (41), 14903–14912. <https://doi.org/10.1021/ja904436a>.
- (32) Knobloch, D. J.; Lobkovsky, E.; Chirik, P. J. Dinitrogen Cleavage and Functionalization by Carbon Monoxide Promoted by a Hafnium Complex. *Nature Chem* **2010**, *2* (1), 30–35. <https://doi.org/10.1038/nchem.477>.
- (33) Knobloch, D. J.; Lobkovsky, E.; Chirik, P. J. Carbon Monoxide-Induced Dinitrogen Cleavage with Group 4 Metallocenes: Reaction Scope and Coupling to N–H Bond Formation and CO Deoxygenation. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (30), 10553–10564. <https://doi.org/10.1021/ja104025v>.
- (34) Bernskoetter, W. H.; Olmos, A. V.; Pool, J. A.; Lobkovsky, E.; Chirik, P. J. N–C Bond Formation Promoted by a Hafnocene Dinitrogen Complex: Comparison of Zirconium and Hafnium Congeners. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (33), 10696–10697. <https://doi.org/10.1021/ja064163k>.
- (35) Bernskoetter, W. H.; Lobkovsky, E.; Chirik, P. J. Nitrogen–Carbon Bond Formation from  $\text{N}_2$  and  $\text{CO}_2$  Promoted by a Hafnocene Dinitrogen Complex Yields a Substituted Hydrazine. *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, *46* (16), 2858–2861. <https://doi.org/10.1002/anie.200604099>.
- (36) Ballmann, J.; Yeo, A.; Patrick, B. O.; Fryzuk, M. D. Carbon–Nitrogen Bond Formation by the Reaction of 1,2-Cumulenes with a Ditantalum Complex Containing Side-On- and End-On-Bound Dinitrogen. *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50* (2), 507–510. <https://doi.org/10.1002/anie.201005704>.
- (37) Morello, L.; Love, J. B.; Patrick, B. O.; Fryzuk, M. D. Carbon–Nitrogen Bond Formation via the Reaction of Terminal Alkynes with a Dinuclear Side-on Dinitrogen Complex. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (31), 9480–9481. <https://doi.org/10.1021/ja049490b>.
- (38) Semproni, S. P.; Chirik, P. J. N–H and N–C Bond Formation with an  $\text{N}_2$ -Derived Dihafnium  $\mu$ -Nitrido Complex. *Organometallics* **2014**, *33* (14), 3727–3737. <https://doi.org/10.1021/om500393n>.
- (39) Sellmann, D.; Weiss, W. The First Reaction of the  $\text{N}_2$  Ligand with Bases; Reduction of Coordinated Dinitrogen by Nucleophilic Attack. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1977**, *16* (12), 880–881. <https://doi.org/10.1002/anie.197708801>.
- (40) Sellmann, D.; Weiss, W. Consecutive Nucleophilic and Electrophilic Attack on  $\text{N}_2$  Ligands: Synthesis of Azo Compounds from Molecular Nitrogen. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1978**, *17* (4), 269–270. <https://doi.org/10.1002/anie.197802691>.
- (41) Sellmann, D.; Weiss, W. Reaktionen an komplexgebundenen Liganden: XXVII. Reduktion von distickstoff-zu diazen-Liganden durch konsekutiven nukleophilen und elektrophilen Angriff. *Journal of Organometallic Chemistry* **1978**, *160* (1), 183–196. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)91212-9](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)91212-9).





## Chapitre I

Etude combinée expérience-théorie de la réactivité  
du complexe  $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{N}_2)]$  avec des  
organolithiens



## I.1. Introduction

La synthèse et la réactivité des complexes de diazote du manganèse est un domaine peu exploré. Seul une quinzaine de composés de ce type ont été décrits dans la littérature. Dans cette introduction nous allons réaliser une étude exhaustive des complexes de type  $\text{Mn-N}\equiv\text{N}$ , de leur synthèse à leur réactivité. Cela nous permettra d'appréhender leur stabilité et leur comportement pour la suite de ce chapitre.

### I.1.1. Synthèse

#### I.1.1.1. Synthèse à partir de diazote moléculaire : échange de ligand

##### I.1.1.1.1. Par voie thermique

Le premier complexe de diazote au manganèse synthétisé par voie thermique a été publié par Sellmann en 1972.<sup>1</sup> Dans cet exemple, un équilibre a été démontré entre le complexe  $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{THF})]$  **2** ( $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$ ) et le complexe  $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{N}_2)]$  **1** Schéma I.1a. En effet le complexe de diazote est obtenu sous une pression de 150 bar de diazote à partir du complexe **2**. Mais quand le composé **1** est dissous dans le THF, l'échange inverse s'effectue pour reformer le complexe  $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{THF})]$  et libérer du diazote moléculaire.

Un autre exemple de synthèse du complexe  $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{N}_2)]$  par voie thermique a été réalisé par le groupe de Poliakov en 1989.<sup>2</sup> Cette fois-ci la réaction est effectuée dans le xénon supercritique. Le complexe  $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{H}_2)]$  **3** est synthétisé en conditions photochimiques par substitution d'un ligand carbonyle par une molécule de dihydrogène dans le complexe  $[\text{CpMn}(\text{CO})_3]$ . Cette réaction est rendue possible grâce au xénon supercritique, car celui-ci permet une bonne solubilisation du dihydrogène. Une fois le complexe **3** synthétisé, le mélange réactionnel est mis sous atmosphère de diazote, et l'échange dihydrogène/diazote permet la formation du complexe  $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{N}_2)]$  (Schéma I.1a).

Un composé dérivé du complexe  $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{N}_2)]$  a également été synthétisé par voie thermique, il s'agit du complexe  $[\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{N}_2)]$  **4** ( $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$ ). La stratégie de synthèse est la même que précédemment mais cette fois-ci la réaction est réalisée dans le dioxyde de carbone supercritique. Quand les complexes  $[\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{H}_2)]$  **6** ou  $[\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{EVE})]$  **5**

(EVE = éther éthylvinylique) sont mis sous atmosphère de diazote, l'échange de ligand s'effectue pour former le complexe  $[\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{N}_2)]$  **4**.<sup>3</sup> La réaction opposée a lieu quand le complexe de diazote est mis en présence de  $\text{H}_2$  ou d'éther éthylvinylique (Schéma I.1b).

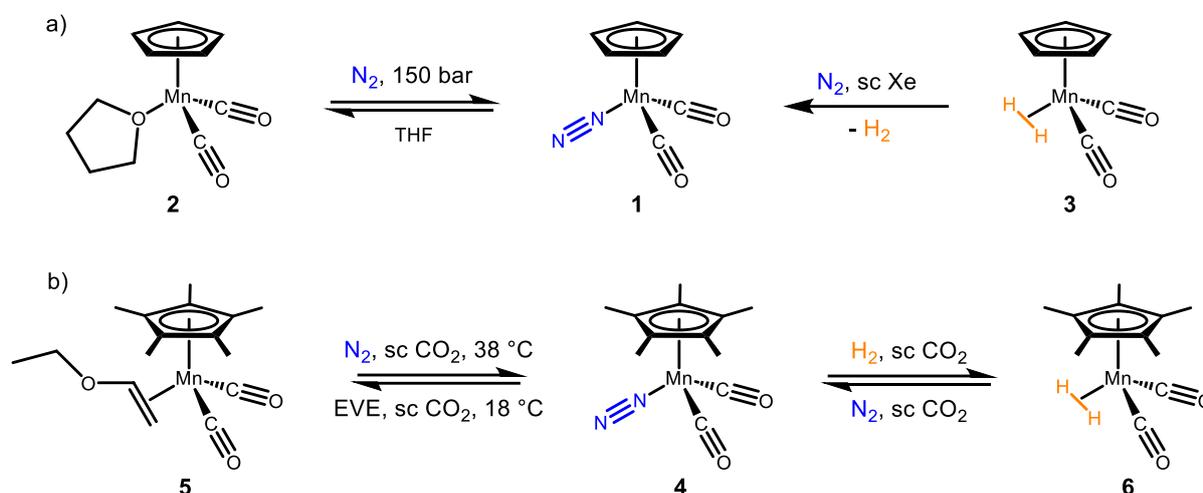


Schéma I.1 : Synthèse par voie thermique de : a)  $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{N}_2)]$  **1** et b)  $[\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{N}_2)]$  **4**.

En 2004, le groupe de Roddick a suivi la même stratégie de synthèse pour former un complexe ayant la même géométrie que ceux présentés précédemment.<sup>4</sup> Pour cela, le complexe  $[\text{CpMn}(\text{dfep})_2(\text{H}_2)]$  **7** ( $\text{dfep} = (\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ ) a été mis sous atmosphère de diazote pour mener au complexe  $[\text{CpMn}(\text{dfep})_2(\text{N}_2)]$  **8**. Ce complexe est en équilibre avec le complexe homobimétallique  $[\text{CpMn}(\text{dfep})_2]_2(\mu\text{-N}_2)$  **9** (Schéma I.2).

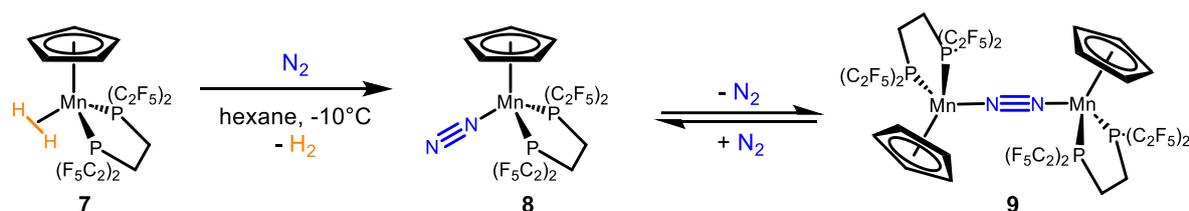


Schéma I.2 : Synthèse de  $[\text{CpMn}(\text{dfep})(\text{N}_2)]$ .

Dans tous les exemples précédents la géométrie des complexes était de type tabouret de piano à trois pieds. Le manganèse en environnement octaédrique a également montré la capacité à coordonner le diazote par voie thermique. Le premier exemple a été publié par le groupe de Jones qui a synthétisé le complexe *trans*- $[\text{MnH}(\text{N}_2)(\text{dmpe})_2]$  **11**.<sup>5</sup> Pour cela, le complexe  $[\text{Mn}(\text{H})_3(\text{dmpe})_2]$  **10** a été chauffé sous une atmosphère de diazote. Le complexe **10** a la capacité

de perdre un ligand  $H_2$  facilement, ce qui permet la coordination d'une molécule de diazote (Schéma I.3). Dans cet article, la première, et pour l'instant la seule, structure RX d'un complexe de manganèse monométallique avec un ligand diazote a été décrite. La distance N–N dans le complexe **11** est de 1,127(7) Å, ce qui est caractéristique d'un ligand diazote coordonné en mode linéaire terminal. Cette structure peut être comparée à celle du complexe isoélectronique *trans*-[FeH(N<sub>2</sub>)(dmpe)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.<sup>6</sup> Dans cet exemple la longueur de la liaison N–N est de 1,112 Å, soit une distance inférieure à celle du complexe **11**. Le complexe *trans*-[MnH(N<sub>2</sub>)(depe)<sub>2</sub>] a été synthétisé par la même procédure que le complexe **11**.

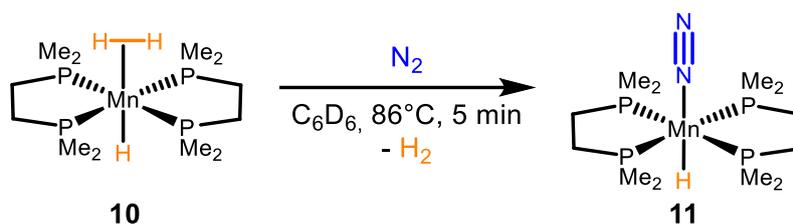


Schéma I.3 : Synthèse de *trans*-[MnH(N<sub>2</sub>)(dmpe)<sub>2</sub>].

Le groupe de Jones a ensuite exploité le fait que les alcanes étaient des ligands peu coordonnant pour lier le diazote au manganèse.<sup>7</sup> En effet le complexe [Mn(CH<sub>3</sub>)(N<sub>2</sub>)(CO)<sub>4</sub>] peut être synthétisé à partir du complexe [Mn(CH<sub>3</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>)(CO)<sub>4</sub>]. Ce complexe de diazote, cependant, est très instable, car il n'est observable que pendant 10 ms.

Quelques années plus tard le groupe de Kubas a synthétisé un composé proche du complexe **11** mais avec un ligand CO en position *trans* du diazote.<sup>8</sup> Pour cela, le complexe cationique à 16 électrons [Mn(CO)(dppe)<sub>2</sub>]BAr<sup>F</sup> **12** a été mis sous atmosphère de diazote à –78 °C. Cette réaction permet de former le complexe *trans*-[Mn(CO)(N<sub>2</sub>)(dppe)<sub>2</sub>]BAr<sup>F</sup> **13** (Schéma I.4). En IR, la bande correspondant à la vibration N–N, dans le complexe **13**, se situe à 2167 cm<sup>-1</sup>, tandis que dans le complexe **11** cette même vibration est à 1947 cm<sup>-1</sup>, soit plus de 200 cm<sup>-1</sup> de différence. Deux raisons peuvent expliquer cette différence : la première est le changement des ligands phosphines, le ligand dmpe étant plus  $\sigma$ -donneur que le ligand dppe, la rétrodonation sera plus importante. La deuxième est le changement du ligand en position *trans* du diazote, le ligand CO étant un fort  $\pi$ -accepteur alors que le ligand hydruure est uniquement  $\sigma$ -donneur. Par conséquent, dans le complexe **13** moins d'électrons seront disponibles pour la rétrodonation vers le ligand diazote comparé au complexe **11**. La vibration N–N dans le complexe **13** peut également être comparée à celle du complexe *trans*-[Mo(CO)(N<sub>2</sub>)(dppe)<sub>2</sub>].<sup>9</sup> Bien que le métal soit différent, le nombre d'électrons de valence et les ligands dans les deux

complexes sont égaux. La différence sur l'IR sera seulement due à la capacité du métal à donner des électrons au ligand diazote. Dans le complexe *trans*-[Mo(CO)(N<sub>2</sub>)(dppe)<sub>2</sub>] la vibration N–N se trouve à 2090 cm<sup>-1</sup> soit 77 cm<sup>-1</sup> de différence. L'atome de molybdène à l'état d'oxydation 0 est donc un meilleur donneur d'électrons que l'atome de manganèse à l'état d'oxydation +I. Enfin, lorsque le complexe **13** est porté à température ambiante, un équilibre est observé avec la formation du complexe **12**. Cela illustre la faiblesse de la liaison métal-azote, le ligand diazote se dissociant facilement du manganèse par simple augmentation de la température.

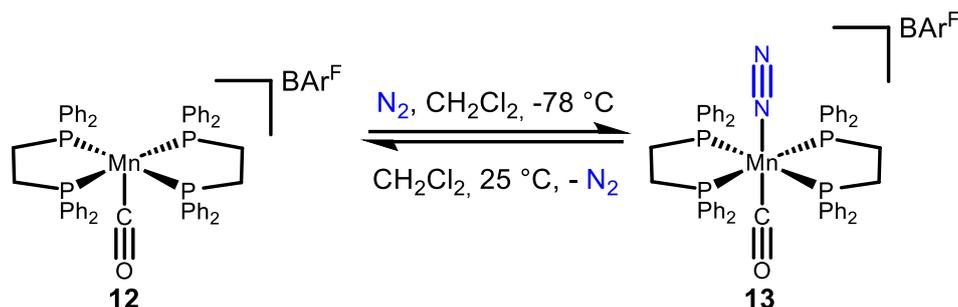


Schéma I.4 : Synthèse de *trans*-[Mn(CO)(N<sub>2</sub>)(dppe)<sub>2</sub>]BARF **13**.

Un dernier exemple de synthèse d'un composé de type Mn–N≡N par voie thermique a été publié récemment par le groupe de Lynam.<sup>10</sup> Le complexe **14**, obtenu par voie photochimique, se stabilise par liaison agostique avec l'heptane. Ce dernier étant faiblement lié, il est rapidement substitué (20 ns) par le diazote pour donner le complexe **15** (Schéma I.5). En IR, la vibration N–N est de 2249 cm<sup>-1</sup>, ce qui montre une faible rétrodonation des électrons du manganèse vers le ligand diazote et qui peut être expliquée par la présence d'un ligand carbonyle en position trans. La stabilité du complexe **15** n'a pas été discutée dans cet article mais le peu de caractérisation (uniquement l'IR) peut indiquer qu'elle est très faible.

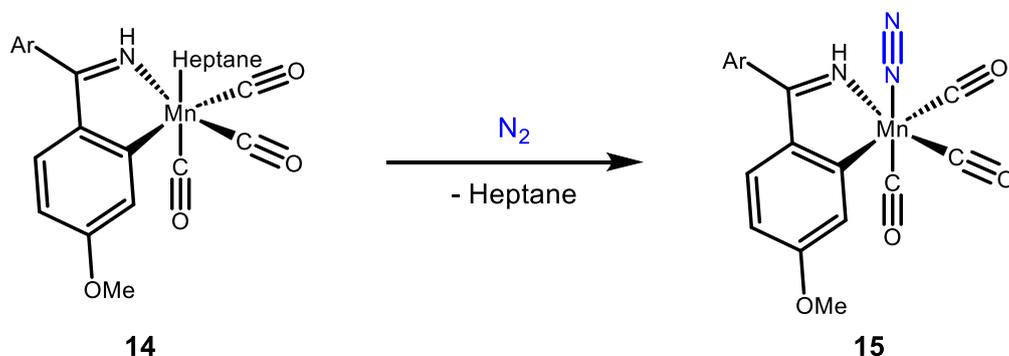


Schéma I.5 : Synthèse du complexe **15**.

Les exemples ci-dessus tendent à montrer que pour préparer des complexes de type Mn–N≡N par voie thermique, la méthode privilégiée semble la substitution d'un ligand peu coordonnant (H<sub>2</sub>, heptane, ...). Un autre point intéressant à noter est la faible stabilité de ces complexes mais ce point sera plus développé dans la suite de cette introduction.

### I.1.1.1.2. Par voie photochimique

Nous venons de voir que pour introduire un ligand diazote dans un complexe de manganèse par voie thermique il est nécessaire de déplacer un autre ligand. Cette substitution peut également s'effectuer en conditions photochimiques.

Le complexe **1** (voir schéma I.1) a pu être synthétisé par voie photochimique. Pour cela le complexe [CpMn(CO)<sub>3</sub>], un composé très stable thermodynamiquement, a été irradié à 355 nm sous atmosphère de diazote (Schéma I.6). La réaction est réalisée dans une cellule et en phase gazeux. [CpMn(CO)<sub>3</sub>] est à une pression entre 5-50 mTorr et 5,7 Torr pour le diazote. Par cette même méthode le complexe [CpMn(CO)(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] **17** a aussi été synthétisé. Cette fois une irradiation à 266 nm a été utilisée pour former l'intermédiaire [CpMn(CO)], qui sous 100 Torr de diazote forme le complexe **17** (Schéma 6).<sup>11</sup>

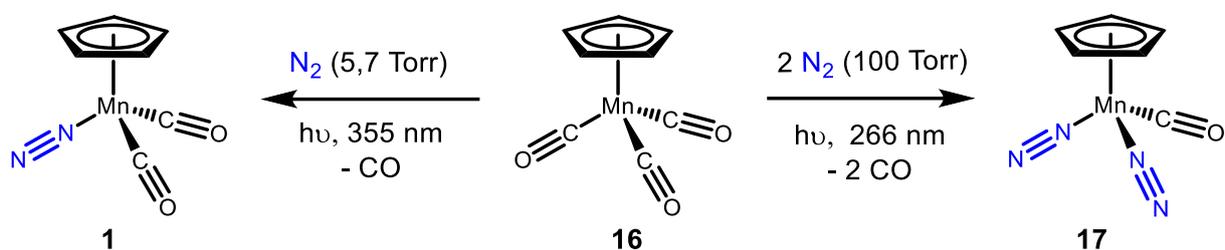


Schéma I.6 : Synthèse de [CpMn(CO)<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>)] **1** et de [CpMn(CO)(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] **17** par voie photochimique

Deux ans plus tard, le groupe de Poliakoff a caractérisé des complexes analogues. Les complexes [Cp\*<sub>2</sub>Mn(CO)<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>)] et [Cp'Mn(PMe<sub>3</sub>)(CO)(N<sub>2</sub>)] **19** (Cp' = C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Me) ont été obtenus dans le xénon ou le dioxyde de carbone supercritique par irradiation à 308 nm de [Cp\*<sub>2</sub>Mn(CO)<sub>3</sub>] et de [Cp'Mn(PMe<sub>3</sub>)(CO)<sub>2</sub>] **18**, respectivement (Schéma I.7).<sup>12</sup>

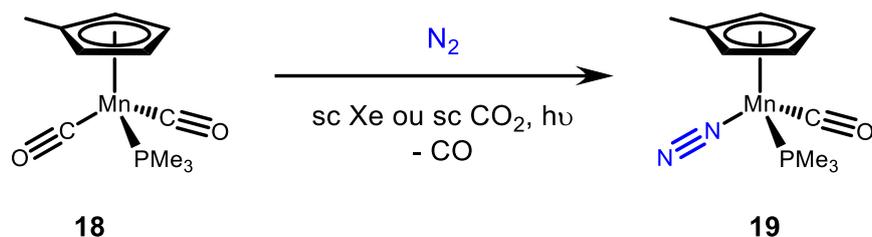


Schéma I.7 : Synthèse de  $[Cp^*Mn(PMe_3)(CO)(N_2)]$  **19**.

Le groupe de Poliakoff a également caractérisé le complexe bimétallique  $[Mn_2(CO)_9(N_2)]$  à partir de  $[Mn_2(CO)_{10}]$ . Cette réaction est réalisée à  $-100\text{ }^\circ\text{C}$  dans le xénon liquide dopé à 1 % de diazote sous irradiation (313 nm).<sup>13</sup>

En 1985, Rest *et al.* ont publié un article où le complexe  $[Mn(\eta^3-C_3H_5)(CO)_3(N_2)]$  **21** est synthétisé à partir du complexe  $[Mn(\eta^1-C_3H_5)(CO)_5]$  **20**.<sup>14</sup> Pour cela le composé pentacarbonyle a été irradié ( $290 < \lambda < 370\text{ nm}$ ) à une température de 12 K. Dans cet exemple il est nécessaire de dissocier deux ligands carbonyles, suite au changement d'haptacité du ligand allyle. En effet la dissociation d'un ligand carbonyle produit le complexe  $[Mn(\eta^3-C_3H_5)(CO)_4]$ , composé à 18 électrons, par changement de mode de coordination du ligand allyle, et ne pourra donc pas coordonner un ligand diazote. Après dissociation d'un deuxième ligand carbonyle, le composé intermédiaire  $[Mn(\eta^3-C_3H_5)(CO)_3]$  est formé, complexe à 16 électrons qui peut, cette fois, coordonner une molécule de diazote (Schéma I.8). Dans le complexe **21**, le ligand allyle peut être en position cis ou trans du ligand diazote. Au vu de la haute énergie de la vibration NN en IR ( $2257\text{ cm}^{-1}$ ), le ligand allyle semble être en position cis par rapport au ligand diazote.

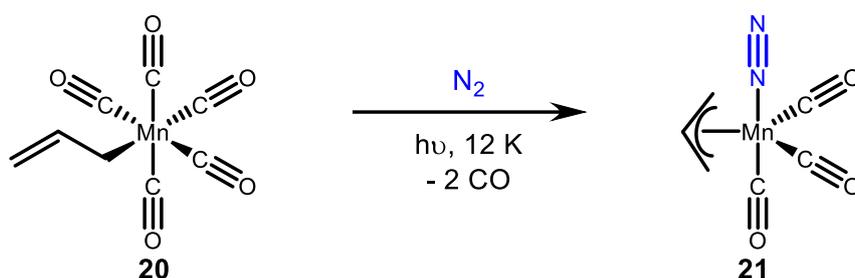


Schéma I.8 : Synthèse de  $[Mn(\eta^3-C_3H_5)(CO)_3(N_2)]$  **21**.

Il y a quelques années, un exemple a été publié où le complexe  $[MnTp(CO)_2(N_2)]$  (Tp = hydridotris(1-pyrazolyl)borate) a été synthétisé par voie photochimique.<sup>15</sup> Sous irradiation (355 nm) le complexe  $[MnTp(CO)_3]$  libère un ligand carbonyle et peut ensuite accepter un autre ligand. Différents ligands ont été introduits ce qui a permis de montrer, par l'expérience et la

théorie, que dans ce complexe le diazote était un meilleur ligand que d'autres ligands tels que  $H_2$ ,  $C_2H_4$  ou  $HSiEt_3$ , mais moins bon que  $CO$  ou la pyridine.

### I.1.1.2. Par réduction

Pour coordonner une molécule de diazote à un métal, la voie par réduction est une méthode très utilisée pour la plupart des métaux. Curieusement, dans le cas du manganèse, seuls deux complexes de diazote ont été synthétisés par réduction et il s'agit de complexes bimétalliques. Le premier a été publié par le groupe de John Arnold en 2007. Le complexe  $[(N_2P_2)MnCl]$  **22** ( $N_2P_2 = {}^tBuN^{(-)}SiMe_2N(CH_2CH_2P^iPr_2)_2$ ) a été réduit par 1 équivalent de naphthalène de sodium sous atmosphère de diazote pour former  $[(N_2P_2)Mn]_2(\mu-N_2)$  **23** (Schéma I.9).<sup>16,17</sup> Une structure du complexe **23** a été obtenue par DRX. La longueur de la liaison N–N est de 1,208(6) Å, distance significativement plus grande que la longueur N–N dans le complexe **11** (1,127(7) Å). Cela peut être expliqué par la présence de deux métaux coordonnés au diazote, impliquant une rétrodonation plus importante.

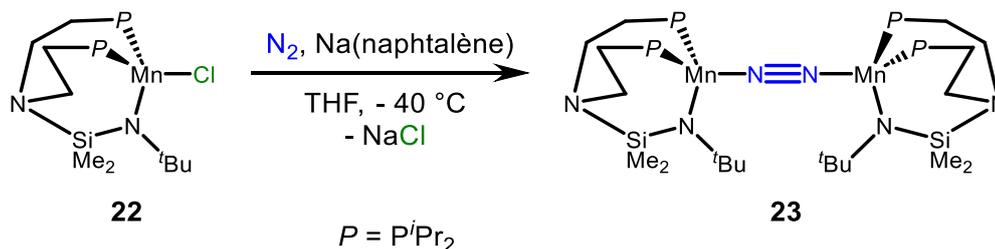


Schéma I.9 : Synthèse de  $[(N_2P_2)Mn]_2(\mu-N_2)$  **23**.

Un autre exemple a été publié plus récemment en utilisant une méthode de synthèse analogue à celle discutée précédemment. Le complexe  $[(Tp^{tBu,Me}Mn)_2(\mu-N_2)]$  a été synthétisé suite à la réduction du complexe  $[Tp^{tBu,Me}MnI]$  par un alliage sodium/potassium. La caractérisation totale de ce complexe n'a pas pu être effectuée en raison de la mauvaise reproductibilité de la synthèse. Malgré cela, une structure a pu être obtenue par DRX. La longueur de la liaison N–N est de 1,196(5) Å, soit une distance très proche de celle observée dans le complexe **23**. Ce résultat n'est pas étonnant, étant donné que dans les deux cas les degrés d'oxydations des atomes de manganèse et la géométrie autour du métal sont identiques.<sup>18</sup>

### I.1.1.3. Synthèse indirecte

#### I.1.1.3.1. A partir d'un ligand diazénure

Un ligand diazénure (diazenido en anglais) est un ligand de type  $M=N=N-R$ . C'est un ligand XL, l'angle  $M-N-N$  est généralement linéaire et l'angle  $N-N-R$  est coudé impliquant une hybridation de l'azote lié au métal  $sp$  et  $sp^2$  pour le deuxième azote. La liaison  $N-N$  est considérée double alors que la liaison  $M-N$  est entre simple et double en fonction du métal considéré.<sup>19</sup> On remarque que dans le ligand diazénure il y a un fragment  $N-N$  coordonné à un métal donc si le groupement  $R$  est éliminé, il sera possible de synthétiser un complexe de diazote. Le premier groupe à avoir utilisé cette voie pour synthétiser un complexe de type  $Mn-N\equiv N$  est le groupe d'Herrmann en 1976. La réaction entre  $[CpMn(CO)_2(THF)]$  **2** et le 1,1,1-trifluorodiazaoethane forme le complexe bimétallique  $[(CpMn(CO)_2)_2(\mu-N_2)]$  **24** (Schéma I.10).<sup>20</sup> Un mécanisme envisageable pour cette réaction est, en premier lieu, la substitution du ligand THF par le 1,1,1-trifluorodiazaoethane pour former le complexe  $[CpMn(CO)_2(NNCHCF_3)]$ . Ensuite un deuxième équivalent de  $[CpMn(CO)_2(THF)]$  peut perdre le ligand THF et se coordonner à l'azote  $\beta$  du ligand diazénure. Cette coordination va conduire à la rupture de la liaison  $N-C$  et former le complexe  $[(CpMn(CO)_2)_2(\mu-N_2)]$ . Dans cette réaction un rendement entre 5 et 10 % a été obtenu, indiquant que de nombreux sous-produits sont générés. Le complexe analogue  $[(Cp'Mn(CO)_2)_2(\mu-N_2)]$  a également été synthétisé par cette voie.

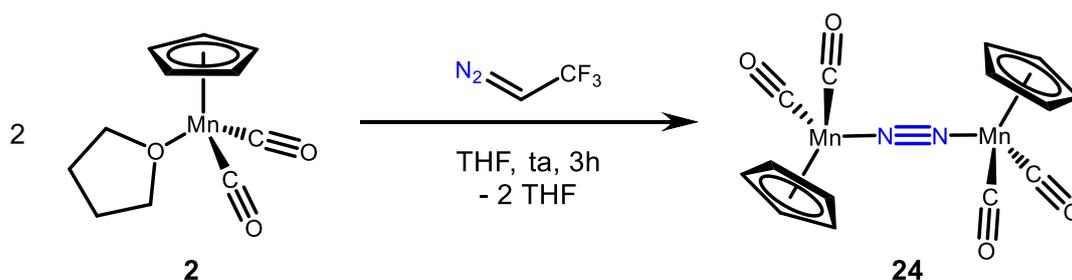


Schéma I.10 : Synthèse de  $[(CpMn(CO)_2)_2(\mu-N_2)]$  **24**.

Le groupe de Sutton a utilisé une voie de synthèse comparable à partir d'un complexe d'aryldiazénure cationique pour former le complexe  $[Cp'Mn(CO)_2(N_2)]$  **28**. Dans ce cas l'intermédiaire avec le ligand diazénure a pu être isolé. Le complexe **25** est synthétisé suite à la substitution du ligand  $HSiPh_3$  dans le complexe  $[Cp'MnH(CO)_2SiPh_3]$  par le composé  $[ortho-CF_3C_6H_4N_2][BF_4]$ . Ensuite, le complexe résultant a été traité avec un nucléophile ( $I^-$ ,  $Br^-$ ,  $Cl^-$ ,

CN<sup>-</sup> ou SCN<sup>-</sup>), ce qui permet la rupture de la liaison C–N par un mécanisme de type substitution nucléophile aromatique (Schéma I.11).<sup>21,22</sup> Le complexe **25** a été caractérisé par DRX, la longueur de la liaison N–N est de 1,211(8) Å et correspond à une liaison N–N double. Les angles Mn–N–N et N–N–C sont respectivement de 171,8(8)° et de 125,6(9)°, ces valeurs sont en adéquations avec les données attendues pour un ligand diazénure coordonné à un métal.

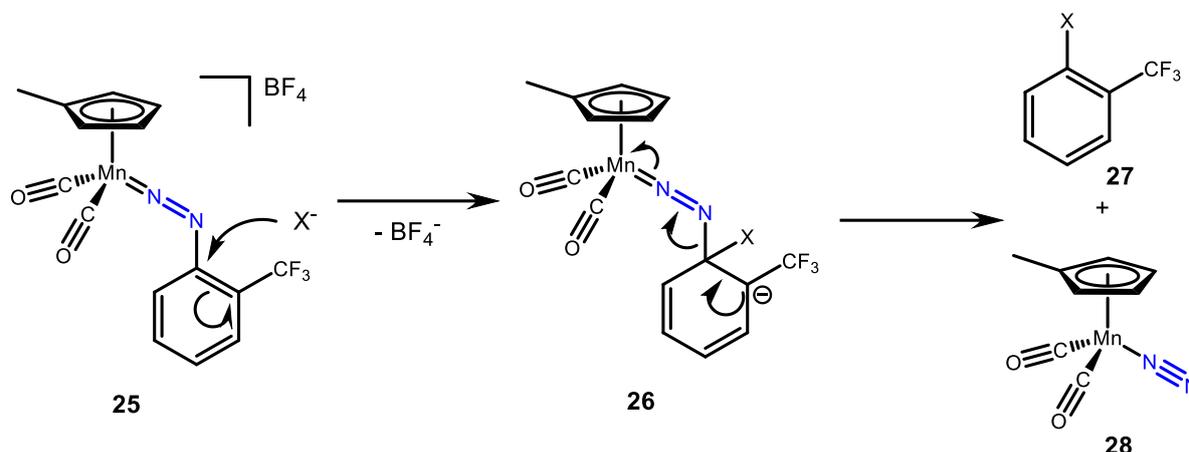


Schéma I.11 : Mécanisme de la formation de  $[Cp'Mn(CO)_2(N_2)]$  **28** par dégradation du complexe **25**.

#### I.1.1.3.2. Oxydation d'un complexe d'hydrazine

La dernière voie de synthèse discutée dans cette introduction, qui est également la première historiquement, est la synthèse par oxydation d'un ligand hydrazine. Cette méthode a été publiée par Dieter Sellmann en 1971 pour préparer le complexe  $[CpMn(CO)_2(N_2)]$  **1** à partir de son analogue hydrazino  $[CpMn(CO)_2(N_2H_4)]$  en présence d' $H_2O_2$  et d'un complexe de cuivre(II) (Schéma I.12).<sup>23</sup> Le produit a été purifié par sublimation et un rendement de 40% a été obtenu.  $[CpMn(CO)_2(N_2)]$  a pu être caractérisé par IR, analyse élémentaire, RMN <sup>1</sup>H et spectrométrie de masse.

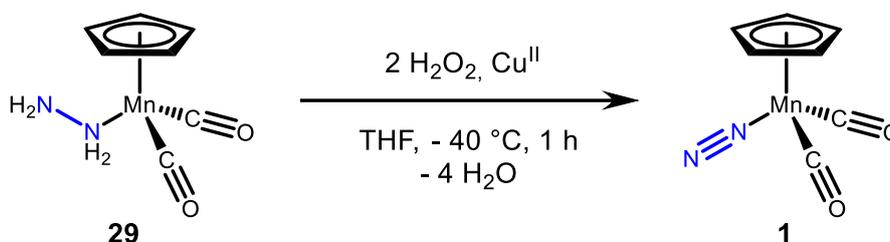


Schéma I.12 : Synthèse de  $[CpMn(CO)_2(N_2)]$  **1** par oxydation de  $[CpMn(CO)_2(N_2H_4)]$  **29**.

### I.1.1.4. Comparaison des complexes de diazote du manganèse

La totalité des complexes de diazote du manganèse connus vient d'être décrite dans les paragraphes précédents. Il est maintenant intéressant et pertinent de les comparer pour essayer de comprendre quelles sont leurs spécificités et leurs ressemblances.

La première observation est le degré d'oxydation du manganèse : tous les complexes de diazote du manganèse ont un degré d'oxydation de +I, alors que le manganèse est connu pour présenter de nombreux états d'oxydation stables. Dans le tableau suivant (tableau I.1), les complexes monométalliques décrits plus haut sont rappelés et leur bande IR correspondant à la vibration du ligand diazote est donnée. Les complexes ont été classés par ordre croissant de l'énergie de la vibration NN.

<i>Complexe</i>	$\nu(\text{NN})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	<i>Commentaire</i>
 11	1947 <sup>5</sup>	Structure RX obtenue
 19	2083 <sup>12</sup>	—
 8	2113 <sup>4</sup>	Isolé, caractérisé, 25 % de rendement
 4	2151 <sup>12</sup> , 2146 <sup>3</sup>	—
 28	2160 <sup>22</sup>	—

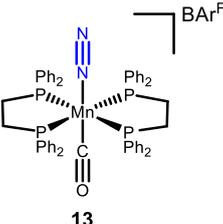
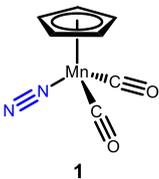
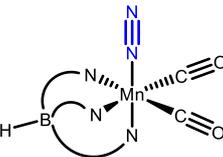
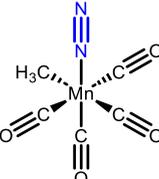
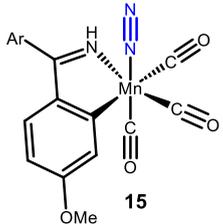
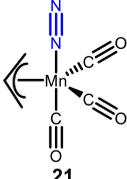
 <p>13</p>	2167 <sup>8</sup>	Stable à – 78 °C, dégradation à 25 °C
 <p>1</p>	2171 <sup>2</sup> , 2169 <sup>23</sup>	Isolé, caractérisé, stable à – 40 °C sous forme solide, 40 % de rendement
	2180 <sup>15</sup>	–
	>2200 <sup>7</sup>	Stable 10 millisecondes
[Mn <sub>2</sub> (CO) <sub>9</sub> (N <sub>2</sub> )]	2241 <sup>13</sup>	Dégradation à T > –100 °C
 <p>15</p>	2249 <sup>10</sup>	Caractérisation IR uniquement
 <p>21</p>	2257 <sup>14</sup>	Observé à 12 K

Tableau I.1 : Comparaison des complexes de type Mn–N≡N.

En analysant ce tableau, on peut rapidement se rendre compte que, plus l'énergie de la vibration NN est faible, plus le complexe est stable. En effet, le complexe avec la vibration NN la plus basse est le complexe **11** et c'est le seul complexe à avoir été caractérisé par DRX. Au contraire, le complexe ayant la vibration NN la plus haute est le complexe **21** et il n'a pu être

observé que par IR à 12 K. On peut également observer que le ligand en position trans du diazote influe beaucoup sur la stabilité de ces complexes. Les complexes les moins stables sont uniquement des composés où le ligand en position trans du diazote est un monoxyde de carbone, ligand fortement  $\pi$ -accepteur. Dans les complexes les plus stables, les ligands en position trans du diazote sont des ligands qui sont à la fois  $\sigma$ -donneurs et pas ou peu  $\pi$ -accepteur (H ou Cp). Il est également possible d'observer cette tendance en comparant les complexes **1**, **28** et **4**, qui ont des vibrations NN de respectivement 2169, 2160 et 2146  $\text{cm}^{-1}$ . Le ligand Cp\* est plus donneur d'électrons que le ligand Cp' qui lui-même est plus donneur d'électrons que le ligand Cp. On retrouve ici que plus le ligand en position trans est donneur d'électrons plus l'énergie de la vibration NN est faible et par analogie plus le complexe sera stable.

Ces tendances peuvent être expliquées par la nature du ligand diazote. En effet, le diazote est un ligand  $\pi$ -accepteur, donc plus le métal pourra lui donner des électrons, plus sa vibration en IR sera faible et plus le complexe sera stable. Cela permet aussi d'expliquer l'influence du ligand en position trans du diazote. Un ligand donneur va permettre d'augmenter la densité électronique sur le métal et donc la rétrodonation de celui-ci vers le diazote, au contraire d'un ligand accepteur d'électrons tel que le ligand carbonyle.

## I.1.2. Réactivité

La synthèse des complexes de type Mn-N $\equiv$ N venant d'être présentée, nous allons maintenant nous pencher sur leur réactivité. Curieusement, aucune réduction, protonation ou ajout d'électrophile n'a été rapportée pour ces complexes. Une seule étude de réactivité a été publiée, il y a 45 ans, par Sellmann, avec le complexe [CpMn(CO)<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>)] **1**. De façon surprenante, la réactivité de ce composé s'illustre par l'attaque nucléophile directe sur l'azote  $\alpha$ , seul exemple connu de ce type de réactivité dans toute la bibliographie de la chimie du diazote.

En 1977, Sellmann et Weiss ont publié la réaction entre le complexe [CpMn(CO)<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>)] et le phényllithium.<sup>24,25</sup> Cette réaction est réalisée dans le THF à -30 °C et un nouveau complexe est observé par IR avec trois bandes à 1868, 1790 et 1760  $\text{cm}^{-1}$ . Ces vibrations correspondent à des ligands carbonyles, leur énergie ayant diminué par rapport au produit de départ (1962 et 1908  $\text{cm}^{-1}$ ). La vibration correspondant au ligand diazote a disparu. Par rapport à ces observations, les auteurs ont conclu que le produit de la réaction était le complexe

$\text{Li}[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N})]$  **30**, même si aucune autre caractérisation spectroscopique additionnelle n'a été réalisée (Schéma I.13).

Pour prouver la formation de ce produit, un acide a été ajouté pour protoner l'azote  $\beta$  et former le complexe  $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{NH})]$  **31**. Suite à l'addition d'acide sulfurique, deux nouvelles bandes sont observées en IR à des énergies plus importantes que celles du complexe **30** ( $1955$  et  $1885\text{ cm}^{-1}$ ), indiquant que le métal possède moins d'électrons. Cette fois-ci une analyse RMN du proton a permis de montrer la formation d'une liaison N–H. L'oxydation du complexe  $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{--}\text{NH}_2)]$  a également permis de synthétiser le complexe **31**, apportant la preuve de sa formation par ajout successif de phényllithium et d'acide sulfurique.

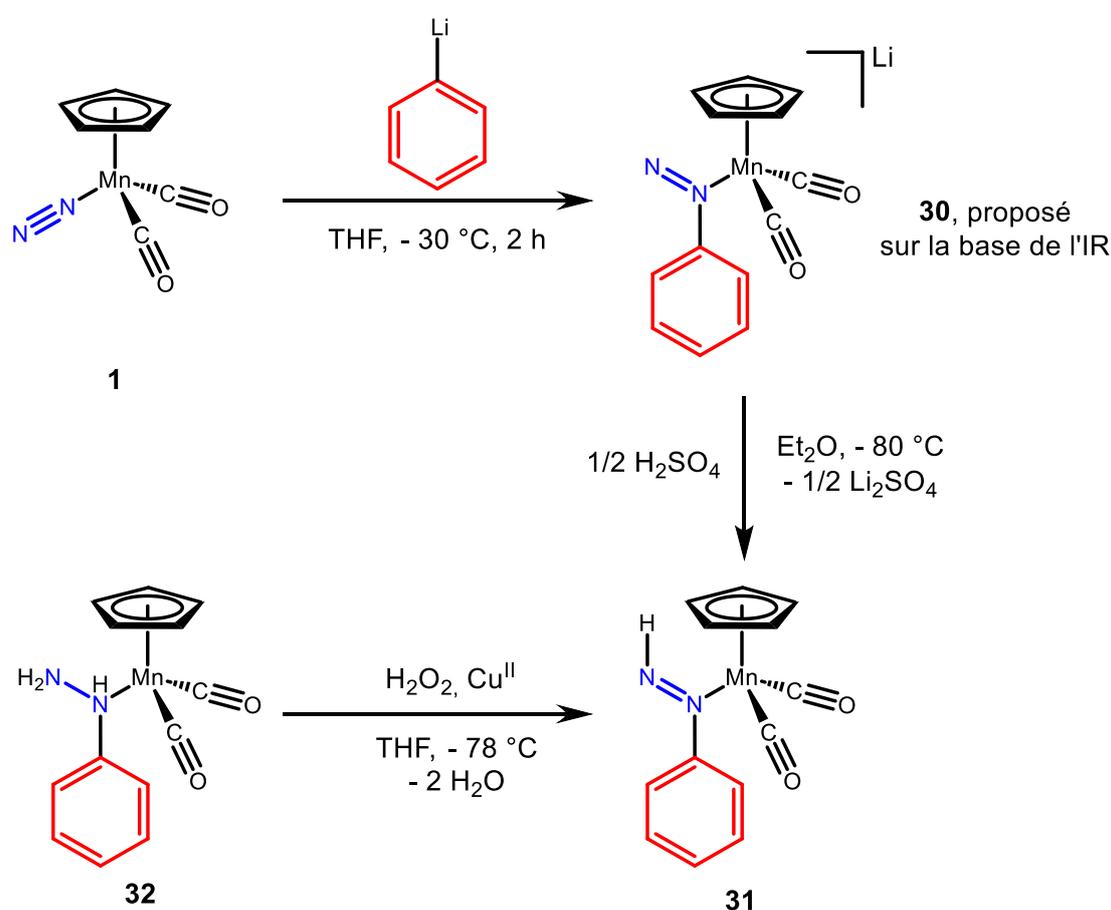


Schéma I.13 : Réactivité du complexe  $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{N}_2)]$  avec du phényllithium.

Un an plus tard, la même réactivité mais avec du méthyllithium à la place du phényllithium a été publiée.<sup>25,26</sup> Cette fois le piégeage du complexe anionique a été fait par un cation méthyle, ce qui a permis de synthétiser le complexe  $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{N}(\text{CH}_3)=\text{NCH}_3)]$  **34**, composé plus

stable que le complexe **31** et qui a pu être caractérisé par spectroscopie de masse, RMN  $^1\text{H}$  et IR (Schéma I.14).

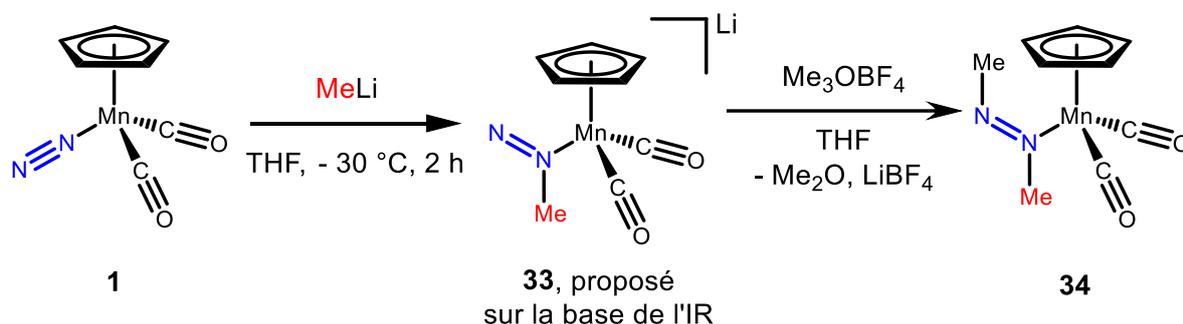


Schéma I.14 : Réactivité du complexe  $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{N}_2)]$  avec du méthyllithium.

La réactivité discutée dans cette partie est un exemple unique dans la chimie du diazote. Depuis 45 ans, aucun autre article n'a rapporté l'attaque directe d'un nucléophile sur l'azote  $\alpha$ , alors qu'il est accepté que cet azote a une charge formelle positive quand il est coordonné à un métal.

Récemment, notre équipe a étudié la réactivité d'organolithiens avec des complexes de diazote pour vérifier la généralité de la réaction publiée par Sellmann et Weiss. Pour cela, 1 équivalent de méthyllithium a été additionné sur des complexes de type  $[\text{ML}_4(\text{N}_2)_2]$  ( $\text{M} = \text{Mo}$  ou  $\text{W}$  ;  $\text{L} = \frac{1}{2} \text{ depe}$ ,  $\frac{1}{2} \text{ dppe}$  ou  $\text{PMe}_2\text{Ph}$ ).<sup>27</sup> La seule réactivité observée a été l'attaque de l'anion méthyle sur le métal en position trans d'un ligand diazote, mais aucune attaque nucléophile sur l'azote  $\alpha$  n'a été constatée. Même si ces complexes sont isoélectroniques au complexe  $[\text{MnCp}(\text{CO})_2(\text{N}_2)]$ , la géométrie différente et la présence de 2 ligands diazotes, dont un qui peut être dissocié, peuvent expliquer cette différence de réactivité.

Partant de ce constat, nous avons décidé de revisiter la réactivité unique de  $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{N}_2)]$  en utilisant les moyens modernes de la chimie analytique combinés à la chimie théorique pour comprendre pourquoi et comment cette réaction unique fonctionne. Cette compréhension nous permettrait par la suite de l'étendre à d'autres nucléophiles et d'autres complexes, et pourquoi pas à la synthèse de composés azotés.

## I.2. Résultats et discussion

### I.2.1. Synthèse de $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{N}_2)]$

#### I.2.1.1. Choix de la voie utilisée

Comme vu dans l'introduction, différentes voies sont possibles pour synthétiser le complexe  $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{N}_2)]$  **1**. La première discutée est par voie thermique à partir du complexe  $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{THF})]$  (Schéma I.1).<sup>1</sup> Dans cette méthode, cependant, une pression de 150 bar de diazote est nécessaire pour former le complexe **1**. Etant donnée la difficulté technique pour ce type de synthèse, cette voie n'a pas été retenue. La même réflexion a mené à la même conclusion en considérant la voie thermique à partir du complexe  $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{H}_2)]$ , dans le xénon supercritique (Schéma I.1).<sup>2</sup>

Le complexe **1** peut également être synthétisé par voie photochimique, à partir de  $[\text{CpMn}(\text{CO})_3]$ .<sup>11</sup> Mais le problème de cette synthèse est qu'elle est réalisée en phase gaz et que nous n'avons pas accès aux instruments adéquats.

La dernière voie de synthèse, déjà rapportée, pour la synthèse du complexe **1**, est par oxydation du complexe  $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{N}_2\text{H}_4)]$ .<sup>23</sup> Nous avons donc choisi d'utiliser cette voie de synthèse pour générer le complexe **1**.

#### I.2.1.2. Synthèse de $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{N}_2\text{H}_4)]$

Pour synthétiser le complexe  $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{N}_2\text{H}_4)]$  **29**, deux voies sont possibles. La première est la synthèse du complexe  $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{THF})]$  **2**, par irradiation de  $[\text{CpMn}(\text{CO})_3]$  dans le THF. L'addition de 7 équivalents d'hydrazine, sur le complexe **2**, permet de former le complexe **29**. La deuxième voie passe premièrement par la synthèse du complexe  $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{CN})]$  **35**, puis l'addition de 4 équivalents d'hydrazine pour former le complexe **29**.

L'optimisation de ces deux voies a été étudiée par une autre doctorante, et il a été choisi d'utiliser la deuxième voie pour la synthèse de  $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{N}_2\text{H}_4)]$ . Ce choix est expliqué par la grande instabilité du complexe  $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{THF})]$ , le rendant difficilement isolable et stockable. Le complexe  $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{CN})]$  **35** peut être synthétisé en plus grande quantité.

Le complexe  $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{CN})]$  **35** est synthétisé sous irradiation dans l'acétonitrile, avec une lampe à vapeur de mercure dans un réacteur photochimique, à partir du complexe  $[\text{CpMn}(\text{CO})_3]$  **16**. Après 7 heures de réaction à température ambiante, la solution obtenue est filtrée, séchée puis extraite avec du THF. Le complexe **35** est finalement obtenu en tant qu'une poudre cristalline après l'ajout d'heptane dans la solution de THF. Le complexe **35** a été synthétisé sur plusieurs grammes et il est possible de le stocker plusieurs mois dans la boîte à gants.

L'addition de 4 équivalents d'hydrazine distillée sur le complexe **35** à 70 °C pendant 12 h permet de synthétiser le complexe  $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{N}_2\text{H}_4)]$  avec un bon rendement (73 %) (Schéma I.15).

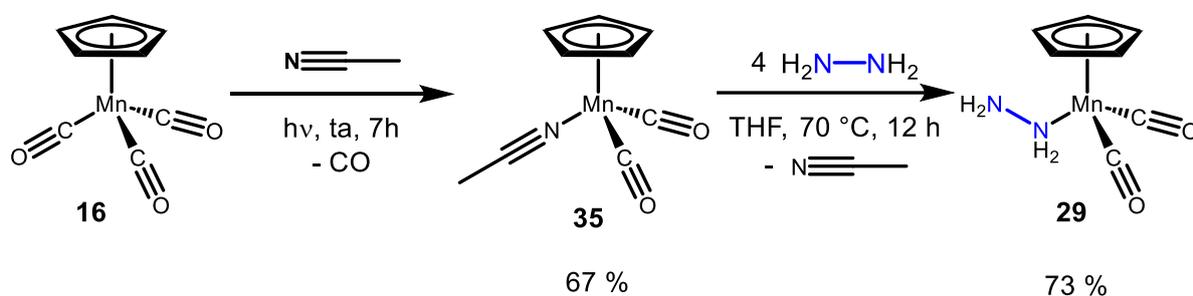


Schéma I.15 : Synthèse du complexe **29**.

Des cristaux, de bonnes qualités pour être analysés par DRX, ont pu être obtenus à la fin de la réaction. À partir de ces cristaux, la structure du complexe **29** a été affinée et est représentée dans la figure I.1.

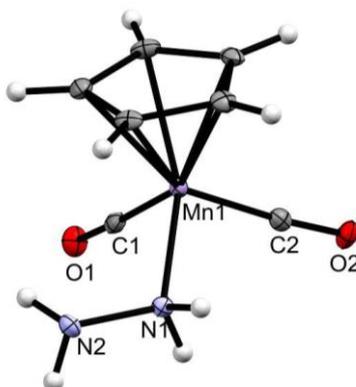


Figure I.1 : Structure du complexe **29**, obtenue par DRX. Les ellipsoïdes sont représentés à 30 % de probabilité. Longueurs de liaison [Å] et angles [°] les plus pertinents :  $\text{N1-N2}$  1,466(4) ;  $\text{N1-Mn1}$  2,054(3) ;  $\text{Mn1-C1}$  1,773(4) ;  $\text{Mn1-C2}$  1,762(4) ;  $\text{N2-N1-Mn1}$  115,7(2) ;  $\text{N1-Mn1-C1}$  94,98(15) ;  $\text{N1-Mn1-C2}$  95,78(14) ;  $\text{Mn1-C1-O1}$  176,1(3) ;  $\text{Mn1-C2-O2}$  174,8(3).

### I.2.1.3. Oxydation de $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{N}_2\text{H}_4)]$

Pour la synthèse de  $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{N}_2)]$ , l'étape suivante est l'oxydation du complexe **29**, synthèse discutée dans l'introduction. Pour l'oxydation, le peroxyde d'hydrogène a été utilisé et un complexe de cuivre(II) (triflate de cuivre) a été ajouté pour accélérer la réaction. L'optimisation de cette réaction a également été étudiée par une autre doctorante. Cette étude a montré que l'ajout de 2 équivalents de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et de 0,3 équivalent de  $\text{Cu}(\text{OTf})_2$  permettaient d'obtenir le complexe **1** de façon optimale (Schéma I.16). La température ( $-40\text{ }^\circ\text{C}$ ), le temps de réaction (1h) et le solvant utilisé (THF) sont les mêmes que publiés précédemment.<sup>23</sup> La purification du composé **1** s'est avérée complexe. En effet de nombreuses techniques de purification ont été testées sans succès. Finalement, le complexe **1** a pu être isolé suite à une sublimation sous vide sur un doigt à  $-15\text{ }^\circ\text{C}$ . Le problème de cette purification est qu'un rendement faible a été obtenu, 30 %, alors qu'à la fin de la réaction, une très bonne conversion est observée.

Malgré cette optimisation, la présence du complexe  $[\text{CpMn}(\text{CO})_3]$  est toujours observée. 7 % de complexe **16** est présent dans un échantillon de  $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{N}_2)]$ , quantité calculée à partir de l'analyse élémentaire. Le complexe **16** est un composé très stable thermodynamiquement et qui possède des propriétés physico-chimiques très proches du complexe **1**, ce qui rend leur séparation très complexe.

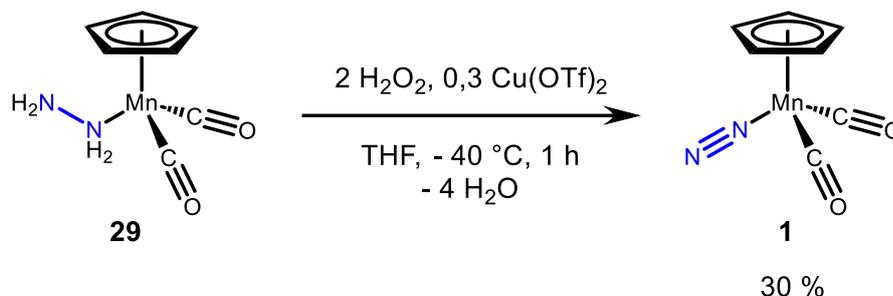


Schéma I.16 : Synthèse de  $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{N}_2)]$  par oxydation de  $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{N}_2\text{H}_4)]$ .

Le spectre IR du complexe **1** a été mesuré et une bande à  $2163\text{ cm}^{-1}$  est observée, correspondant à la vibration N–N. Deux bandes, correspondant aux vibrations symétriques et antisymétriques des ligands carbonyles, sont présentes respectivement à  $1968$  et  $1912\text{ cm}^{-1}$  (Figure I.2).

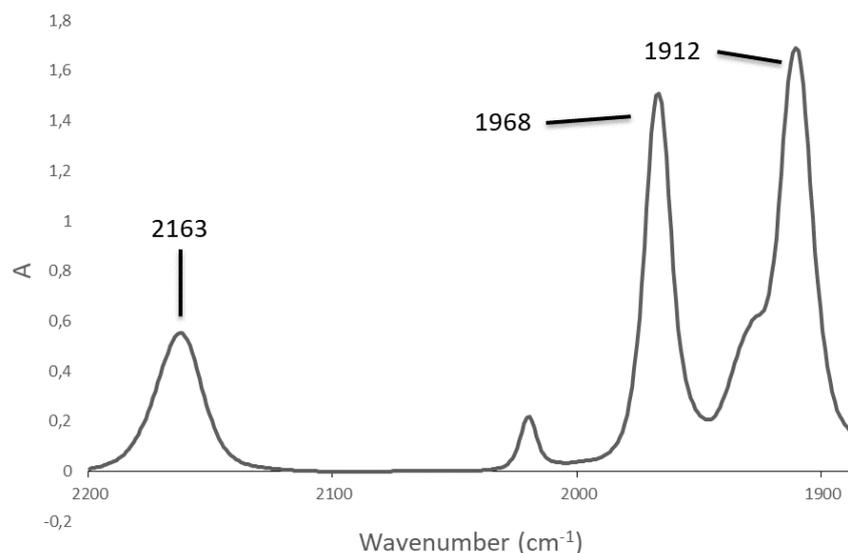


Figure I.2 : Spectre IR du complexe **1**.

Pendant la sublimation, des cristaux du complexe **1** ont été obtenus. Une structure a été obtenue par DRX (Figure I.3). Plusieurs éléments intéressants sont à noter. Le premier est la longueur de la liaison N–N, dans le complexe **1** cette distance est de 1,1144(1) Å. Dans le complexe *trans*-[MnH(N<sub>2</sub>)(dmpe)<sub>2</sub>] **11**, la longueur N–N est de 1.127(7) Å<sup>5</sup>, soit une distance plus grande que dans le complexe **1**. Cette variation peut être expliquée par la différence de géométrie, dans un complexe octaédrique l'orientation des ligands permet un meilleur recouvrement que dans un complexe avec une géométrie tabouret de piano. Elle peut également être due à la présence de ligands carbonyle dans le complexe **1** qui peut diminuer la rétrodonation du manganèse vers le ligand diazote.

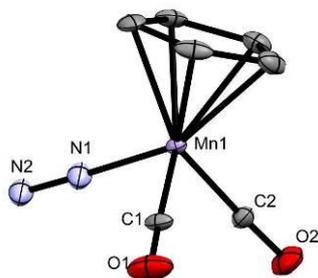
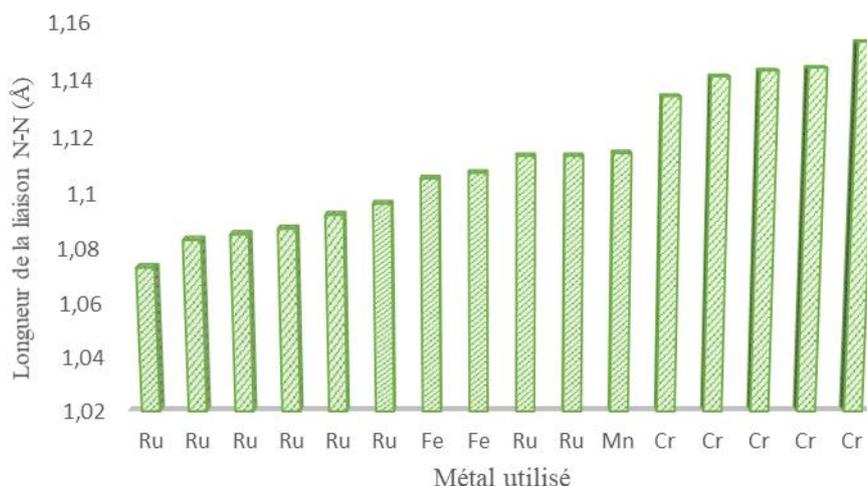


Figure I.3 : Structure DRX du complexe **1**. Les ellipsoïdes sont représentés à 30 % de probabilité. Les hydrogènes sont omis pour plus de clarté. Longueurs de liaison [Å] et angles [°] les plus pertinents : N1–N2 1,1144(1) ; N1–Mn1 1,8418(4) ; Mn1–C1 1,822(3) ; Mn1–C2 1,795(3) ; C1–O1 1,128(4) ; C2–O2 1,142(4) ; N2–N1–Mn1 178,437(12) ; Mn1–C1–O1 177,5(3) ; Mn1–C2–O2 177,7 (3).

Dans la structure du complexe **1**, les distances des deux liaisons C–O ne sont pas identiques, 1,142(4) et 1,128(4) Å. Cette différence est due aux interactions présentes dans la maille. Un ligand carbonyle interagit avec un hydrogène venant du cycle cyclopentadiényle d'une autre molécule de **1**, alors que l'autre ligand carbonyle interagit avec deux hydrogènes venant du cycle cyclopentadiényle de deux autres molécules de **1**. Impliquant une longueur de liaison plus grande pour le deuxième ligand carbonyle.

Ensuite une comparaison de la structure du complexe **1** avec des complexes similaires a été réalisée. Pour cela les structures des complexes ayant une géométrie tabouret de piano et ayant un ligand diazote en coordination linéaire terminale ont été comparées. Les complexes trouvés sont, pour la majorité, des complexes du groupe 8 (Fe et Ru), à l'état d'oxydation +II. Des exemples ont également été trouvés pour des complexes de Cr à l'état d'oxydation 0. Ces complexes sont donc isoélectroniques et de même géométrie que le complexe **1**. Les complexes du groupe 8 (Fe et Ru) ont des distances N–N inférieures à celle observée dans le complexe **1** (compris entre 1,113 et 1,073 Å ; Graphique I.1).<sup>28–36</sup> Ce résultat est surprenant étant donné que dans ces complexes, les autres ligands sont des ligands moins  $\pi$ -accepteurs que les ligands carbonyles présents dans le complexe **1** (phosphine, carbène, ...). Donc une plus importante densité électronique devrait être présente sur le métal, ce qui devrait augmenter la rétrodonation sur le diazote et par conséquent la longueur de la liaison N–N. D'un autre côté, dans les complexes de chrome, les distances N–N sont supérieures à celle du complexe **1** (Graphique I.1).<sup>37,38</sup> Ces résultats montrent l'influence importante du métal utilisé sur la rétrodonation de celui-ci sur le ligand diazote. On remarque ici la même tendance que celle discutée dans l'introduction entre les complexes *trans*-[Mn(CO)(N<sub>2</sub>)(dppe)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> et *trans*-[Mo(CO)(N<sub>2</sub>)(dppe)<sub>2</sub>] ou entre les complexes *trans*-[MnH(N<sub>2</sub>)(dmpe)<sub>2</sub>] et *trans*-[FeH(N<sub>2</sub>)(dmpe)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.



Graphique I.1 : Distance N–N des complexes de diazote en géométrie tabouret de piano en fonction du métal.

Comme on l’a vu précédemment, pour la synthèse du complexe **1**, l’étape d’oxydation, a un rendement faible (30 %). Pourtant, la conversion observée durant la réaction en IR, est très bonne. Cela implique qu’une grande partie du composé est perdue durant la purification. D’autres réactifs ont donc été testés pour oxyder le ligand hydrazine. Le peroxyde de di-*tert*-butyle a été ajouté sur le complexe **29** à basse température (–40 °C) mais aucune réaction n’a été observée. Un autre oxydant utilisé est le di-*tert*-butylazodicarboxylate (DBAD). Ce composé organique a déjà été utilisé pour oxyder des dérivés d’hydrazine en diazène<sup>39</sup>, mais aucune étude n’a été menée sur l’oxydation d’un ligand hydrazine. Deux équivalents de DBAD, dissous dans l’éther diéthylique, ont été ajoutés sur une solution du complexe **29** dissous dans le même solvant que précédemment à –40 °C. La couleur change rapidement de l’orange vers le rouge foncé. Après 15 minutes de réaction, les bandes caractéristiques du complexe **29** en IR, ont disparu et les bandes correspondantes au complexe **1** sont maintenant présentes. Le mélange est alors séché puis, le résidu est repris dans le pentane. Un solide blanc est alors formé, tandis que la solution de pentane est de couleur rouge. Une filtration est réalisée puis, le solide est lavé trois fois avec du pentane. La solution rouge est séchée sous vide pour obtenir le complexe **1** avec un rendement de 70 % (Schéma I.17). Cette voie de synthèse pourrait mener à la synthèse de nouveaux complexes de diazote, à partir de complexes contenant un ligand hydrazine, dans des conditions douces et avec une purification aisée.

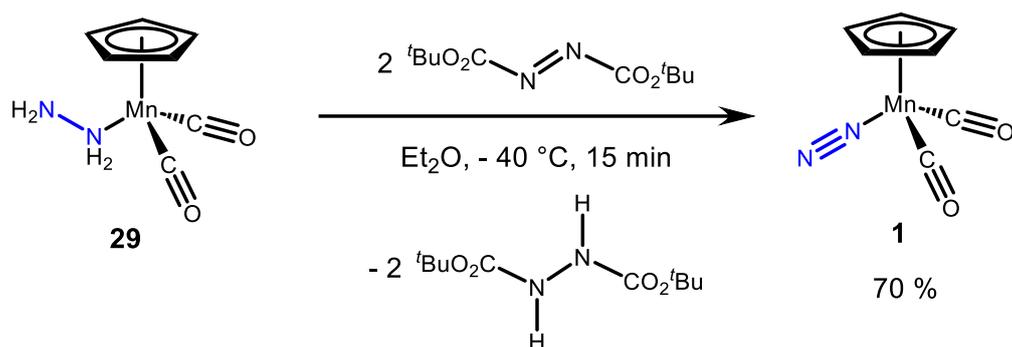


Schéma I.17 : Synthèse du complexe **1** par oxydation avec DBAD.

#### I.2.1.4. Calculs DFT sur le complexe $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{N}_2)]$

Des calculs DFT sur le complexe **1** ont été réalisés, pour essayer d'obtenir plus d'informations sur ce composé et pouvoir ensuite mieux comprendre sa réactivité. La fonctionnelle B3PW91 a été choisie, fonctionnelle déjà utilisée dans notre équipe, pour des calculs DFT sur des complexes de diazote.<sup>40</sup> La base 6-31G\*\* a été utilisée pour les éléments H, C, N, O, F et S, alors que la base 6-311++G\*\* a été utilisée pour l'élément Li. Pour l'élément Mn, les coefficients de Stuttgart-Dresden ont été utilisés en combinaison avec leurs bases associés [R3-DFT] augmentées pour un ensemble de fonctions de polarisation (coefficient de polarisation de 2,195 pour le Mn)<sup>41</sup>, les profils cinétiques calculés ont été simulés en tenant compte de l'effet du solvant à l'aide du modèle de continuum SMD. Comme pour les expériences le THF a été utilisé comme solvant.

Pour valider le niveau de calcul, l'optimisation de  $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{N}_2)]$  a été réalisée puis la structure obtenue a été comparée à la structure obtenue par DRX. Dans le Tableau I.2, la comparaison de certaines longueurs de liaison et d'angles a été effectuée.

	<i>N-N</i>	<i>C-O</i>	<i>C-O</i>	<i>C(CO)</i> <i>-Mn</i>	<i>C(CO)</i> <i>-Mn</i>	<i>N-Mn</i>	<i>Mn-</i> <i>C(Cp)</i>	<i>Mn-</i> <i>N-N</i>
<b>RX</b> (Å ou °)	1,114	1,128	1,142	1,823	1,795	1,842	2,137	178,4
<b>DFT</b> (Å ou °)	1,119	1,160	1,160	1,776	1,775	1,835	2,15	177,7

Tableau I.2 : Comparaison des liaisons et des angles entre la structure obtenue par DRX et par DFT pour le complexe **1**.

On peut observer dans ce tableau que la structure obtenue par calcul DFT est très proche de celle obtenue par DRX ( $\Delta_{\text{max}} < 0,05 \text{ \AA}$ ). De même, les spectres IR et RMN ont été calculés puis comparés. Le spectre IR calculé après correction<sup>42</sup> montre une bande, correspondant à la vibration N–N de  $2191 \text{ cm}^{-1}$ , soit  $26 \text{ cm}^{-1}$  de différence avec l'expérience ( $2163 \text{ cm}^{-1}$ ). Pour les ligands carbonyles, deux bandes sont obtenues,  $1974$  et  $1934 \text{ cm}^{-1}$ , soit une différence de  $6$  et  $22 \text{ cm}^{-1}$  avec l'expérience ( $1968$  et  $1912 \text{ cm}^{-1}$ , respectivement). Les spectres RMN calculés ( $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ ) sont également en adéquations avec ceux obtenus par l'expérience (Tableau I.3).

	<i>Calcul</i>	<i>Expérience</i>
	<i>(ppm)</i>	<i>(ppm)</i>
C (CO)	231,0	229,0
C (Cp)	85,1	83,0
H (Cp)	4,75	4,87

*Tableau I.3 : Comparaison entre les déplacements chimiques expérimentaux et calculés du complexe 1.*

La méthode utilisée pour le calcul DFT est en adéquation avec les résultats obtenus expérimentalement et pourra donc être utilisée pour la suite de ce chapitre.

Un calcul NBO a été, ensuite, réalisé pour déterminer les charges partielles dans le complexe **1**. Comme attendu, les oxygènes des ligands carbonyles ont des charges partielles négatives ( $-0,5$ ) et les carbones de ces mêmes ligands ont des charges partielles positives ( $0,9$ ). De façon plus surprenante l'azote  $\beta$  possède une charge partielle nulle ( $0,0$ ), alors que généralement l'azote  $\beta$ , dans ce mode de coordination, a une charge partielle négative. Ce résultat reflète la faible rétrodonation du manganèse vers le ligand diazote, impliquant la faible polarisation de la liaison N–N, ce qui peut être attribué à la géométrie du complexe **1** et à la présence des ligands carbonyles. L'azote  $\alpha$  a une charge partielle légèrement positive ( $0,2$ ). Malgré cela, la charge partielle sur l'azote  $\alpha$  est inférieure à celle sur les carbones des ligands carbonyles. D'après les calculs NBO, l'attaque d'un nucléophile sur le complexe **1**, devrait avoir lieu sur le carbone d'un des ligands carbonyles plutôt que sur l'azote  $\alpha$ .

## I.2.2. Réactivité de $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{N}_2)]$ avec du phényllithium.

### I.2.2.1. Caractérisation de $\text{Li}[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{N}(\text{Ph})=\text{N}]$ .

Pour commencer notre étude de la réactivité du complexe  $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{N}_2)]$ , nous avons voulu reproduire les expériences publiés par Sellmann et Weiss avec le phényllithium. Dans la littérature, la réaction entre le complexe **1** et le phényllithium a été réalisée dans le THF, pendant 2 h, à une température de  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  avec 1 équivalent de phényllithium (Schéma I.13). Nous avons donc effectué cette réaction dans les conditions décrites précédemment, avec un suivie par IR. L'apparition d'un nouveau produit est observée. Ce composé est caractérisé par trois bandes IR à  $1869$ ,  $1791$  et  $1754\text{ cm}^{-1}$  (Figure I.4). Le complexe **30**, publié comme étant le produit de cette réaction, possède, également 3 bandes IR à des valeurs similaires ( $1868$ ,  $1790$  et  $1760\text{ cm}^{-1}$ ). On peut conclure que le produit de notre réaction est le même composé que celui rapporté par Sellmann et Weiss. Par rapport au composé **1**, la diminution des fréquences IR des ligands carbonyles dans ce composé indique une augmentation de la densité électronique sur le métal. La disparition de la fréquence correspondant à la liaison  $\text{N}\equiv\text{N}$  suppose que l'ordre de liaison du ligand diazote a fortement diminué ou que ce ligand a été dissocié.

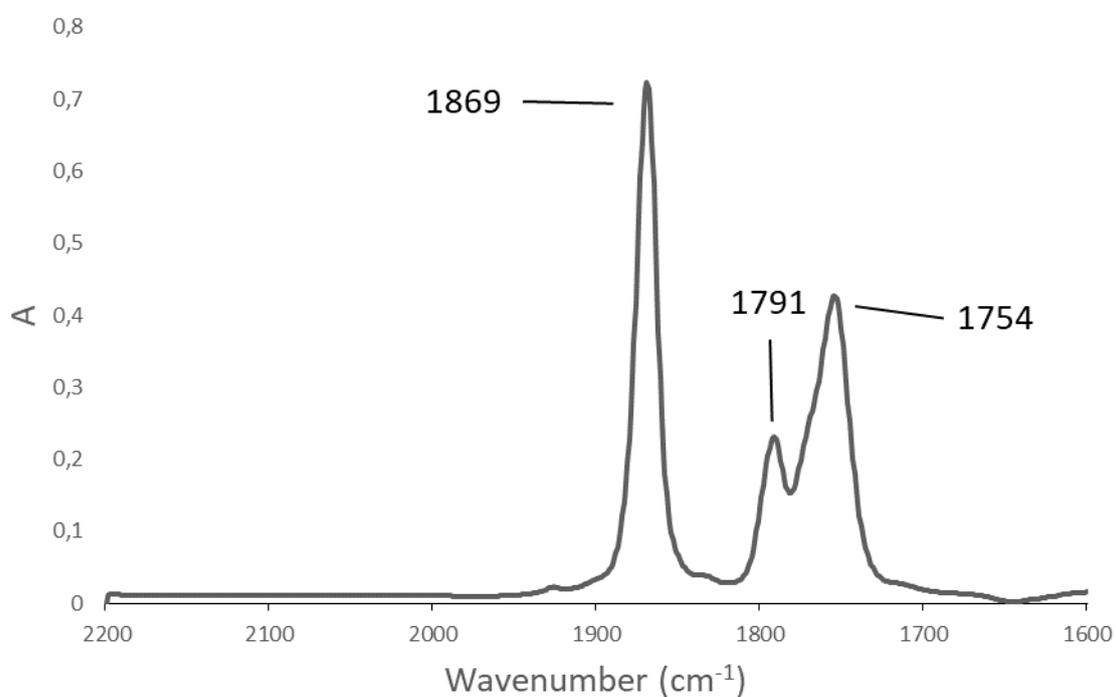


Figure I.4 : Spectre IR du produit de la réaction entre le complexe **1** et le phényllithium.

D'autres caractérisations ont été réalisées sur le composé formé, la première est la RMN  $^1\text{H}$  (Figure I.15, Annexes). L'apparition d'un signal à 4,19 ppm, intégrant pour 5 hydrogènes, est observée, correspondant au ligand cyclopentadiényle. Dans la zone caractéristique des signaux aromatiques, trois nouveaux pics sont formés, un doublet à 7,60 ppm, un triplet à 6,43 ppm et un autre triplet à 6,35 ppm. Les deux premiers signaux intègrent pour 2 hydrogènes alors que le dernier intègre pour 1 hydrogène. Ce type d'éclatement est caractéristique d'un groupement phényle ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ) mais ne nous indique pas où ce groupement est lié.

La RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  a également été réalisée (Figure I.16, Annexes), un signal à 81,9 ppm correspondant au ligand cyclopentadiényle est observé. Ensuite 4 signaux ont été attribués à un cycle aromatique  $\text{C}_6\text{H}_5$  (117,0 ppm pour le carbone *para*, 122,7 ppm pour les carbones *mé*ta, 145,6 ppm pour les carbones *ortho* et 179,5 ppm pour le carbone *ip*so). Un dernier signal correspondant à deux ligands carbonyles (sur la base de l'IR) est présent à 239,7 ppm.

Ces informations ne nous permettent pas de conclure sur la position du cycle phényle. Des expériences RMN 2D  $^{13}\text{C}-^1\text{H}$  ont donc été menés pour obtenir plus d'informations sur la structure du composé. En  $^{13}\text{C}$  HMBC, un couplage est observé entre les protons du ligand cyclopentadiényle et le carbone *ip*so du groupement phényle. Ce couplage peut être un couplage  $^2J$ ,  $^3J$  ou  $^4J$ , ce qui implique que le groupement  $\text{C}_6\text{H}_5$  est proche du ligand Cp sans pour autant nous permettre de définir sa position exacte.

Une technique de caractérisation puissante pour connaître la structure d'un produit est la DRX. À la fin de la réaction, le produit, dissous dans le THF, a été cristallisé par diffusion lente de pentane. La structure obtenue par DRX n'a pas été celle du complexe **30**, proposé par Sellmann et Weiss, mais le complexe  $\text{Li}[\text{CpPhMn}(\text{CO})_2]$  **36** (Figure I.5). Dans ce composé, le ligand diazote a été dissocié, et substitué par le ligand phényle venant de l'addition du phényllithium. Malgré tout, la qualité de la structure est faible et pas suffisamment bonne pour être publiée.

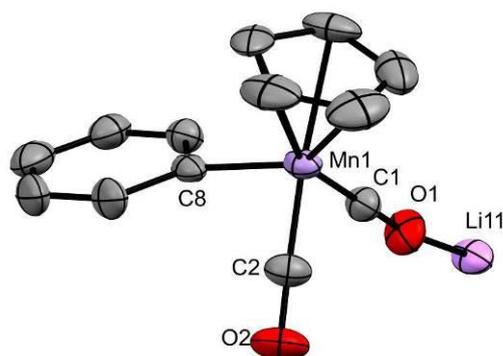


Figure I.5 : Structure obtenue par DRX du complexe **36**. Les ellipsoïdes sont représentés à 30 % de probabilité. Les hydrogènes ont été omis pour plus de clarté.

À partir de ce résultat, deux possibilités s'offrent à nous : soit le produit de la réaction est bien le complexe **30** et le complexe **36** se forme suite à la dégradation du composé durant la cristallisation, soit le produit de la réaction n'est pas le complexe **30** mais le complexe **36**, caractérisé par DRX (Schéma I.18).

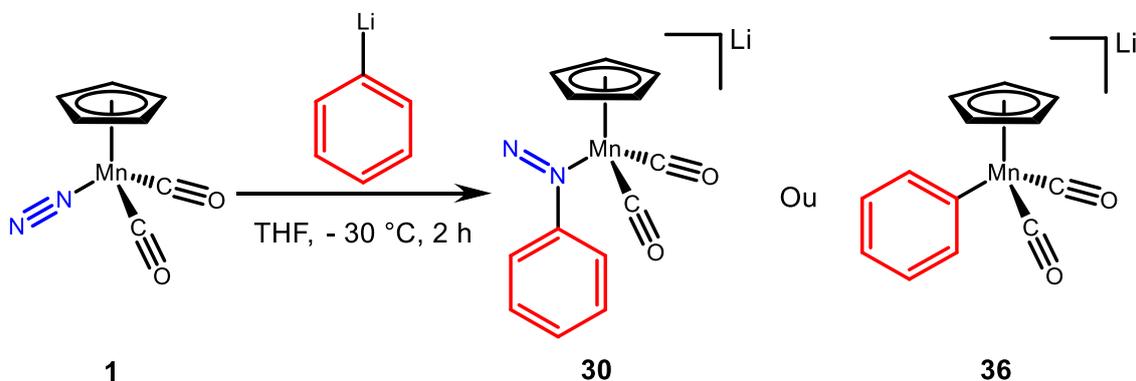


Schéma I.18 : Produits possibles pour la réaction entre le complexe **1** et le phényllithium.

Pour déterminer la structure du produit formé, le complexe **36** a été synthétisé par une autre voie et caractérisé, ce qui nous permet de comparer ses spectres à ceux obtenus à la fin de la réaction entre le complexe **1** et le phényllithium. Pour cela, nous nous sommes inspirés de la synthèse de  $\text{Li}[\text{CpMeMn}(\text{CO})_2]$ , publiée par Sellmann.<sup>43</sup> Le complexe  $[\text{CpMn}(\text{CO})_3]$  a été irradié dans le THF pour former le complexe  $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{THF}]$  puis 5 équivalents de phényllithium ont été ajoutés à  $-20\text{ °C}$ . Cette synthèse a permis de former un nouveau complexe sélectivement mais sa purification a été compliquée (Schéma I.19). En effet ce complexe et le

PhLi ont des caractéristiques physico-chimiques proches, rendant leur séparation ardue. L'utilisation d'un équivalent de phényllithium ne permet pas de synthétiser ce complexe car la cinétique de dégradation du complexe **2** est plus rapide que la cinétique de formation de ce complexe.

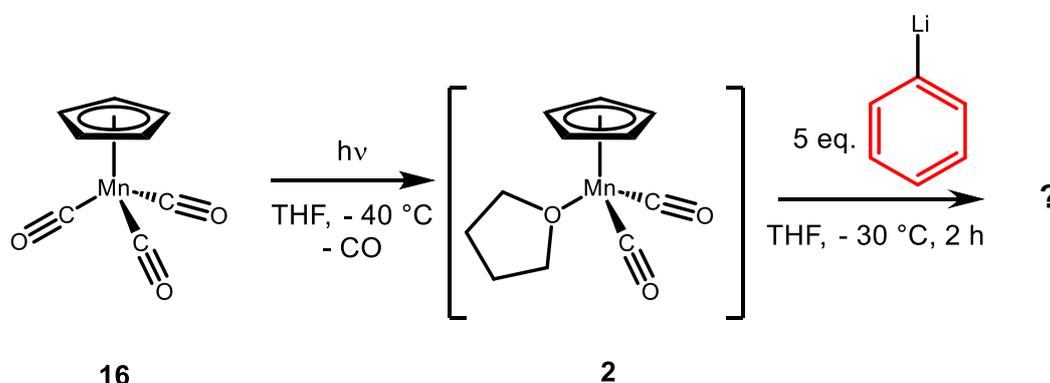
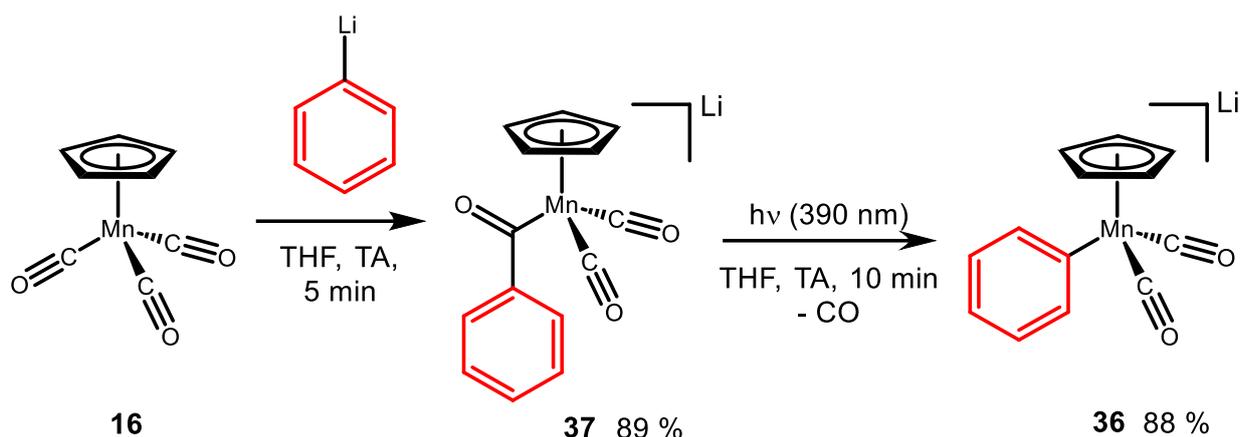
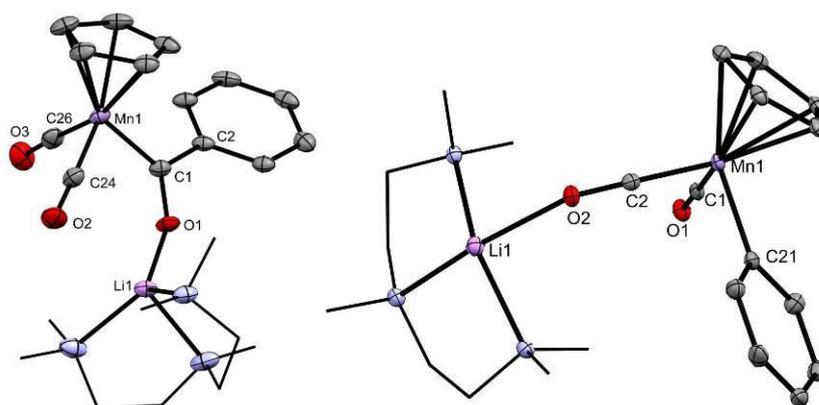


Schéma I.19 : Synthèse du complexe **36** à partir du complexe **16**.

Pour s'affranchir de l'utilisation d'un excès de phényllithium pour la synthèse du complexe **36**, une nouvelle voie de synthèse a été développée. Un équivalent de phényllithium a été ajouté sur le composé **16** à température ambiante dans le THF. Cette réaction permet la synthèse du complexe acyle **37** avec un rendement de 89 %. Ensuite le composé **37** est irradié à l'aide d'une lampe sous 390 nm. Un dégagement gazeux est observé pendant 10 min. Une fois le dégagement gazeux terminé, un nouveau complexe est formé et a pu être caractérisé. Le spectre IR de ce composé possède trois bandes dans la zone caractéristique des ligands carbonyles ( $1865$ ,  $1793$  et  $1753$   $\text{cm}^{-1}$ ). Malheureusement, la cristallisation de ce composé n'a pas permis d'obtenir des cristaux de bonnes qualités pour les analyser par DRX. Pour faciliter la cristallisation du complexe formé précédemment, un équivalent de PMDTA a été ajouté. Après l'addition de quelques millilitres de pentane, des cristaux de qualités suffisantes pour être analysés par DRX ont été obtenus. La structure correspond au complexe **36**·PMDTA (Figure I.6), suggérant que le produit de la transformation du complexe **37** sous irradiation est bien le complexe **36** (Schéma I.20).



*Schéma I.20 : Synthèse du complexe 36 par voie photochimique.*



*Figure I.6 : Structure RX des complexes 37·PMDTA (gauche) et 36·PMDTA (droite). Les ellipsoïdes sont représentés à 30 % de probabilité. Les hydrogènes sont omis pour plus de clarté. Longueurs de liaison [Å] et angles [°] les plus pertinents : pour 37·PMDTA : Li1–O1 1,864(5) ; O1–C1 1,256(4) ; C1–C2 1,519(4) ; C1–Mn1 1,958(3) ; Mn1–C24 1,745(3) ; Mn1–C26 1,757(4) ; C24–O2 1,175(4) ; C26–O3 1,179(4) ; Li1–O1–C1 143,9(3) ; O1–C1–Mn1 126,6(2) ; Mn1–C24–O2 178(2) ; Mn1–C26–O3 176,7(3). Pour 36·PMDTA : Li1–O2 2,208(3) ; O2–C2 1,1860(18) ; C2–Mn1 1,7446(15) ; Mn1–C1 1,7367(15) ; C1–O1 1,1852(18) ; Mn1–C21 2,0430(15) ; Li1–O2–C2 139,47(12) ; O2–C2–Mn1 177,77(13) ; Mn1–C1–O1 178,78(13).*

La transformation du complexe **37** vers le complexe **36** est intéressante et a été peu étudiée. La première étape est la décoordination d'un ligand carbonyle, qui est rendu possible par l'irradiation employée et est observée expérimentalement par un dégagement gazeux. Cette décoordination forme un intermédiaire réactionnel à 16 électrons qui évolue rapidement vers le complexe **36**. Cette étape correspond à une  $\alpha$ -élimination ou une rétro-insertion migratoire. Cette voie de synthèse pourrait permettre de synthétiser de nombreux complexes organométalliques facilement.

En comparant les spectres IR (Figure I.7) et RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (Figure I.8) du complexe **36**, synthétisé par voie photochimique (**A**), avec ceux mesurés à la fin de la réaction entre le complexe **1** et le phényllithium (**B**), on peut observer qu'ils possèdent les mêmes bandes. Ceci suggère fortement qu'il s'agit des mêmes composés.

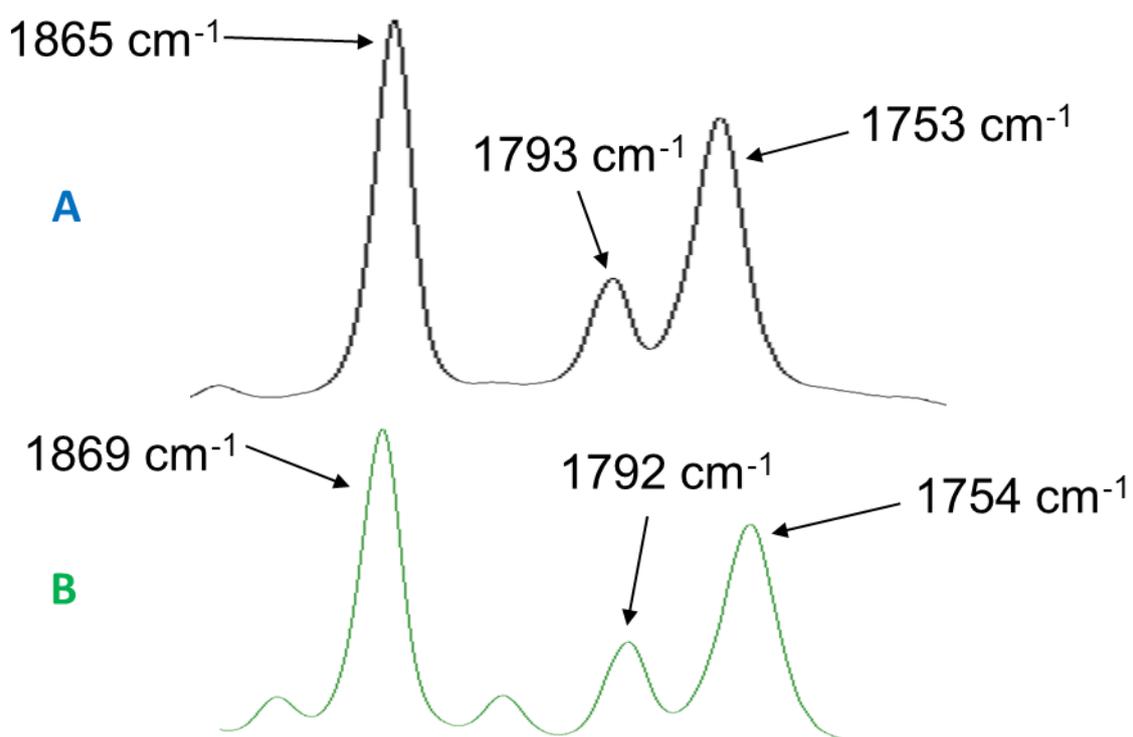


Figure I.7 : Comparaison des spectres IR obtenus à la fin de la réaction entre le complexe **1** et le phényllithium (**A**) et la synthèse du complexe **36** par voie photochimique (**B**).

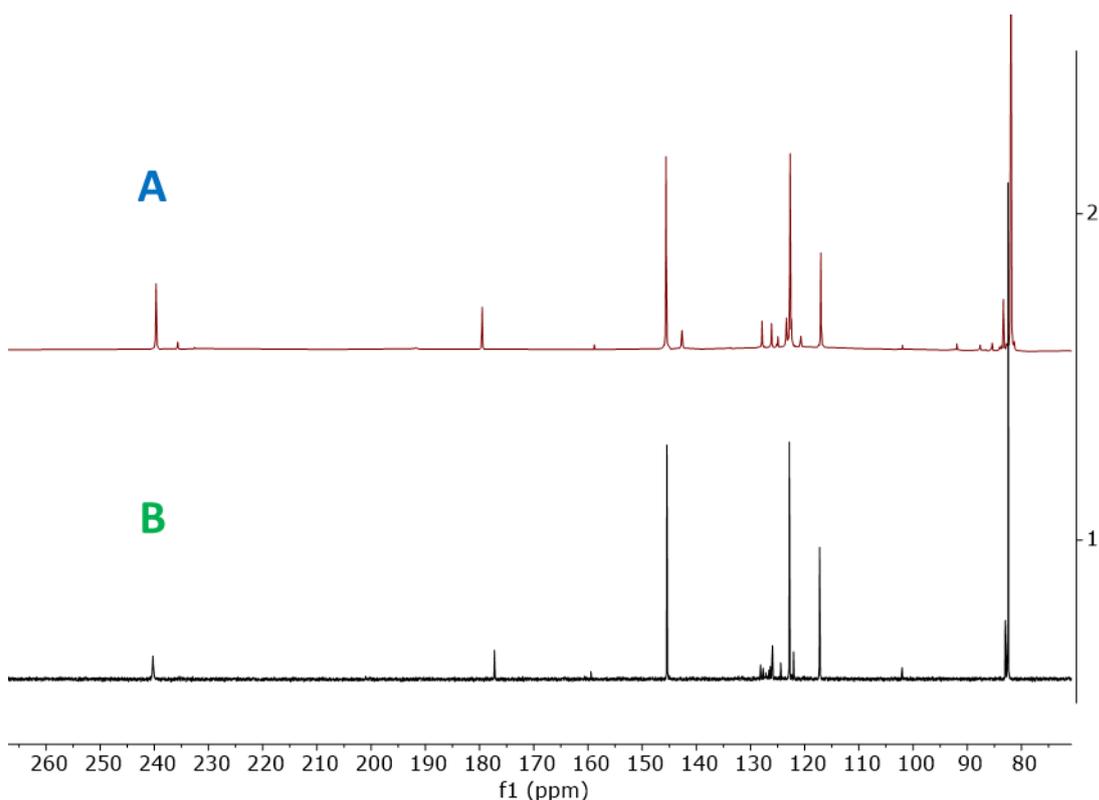
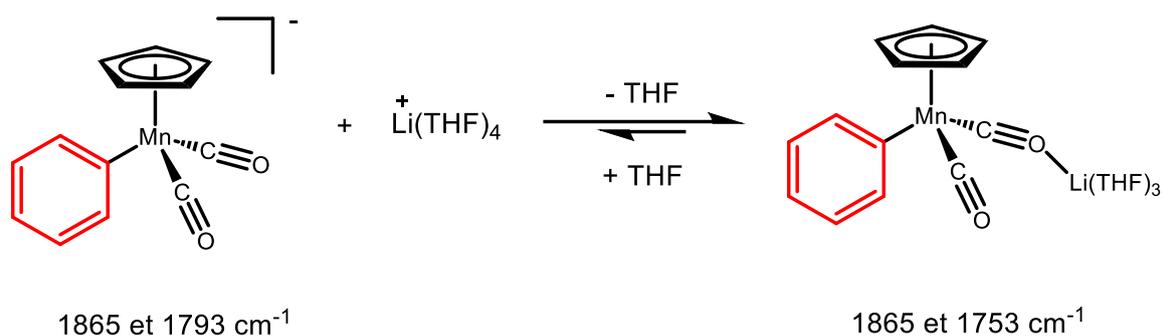


Figure I.8 : Spectres RMN  $^{13}\text{C}$  du complexe **36** synthétisé à partir du complexe **16** (**B**) et comparaison avec les spectres IR et RMN  $^{13}\text{C}$  du complexe **36** synthétisé à partir du complexe **1** et le phényllithium (**A**)

À la fin de la réaction entre le complexe **1** et le phényllithium, un équivalent d'un éther couronne (12-c-4) a été ajouté. En IR, la bande à  $1753\text{ cm}^{-1}$  disparaît et la bande à  $1793\text{ cm}^{-1}$  augmente en intensité alors que la bande à  $1865\text{ cm}^{-1}$  n'est pas affectée. Ce résultat permet d'expliquer pourquoi le complexe **36** possède 3 bandes correspondantes à des vibrations C–O alors qu'il n'a que deux ligands carbonyles. Sans éther couronne, le complexe **36** existe sous deux formes en équilibre. La première est celle où les paires ioniques sont totalement dissociées et correspond aux bandes observées après ajout d'éther couronne ( $1865$  et  $1793\text{ cm}^{-1}$ ). La deuxième forme est celle où le cation lithium interagit avec un ligand carbonyle, ceci va diminuer l'énergie de la fréquence antisymétrique C–O mais n'a pas d'effet sur l'énergie de la bande symétrique ( $1865$  et  $1753\text{ cm}^{-1}$ ) (Schéma I.21).



*Schéma I.21 : Equilibre en solution dans le THF du complexe 36.*

Ces résultats indiquent que la structure du complexe **30**, telle qu'initialement proposée par Sellmann, ne semble pas être exacte. En effet, tous nos résultats expérimentaux semblent montrer que le produit de la réaction entre le complexe **1** et le phényllithium est le complexe **36**.

Pour obtenir plus d'éléments sur la formation de ce composé, des calculs DFT ont été effectués. L'optimisation des structures des complexes **30** et **36** a été réalisée. Pour cela les calculs sont exécutés avec le cation lithium et trois molécules de THF sont coordonnées au lithium, pour permettre une coordination tétraédrique autour de ce cation. La première étape a été de comparer les spectres IR et RMN calculés pour les complexes **30** et **36** avec les spectres obtenus expérimentalement. Ces résultats sont détaillés dans le tableau I.4.

	Exp.	Sim. <b>30</b>	Sim. <b>36</b>	
RMN (ppm)	C (ortho)	145,6	115,4	140,9
	C (ipso)	179,5	171,6	179,9
	C (meta)	122,7	126,8	121,2
	C (para)	117,0	120,2	116,1
	C (CO)	239,7	238,7	239,6
	C (Cp)	82,0	83,8	83,1
	H (Cp)	4,19	4,09	4,44
	H (ortho)	7,6	6,66	8,06
	H (meta)	6,43	7,52	6,86
	H(para)	6,35	7,42	6,81
	IR (cm <sup>-1</sup> )	v(CO)s	1865	1913
v(CO)as		1793	1857	1775

Tableau I.4 : Comparaison entre les données expérimentales et les données théorique pour les complexes **30** et **36**.

En examinant le tableau I.4, le complexe **36** semble mieux correspondre aux valeurs expérimentales que le complexe **30**, que ce soit en RMN ou en IR.

L'attaque nucléophile du phényllithium sur le complexe **1** a été étudiée par calculs DFT et les résultats sont représentés dans le Schéma I.22. Le premier site électrophile étudié est l'azote  $\alpha$  pour former le complexe **30** (Schéma I.22 bleu). Le complexe **30** a une enthalpie de 9,8 kcal/mol par rapport au complexe **1**. Ce résultat indique que la formation du complexe **30** est endothermique et donc défavorable. Au niveau de la cinétique, l'état de transition **TS1** représentant l'attaque nucléophile du phényllithium sur l'azote  $\alpha$  a été trouvé avec une barrière d'activation de 23,1 kcal/mol, une énergie élevée pour être atteinte à  $-40$  °C. On peut voir ici que cinétiquement la formation du complexe **30** semble compliquée. L'attaque nucléophile sur l'azote  $\beta$  a, également, été calculée (Schéma I.22 orange). La formation du complexe **38** est athermique ( $\Delta H = 0,0$  kcal/mol) et l'état de transition **TS2** est compétitif avec **TS1** ( $E_{a2} = 22,9$  kcal/mol). Finalement, l'énergie du complexe **36** a été calculée (Schéma I.22 vert). Ce complexe a une enthalpie négative ( $-21,9$  kcal/mol) et montre que la formation de ce complexe est thermodynamiquement très favorable. Ces résultats sont en adéquations avec nos observations expérimentales et apportent une justification de plus pour la formation du complexe **36** plutôt que le complexe **30**. Nous souhaitons maintenant obtenir des informations sur le mécanisme impliqué dans la formation du complexe **36**.

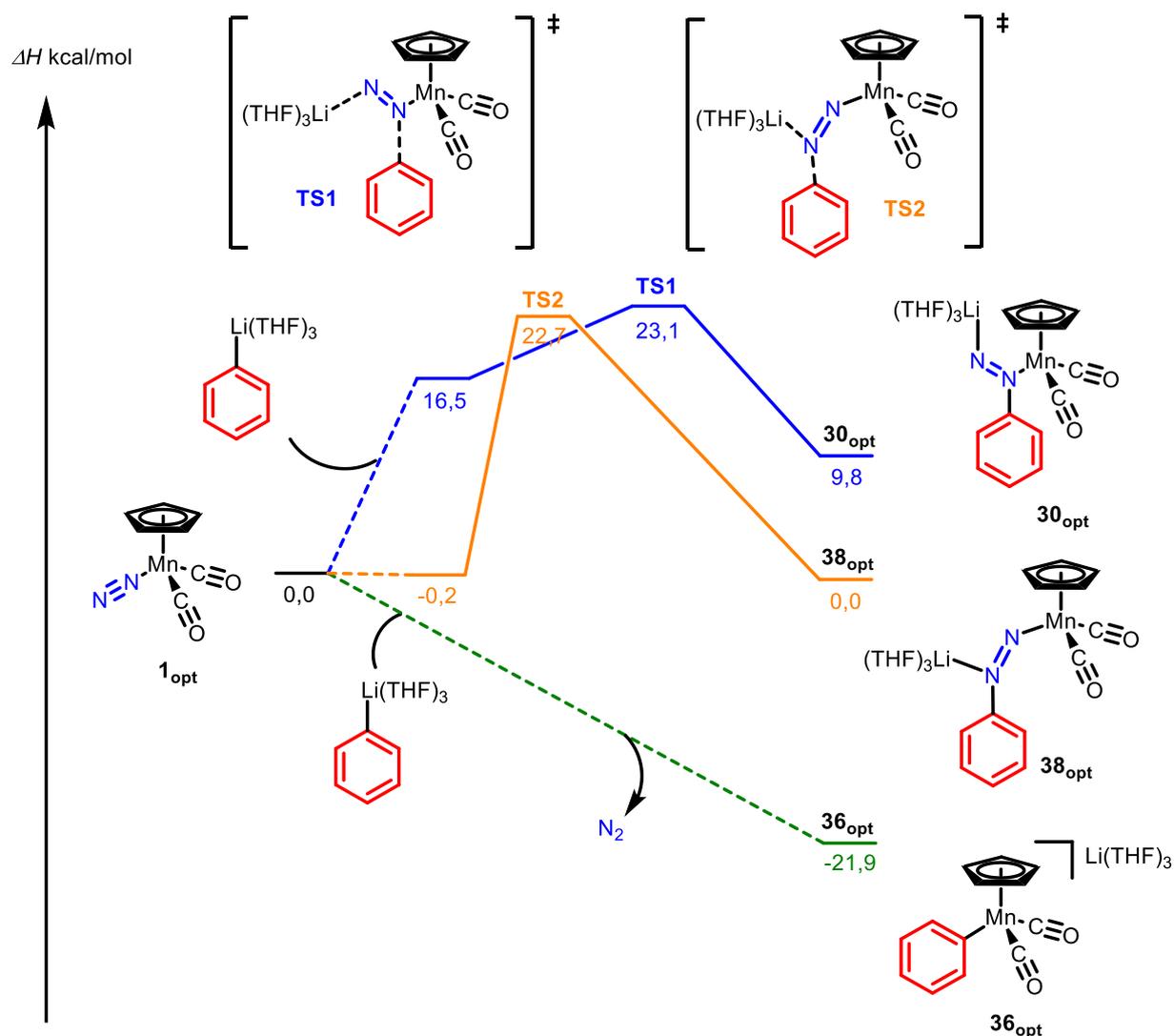


Schéma I.22 : Chemin réactionnel pour la formation des complexes **30** et **36** à partir du complexe **1**.

À ce point, aucune information sur le mécanisme de la formation du complexe **36** n'était à notre disposition. En effet, aucun intermédiaire réactionnel n'a, pour l'instant, pu être observé. La première question qui résulte de cela, est, si l'attaque nucléophile du phényllithium n'est pas sur l'azote  $\alpha$ , où a-t-elle lieu ?

### I.2.2.2. Identification d'un intermédiaire

Pour pouvoir observer un ou plusieurs intermédiaires de la réaction décrite dans la partie précédente, nous avons dû trouver une technique expérimentale pouvant nous permettre de

suivre la réaction, en temps réel, et à basse température. Le complexe **1**, possédant deux ligands carbonyles et un ligand diazote, le suivi par IR en temps réel semble être une approche pertinente pour pouvoir observer des intermédiaires réactionnels. Pour cela, un spectromètre de type ReactIR a été utilisé avec une sonde en silicium, en contact avec le milieu réactionnel et les données ont été traitées par le logiciel iCiR.

La procédure a été la suivante, le doigt à froid présent dans la boîte à gants a été refroidi à une température aux alentours de  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  (la température durant la réaction n'a pas pu être stabilisée mais elle est surveillée en temps réel à l'aide d'un thermocouple). Un ballon allongé bicol adapté pour recevoir la sonde du spectromètre IR est déposé dans le doigt à froid. Puis une solution du complexe **1** dissous dans le THF est introduite dans le ballon allongé et l'acquisition est lancée. Une solution de phényllithium dissous dans le THF, à  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ , est ajoutée dans le mélange précédent. La réaction est ensuite suivie par IR et les spectres obtenus sont présentés dans la figure I.9.

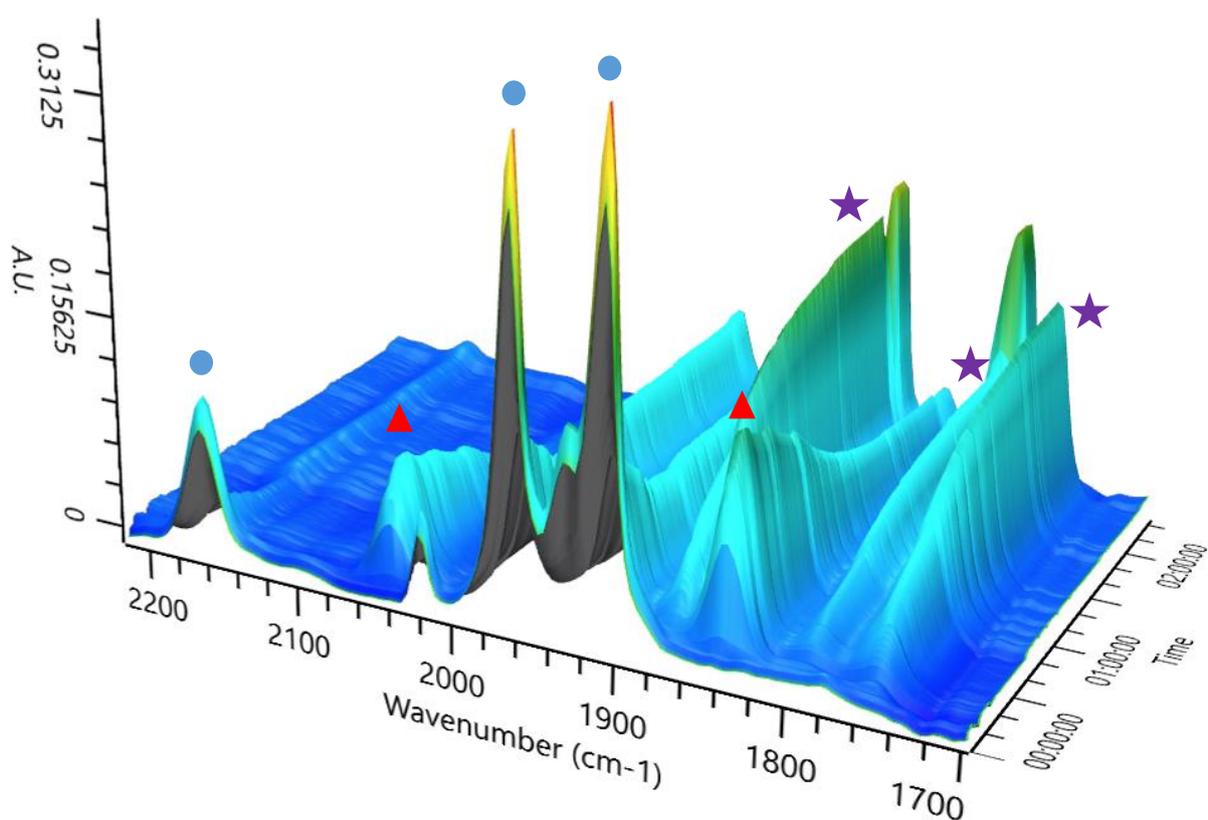
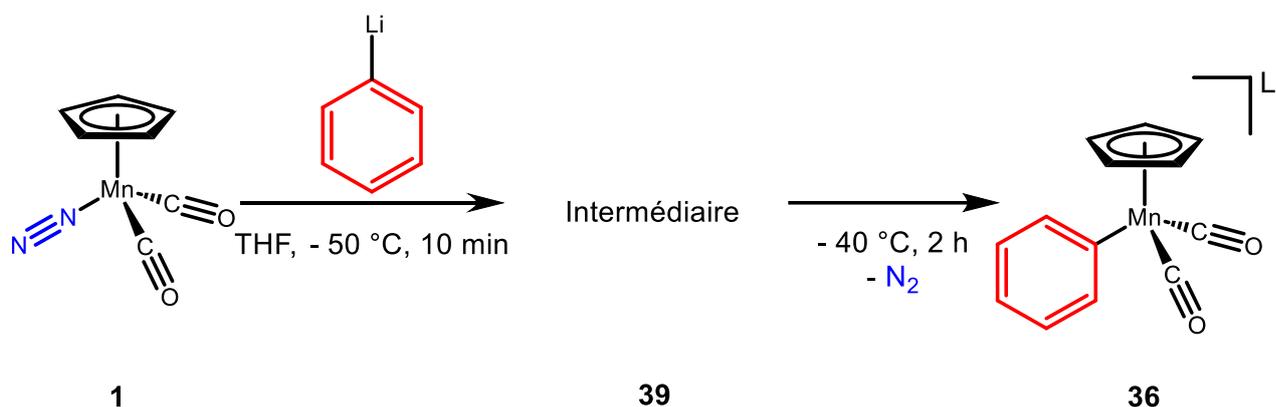


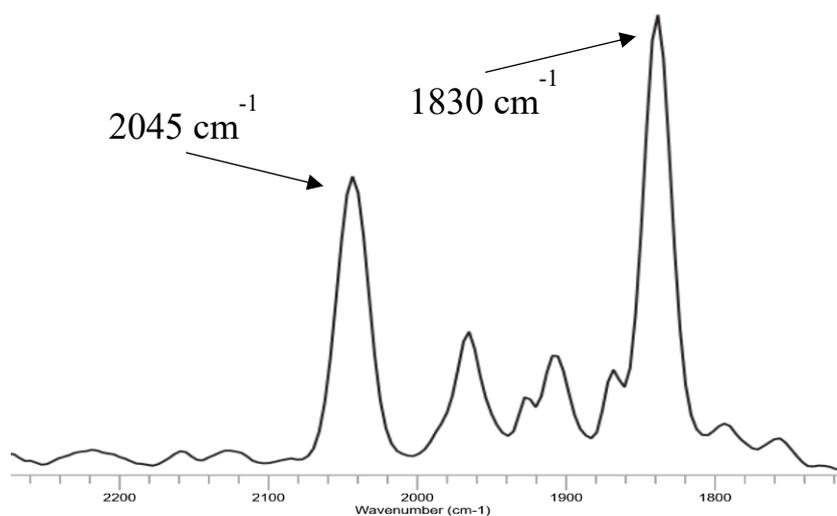
Figure I.9 : Suivi IR de la réaction entre le complexe **1** et le phényllithium à  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Avant l'addition de phényllithium, seules les trois bandes correspondantes au spectre du complexe **1** sont présentes (Figure I.9, rond bleu). Après l'addition de phényllithium, un nouveau complexe apparaît (Figure I.9, triangle rouge) et correspond à la disparition du complexe **1**. Puis ce nouveau composé perd en intensité et le composé **36** se forme à la fin de la réaction (Figure I.9, étoile violette). À partir de cette expérience, il semble que le nouveau composé observé pendant la réaction correspond à un intermédiaire réactionnel (Schéma I.23).



*Schéma I.23 : Observation d'un intermédiaire dans la réaction entre le complexe **1** et le phényllithium.*

Cet intermédiaire possède 2 bandes en IR, une à  $2045\text{ cm}^{-1}$ , attribuée à un ligand diazote coordonné au manganèse et une deuxième à  $1830\text{ cm}^{-1}$  correspondant à un ligand carbonyle (Figure I.10). Entre le complexe **1** et l'intermédiaire, la disparition d'un ligand carbonyle est observée. Cette observation semble montrer que la réactivité du phényllithium sur le composé **1** a lieu sur un ligand carbonyle.



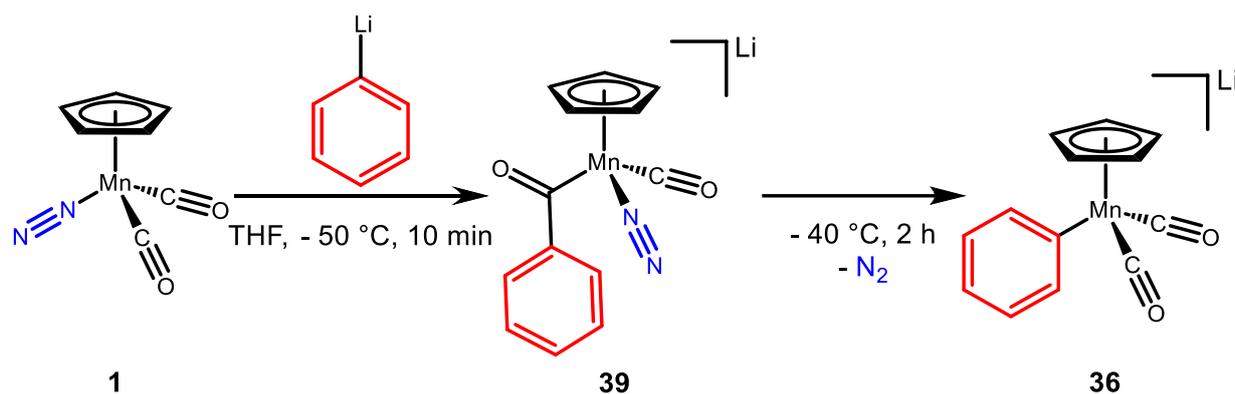
*Figure I.10 : Spectre IR de l'intermédiaire **39**.*

Le spectre IR nous permet d'obtenir des informations sur cet intermédiaire qui, cependant, ne sont pas suffisantes pour conclure sur sa structure. Un suivi par RMN à  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  a donc été réalisé. Pour cela le phényllithium a été solubilisé dans du THF- $d^8$  puis inséré dans un tube RMN. Le complexe **1** a ensuite été ajouté dans le tube RMN, sans le dissoudre dans le THF, puis la solution a été congelée dans l'azote liquide. L'échantillon a été placé dans le spectromètre RMN, thermostaté à  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , à ce moment-là le complexe **1** est dissous dans la solution de THF. Des spectres RMN  $^1\text{H}$  ont été effectués régulièrement pour suivre la réaction.

En premier lieu, seuls le complexe **1** et le phényllithium sont observés. Puis, la température du spectromètre est montée à  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ , et à ce moment-là un nouveau complexe apparaît qui coïncide avec la diminution de la quantité du complexe **1**. Ce complexe peut être considéré comme étant le même composé que l'intermédiaire observé pendant le suivi par IR.

Ce composé est caractérisé en RMN  $^1\text{H}$  (Figure I.20, couleur verte, Annexes) par un signal à 4,08 ppm intégrant pour 5 hydrogènes, attribué à un ligand cyclopentadiényle. Les autres signaux sont observés dans la zone des aromatiques, un multiplet intégrant pour 4 hydrogènes, à 7,12 ppm, peut être attribué aux protons *ortho* et *meta* d'un cycle  $\text{C}_6\text{H}_5$ . Enfin un triplet à 7,03 ppm correspond à un proton en position *para*. En RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (Figure I.21, Annexes), un signal intéressant à 316,9 ppm a été observé. En effet, ce déplacement chimique est peu commun en RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , et peut être attribué à un groupement acyle lié au métal. En RMN HMBC  $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ , un couplage entre le carbone à 316,9 ppm et les protons *ortho-meta* du cycle aromatique est constaté. Cette observation implique que le groupement phényle est proche du carbone de l'acyle.

Ces analyses amène à conclure que la structure de l'intermédiaire correspond au composé  $\text{Li}[\text{CpMn}(\text{COPh})(\text{CO})(\text{N}_2)]$  **39** (Schéma I.24). Ce complexe résulte de l'attaque nucléophile du phényllithium sur le carbone d'un ligand carbonyle. Grâce à l'identification de cet intermédiaire, la position de l'attaque nucléophile a pu être identifiée expérimentalement. Ensuite, la température du spectromètre est remontée à température ambiante, le complexe **39** disparaît en même temps que la formation du complexe **36**.



*Schéma I.24 : Identification de la structure du complexe 39.*

Pour confirmer la structure de ce complexe, des essais de cristallisation ont été effectués, mais aucun cristal n'a pu être obtenu car le composé **39** est très sensible à la température et au vide et semble très soluble dans le THF.

Pour s'affranchir du THF, la réaction a été réalisée dans un autre solvant. Pour cela, la réaction entre le complexe **1** et le phényllithium a été effectuée dans l'éther diéthylique. Mais contrairement au THF, aucune réaction n'a été observée, probablement à cause d'une différence de nucléophilie du phényllithium dans le THF et l'éther diéthylique. En effet, dans le THF, les oligomères de phényllithium sont cassés, ce qui augmente la nucléophilie de l'anion phényle, alors que dans l'éther diéthylique ces oligomères sont toujours présents. Pour que l'attaque nucléophile du phényllithium sur le complexe **1** ait lieu dans l'éther diéthylique, la nucléophilie de l'anion doit être augmentée.<sup>44</sup> C'est dans cette optique qu'un équivalent de PMDTA a été ajouté. La procédure suivante a été adoptée, deux solutions d'éther diéthylique ont été préparées, la première contient le complexe **1** et la deuxième contient un mélange équimolaire de phényllithium et de PMDTA. Ces deux solutions ont été refroidies à  $-40\text{ °C}$ , ensuite la solution contenant le mélange PhLi/PMDTA a été ajoutée goutte à goutte dans la solution du complexe de diazote (Schéma I.25). Durant toute la réaction, la température de la solution est suivie pour rester inférieure à  $-40\text{ °C}$ . Après 10 minutes de réaction, du pentane, préalablement refroidi à  $-40\text{ °C}$ , est ajouté sur la solution d'éther diéthylique pour former deux phases. Le mélange est laissé pendant une nuit pour permettre la diffusion du pentane dans la solution d'éther diéthylique. Cette diffusion a permis la formation de cristaux d'une qualité suffisante pour être analysés en DRX. Ces cristaux sont également très sensibles à la température, et se dégradent en libérant un gaz quand ils sont exposés à température ambiante.

Malgré ces difficultés, ces cristaux ont pu être analysés. La structure obtenue correspond au complexe **39·PMDTA** (Figure I.11), confirmant la nature de l'intermédiaire. Dans la structure du complexe **39·PMDTA** la liaison N–N a une longueur comprise entre 1,134(5) et 1,142(5) Å, soit une longueur supérieure à celle observée dans le complexe **1** (1,1144(1) Å). Ces résultats sont en adéquations avec les résultats observés en IR, en effet le nombre d'onde de la liaison N–N dans le complexe **1** (2165 cm<sup>-1</sup>) est supérieur à celui dans le complexe **39·PMDTA** (2045 cm<sup>-1</sup>), ce dernier ayant une plus grande rétrodonation que le composé **1**.

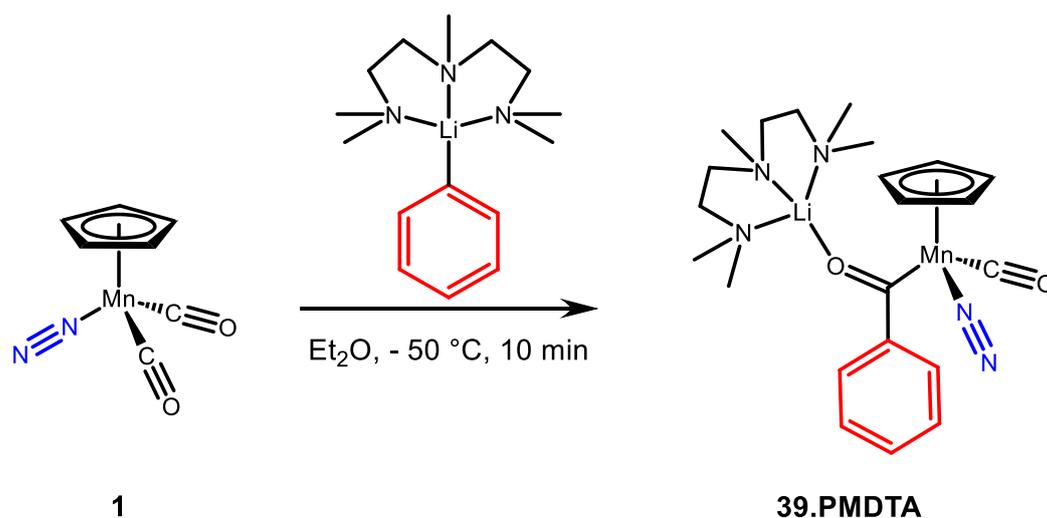


Schéma I.25 : Synthèse du complexe **39·PMDTA**.

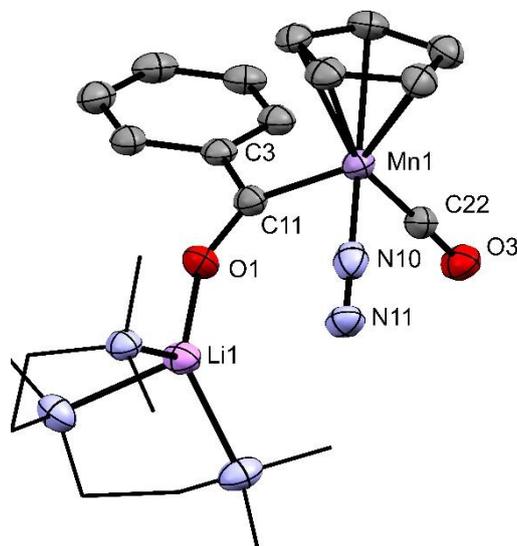


Figure I.11 : Structure RX du complexe **39·PMDTA**. Les ellipsoïdes sont représentés à 30 % de probabilité. Les hydrogènes sont omis pour plus de clarté. Longueurs de liaison [Å] et angles [°] les plus pertinents : Li1–O1 1,829(7) ; O1–C11 1,240(5) ; C11–C3 1,516(6) ; C11–Mn1 1,970(4) ; Mn1–N10 1,796(4) ; N10–N11 1,142(5) ; Mn1–C22 1,772(4) ; C22–O3 1,162(5) ; Li1–O1–C11 147,6(4) ; O1–C11–Mn1 125,0(3) ; Mn1–C22–O3 178,4(4) ; Mn1–N10–N11 179,3(4).

Ensuite les cristaux du complexe **39**·PMDTA ont été dissous dans du THF à température ambiante. Un dégagement gazeux est observé immédiatement, une fois celui-ci fini le produit obtenu a été analysé par IR et RMN et montre la formation du complexe **36**·PMDTA, ce qui montre que le complexe **39** est un intermédiaire vers la formation du complexe **36**.

Dans le but d'étudier le chemin réactionnel impliqué, le mécanisme de formation du composé **39** a aussi été calculé par DFT et est représenté dans le Schéma I.26 vert. La première étape est l'attaque de l'anion phényle sur le carbone d'un ligand carbonyle. L'état de transition **TS3** de cette étape a été calculé à une énergie de 12,7 kcal/mol. L'énergie de l'intermédiaire **39** a été trouvée à -25,8 kcal/mol, soit une étape élémentaire exothermique. En comparant cette étape avec l'étape d'attaque nucléophile sur l'azote  $\alpha$ , décrite précédemment, on s'aperçoit que l'attaque sur le carbone demande 10,4 kcal/mol de moins que l'attaque sur l'azote. Cette différence est significative et implique une sélectivité de l'attaque du phényllithium sur le carbone. Le composé **39** est également plus stable que le complexe **30**. Ces résultats montrent que l'attaque sur le carbone est favorisée par rapport à l'attaque sur l'azote d'un point de vue cinétique et thermodynamique.

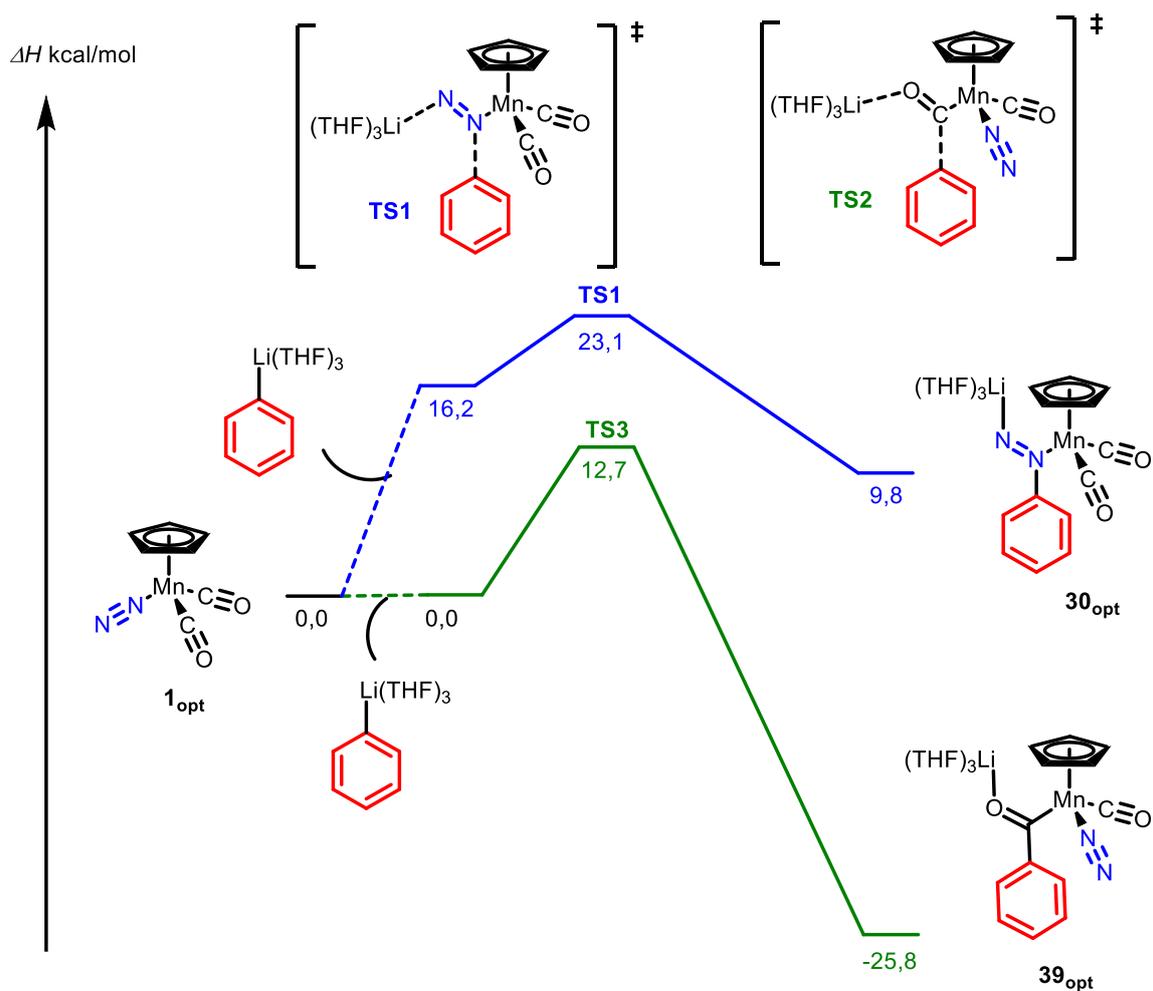


Schéma I.26 : Comparaison des chemins réactionnels possibles pour la formation des complexes **30** et **39** à partir du complexe **1**.

Des mécanismes alternatifs pour former le complexe **30** à partir du complexe **39** ont été étudiés (Schéma I.27). Un chemin réactionnel a été trouvé où le groupement phényle, dans le complexe **39**, est transféré du ligand carbonyle vers l'azote  $\alpha$  du ligand diazote, cet état de transition a une enthalpie de  $70,8$  kcal/mol. Cependant, avec une barrière d'activation de  $96,4$  kcal/mol (**TS4**), le transfert direct est impossible d'un point de vue cinétique.

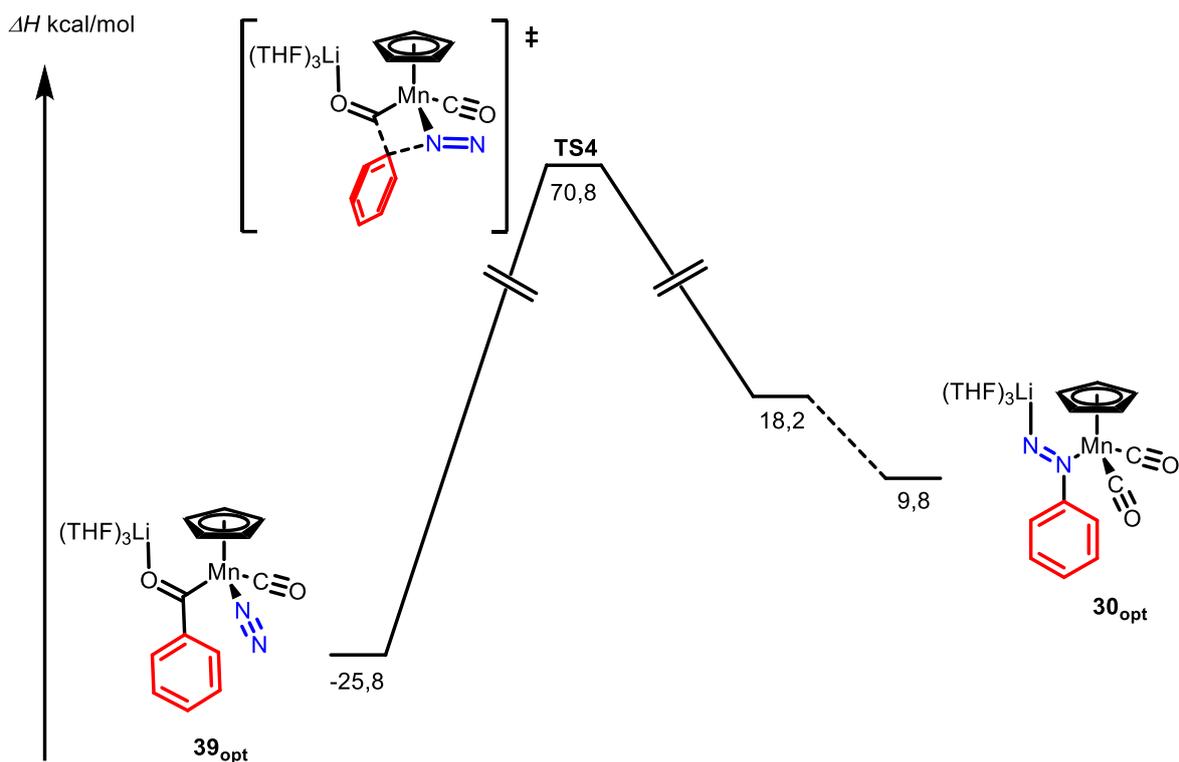


Schéma I.27 : Chemin réaction pour la formation de **30** à partir du complexe **39**.

Le mécanisme de la réaction pour former le complexe **36** à partir de l'intermédiaire **39** a été étudié (Schéma I.28). La première étape (**TS5**) est la dissociation du ligand diazote, la barrière d'activation de cette étape est de  $23,7$  kcal/mol, pour former le complexe **40**. Ensuite une  $\alpha$ -élimination a lieu avec une barrière d'activation (**TS6**) de seulement  $1,3$  kcal/mol pour obtenir le complexe **36**, thermodynamiquement moins stable que l'intermédiaire **39**. Comme attendu l'étape limitante est l'étape juste après la formation du complexe **39** (départ de  $N_2$ ), ce qui explique pourquoi il est possible d'observer ce composé expérimentalement à basse température.

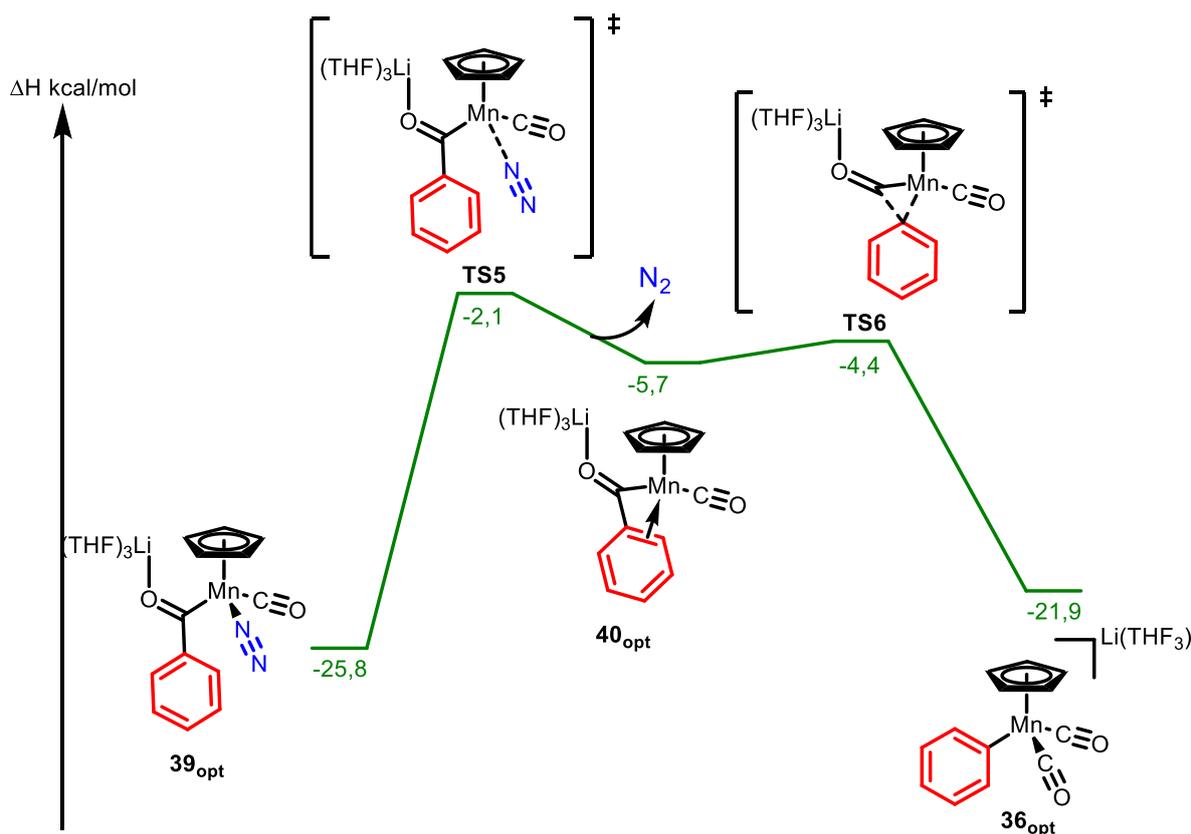


Schéma I.28 : Chemin réactionnel pour la formation du complexe **36** à partir du complexe **39**.

### I.2.3. Réactivité de $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{N}_2)]$ avec du méthyllithium.

Suite à l'étude de la réactivité du complexe **1** avec le phényllithium, nous avons voulu évaluer d'autres nucléophiles. Pour cela, la réaction entre le complexe **1** et le méthyllithium a été réalisée. Cette réaction a également été étudiée par Sellmann et Weiss<sup>25,26</sup> (voir introduction chapitre I). Quelques années plus tard, Sellmann a publié un article où il est montré qu'à une température supérieure à  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  le produit de la réaction entre le méthyllithium et le complexe **1** est le composé  $\text{Li}[\text{CpMeMn}(\text{CO})_2]$  **41**.<sup>43</sup>

Les mêmes conditions expérimentales que dans la partie précédente ont été utilisées. C'est-à-dire que le complexe **1** a été dissous dans le THF, puis la solution a été refroidie à  $-40\text{ }^\circ\text{C}$ . Ensuite une solution d'un équivalent de méthyllithium et de THF, thermostaté à  $-40\text{ }^\circ\text{C}$ , est

additionnée sur la solution du complexe **1**. La réaction est suivie par le spectrophotomètre IR à temps réel.

Comme précédemment, au début de la réaction, un intermédiaire caractérisé en IR par une bande à  $2025\text{ cm}^{-1}$ , correspondant à un ligand diazote, et une bande à  $1835\text{ cm}^{-1}$ , correspondant à un ligand carbonyle, est observé (Figure I.12). Des spectres RMN, de ce composé, ont également pu être obtenus. En RMN  $^1\text{H}$ , un signal à  $4,17\text{ ppm}$  intégrant pour 5 protons apparaît, pouvant correspondre au ligand cyclopentadiényle. Ce signal se forme en même temps qu'un signal à  $2,30\text{ ppm}$ , intégrant pour 3 protons. Ce pic peut correspondre à un groupement méthyle. À partir de ces informations et au vu des résultats discutés dans la réaction avec le phényllithium, il a été conclu que la structure de cet intermédiaire correspondait au complexe **42** (Schéma I.29), résultant de l'attaque nucléophile du méthyllithium sur le carbone d'un ligand carbonyle dans le complexe **1**.

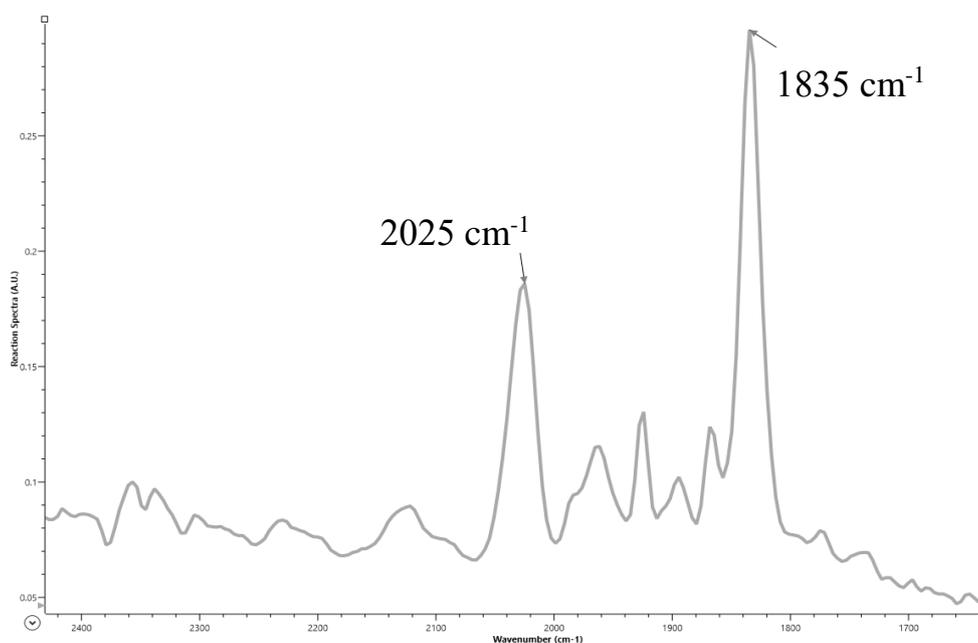


Figure I.12 : Spectre IR du complexe **42**.

Quand la solution est réchauffée à  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ , un nouveau complexe est formé. Ce composé est caractérisé par 3 bandes en IR,  $1857$ ,  $1775$  et  $1734\text{ cm}^{-1}$  (Figure I.13). Ces fréquences sont proches de celles observées pour le complexe **36**. En RMN  $^1\text{H}$ , ce complexe possède deux signaux, l'un à  $4,19\text{ ppm}$ , intégrant pour 5 protons, correspondant à un ligand cyclopentadiényle. L'autre signal a un déplacement chimique de  $-0,75\text{ ppm}$ , intégrant pour 3 protons pouvant correspondre à un groupement méthyle. Le déplacement chimique particulier de ce groupement suggère que le méthyle est directement lié au manganèse. À partir de ces

informations, on peut clairement conclure que le produit de la réaction est le composé  $\text{Li}[\text{CpMn}(\text{CO})_2]$  **41** (Schéma I.29).

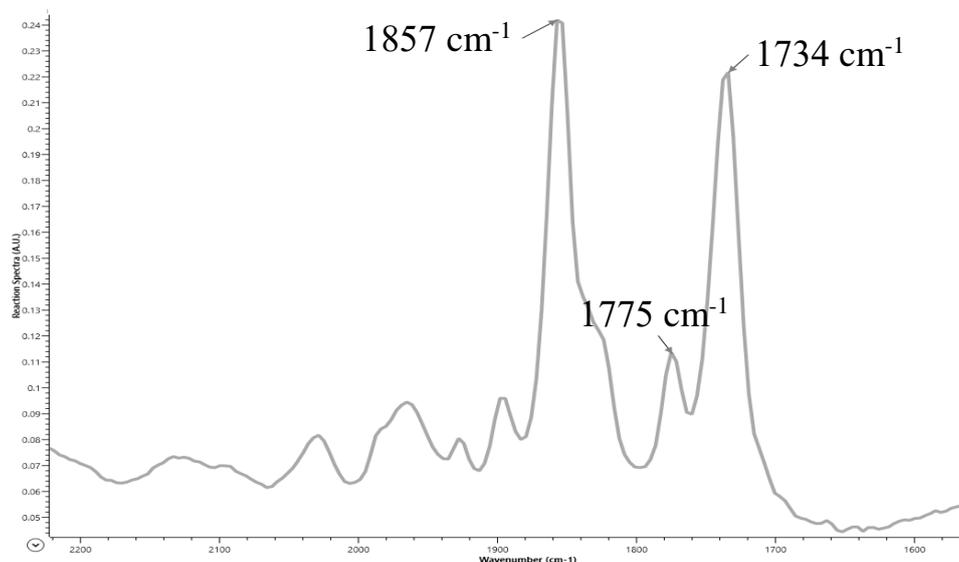


Figure I.13 : Spectre IR du complexe **41**.

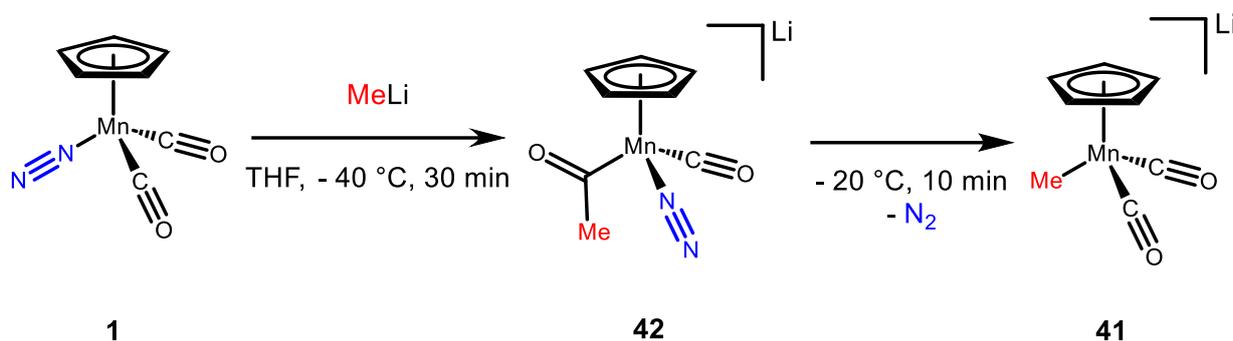


Schéma I.29 : Réaction entre le complexe **1** et le méthyllithium.

Le complexe **41** a également pu être synthétisé par décarbonylation sous irradiation. Pour cela, une réaction équimolaire entre le méthyllithium et  $[\text{CpMn}(\text{CO})_3]$  **16** a été réalisée pour former le complexe **43**. Ce composé a pu être cristallisé après l'ajout d'un équivalent de PMDTA, et sa structure est représentée dans la figure I.14 gauche. Le composé **43** a ensuite été irradié par une LED à 390 nm. Un ligand carbonyle est alors dissocié, permettant la formation du complexe **41** (Schéma I.30). Après l'ajout d'un équivalent de PMDTA, la structure du complexe **41**·PMDTA a été obtenue par DRX et est représentée dans la figure I.14 droite.

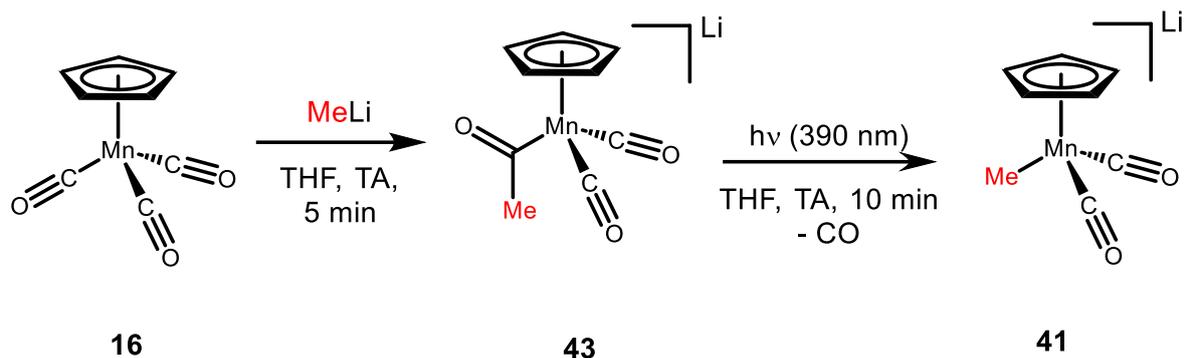


Schéma I.30 : Synthèse du complexe **41** par voie photochimique.

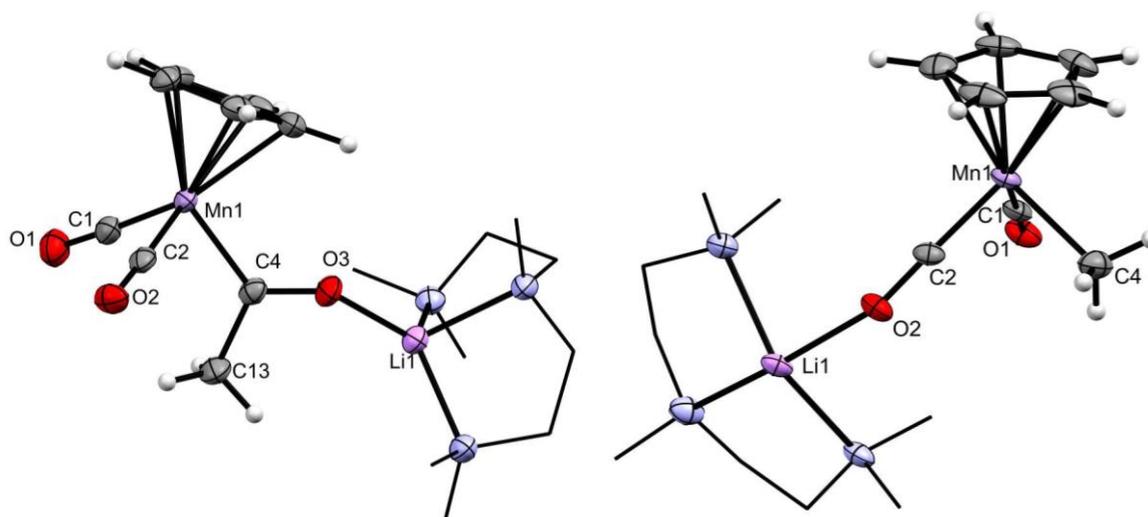


Figure I.14 : Structure des complexes **43-PMDTA** (droite) et **41-PMDTA** (gauche). Les ellipsoïdes sont représentés à 30 % de probabilité. Les hydrogènes du ligand PMDTA sont omis pour plus de clarté. Longueurs de liaison [Å] et angles [°] les plus pertinents : pour **43-PMDTA** : Li1–O3 1,843(3) ; O3–C4 1,254(2) ; C4–C13 1,531(3) ; C4–Mn1 1,9561(19) ; Mn1–C1 1,755(2) ; C1–O1 1,172(3) ; Mn1–C2 1,763(2) ; C2–O2 1,169(3) ; Li1–O3–C4 142,32(17) ; O3–C4–Mn1 125,19(15) ; Mn1–C2–O2 177,69(18) ; Mn1–C1–O1 177,51(18). Pour **41-PMDTA** : Li1–O2 2,122(5) ; O2–C2 1,194(4) ; C2–Mn1 1,734(3) ; Mn1–C1 1,730(3) ; C1–O1 1,190(4) ; Mn1–C4 2,080(3) ; Li1–O2–C2 142,63(11) ; O2–C2–Mn1 176,7(3) ; Mn1–C1–O1 178,7(3).

Pour étudier la formation de ces complexes, des calculs DFT ont été réalisés avec la même méthode que précédemment et sont décrits Schéma I.31. Les résultats de ces calculs montrent les mêmes tendances que les calculs avec le phényllithium. L'attaque nucléophile du méthyllithium a été trouvée comme étant favorisée sur le carbone d'un ligand carbonyle par rapport à l'azote  $\alpha$  du ligand diazote, Schéma I.31. Cette attaque nucléophile est favorable d'un point de vue cinétique ( $E_{a8} = 11,3$  kcal/mol vs  $E_{a7} = 24,4$  kcal/mol) et thermodynamique ( $\Delta H_{42} = -28,9$  kcal/mol vs  $\Delta H_{33} = 6,0$  kcal/mol).

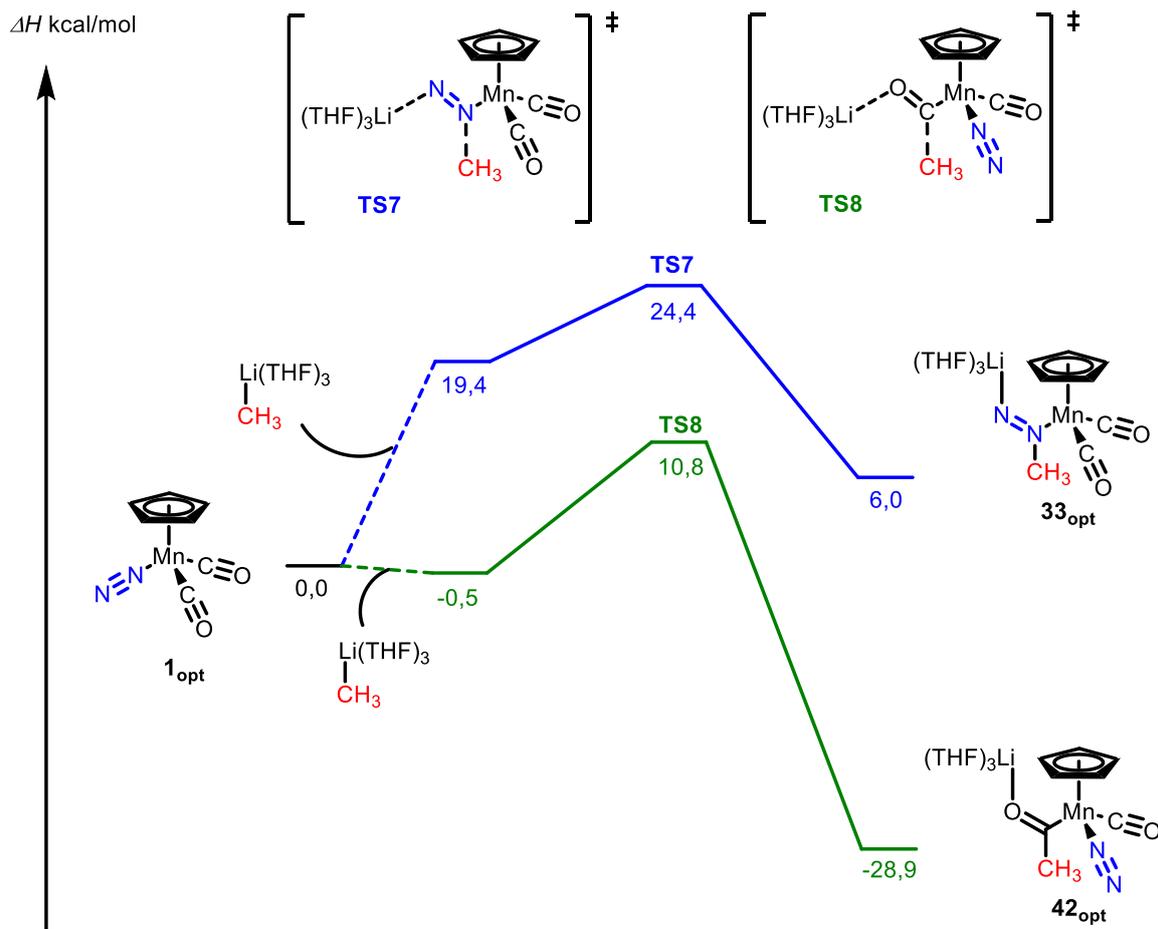


Schéma I.31 : Chemins réactionnels pour la formation des complexes **33** (chemin bleu) et **42** (chemin vert).

Ensuite le chemin réactionnel pour la formation **41** à partir du complexe **42** est décrit dans le Schéma I.32. Ce mécanisme est semblable au mécanisme décrit, Schéma I.28. La première étape est la décoordination du ligand diazote pour former le complexe **44**, stabilisé par une liaison agostique. Cette étape est l'étape limitante du mécanisme avec une barrière d'activation de 24,4 kcal/mol. Ensuite une  $\alpha$ -élimination a lieu pour obtenir le complexe **41** via l'état de transition **TS10**.

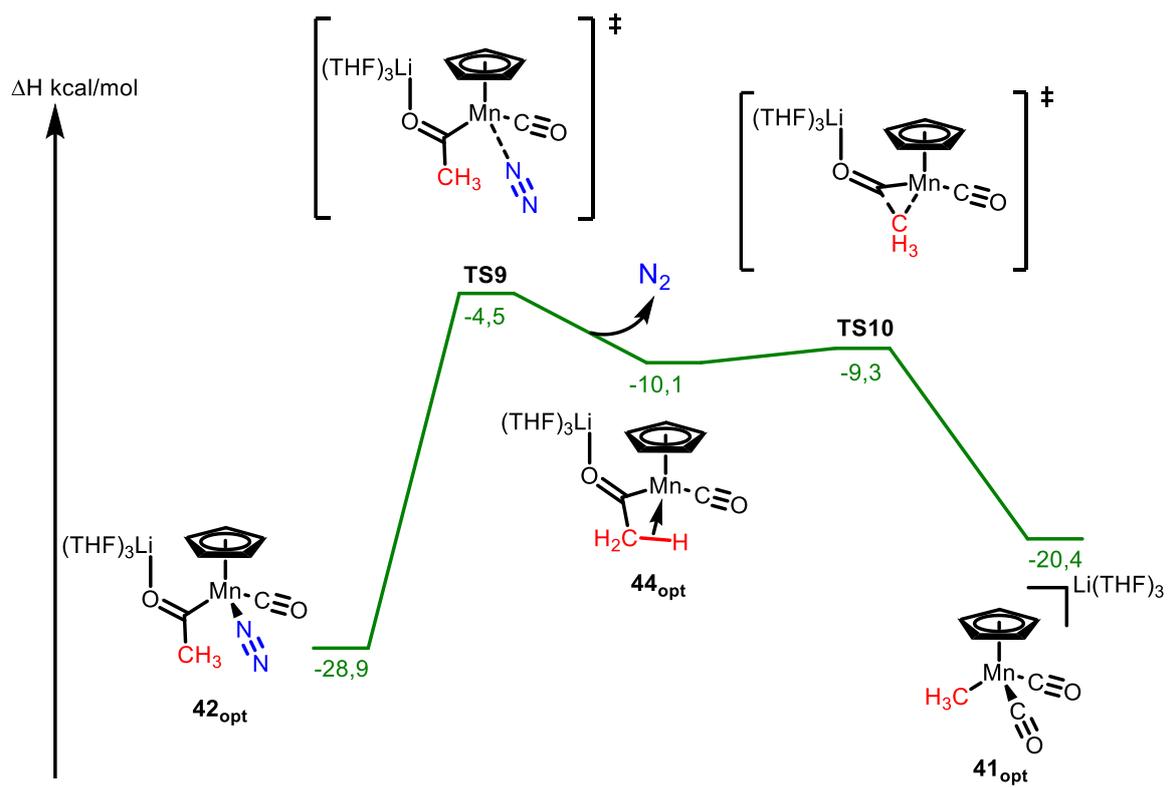


Schéma I.32 : Chemin réactionnel pour la formation du complexe **41** à partir du complexe **42**.

## I.3. Conclusion

Dans ce chapitre, la réactivité entre des organolithiens et le complexe  $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{N}_2)]$  a été étudiée. La réaction entre ces deux composés avait déjà été publiée il y a 45 ans par Sellmann et Weiss, où l'unique exemple d'addition nucléophile sur le ligand diazote avait été proposée.<sup>24-</sup><sup>26</sup> Notre étude a remis en cause ces résultats, grâce à l'utilisation de différentes méthodes d'analyses (IR, RMN, DRX) et de calculs DFT. Le produit de la réaction correspond au complexe  $\text{Li}[\text{CpPhMn}(\text{CO})_2]$  **36** et non au complexe  $\text{Li}[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{N}(\text{Ph})=\text{N}]$  **30**. Ensuite, grâce à des suivis IR et RMN, l'identification d'un nouvel intermédiaire a été réalisée, il s'agit du complexe  $\text{Li}[\text{CpMn}(\text{COPh})(\text{CO})(\text{N}_2)]$  **38**. En effet, nous avons démontré que l'attaque nucléophile a lieu sur un ligand carbonyle et non sur le ligand diazote (Schéma I.33).

A partir de notre étude, la question de la faisabilité de l'attaque nucléophile directe sur l'azote  $\alpha$ , d'un ligand diazote, se pose. Nos calculs DFT ont montré que cinétiquement cette réaction était faisable ( $E_a < 25$  kcal/mol). Cependant d'autres sites électrophiles sont en concurrence avec l'azote  $\alpha$  (métal, ligand carbonyle, ...). L'utilisation d'un complexe de diazote où le métal est protégé et aucun site électrophile est présent sur les autres ligands, pourrait *a priori* permettre l'attaque d'un nucléophile sur l'azote  $\alpha$ . Il a également été observé durant ce chapitre que l'attaque sur l'azote  $\beta$  semble plus favorable que sur l'azote  $\alpha$ .

Dans les travaux de Sellmann et Weiss, l'addition d'un acide permet de former le complexe  $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{NH})]$  **31**. Ce composé a été bien caractérisé et sa structure semble incontestable. À partir de ces conclusions, nous nous sommes demandé comment, après la réaction entre le phényllithium et le complexe **1**, l'addition d'un électrophile pouvait former un complexe avec un ligand diazo, analogue au complexe **31**. Cette question sera étudiée au prochain chapitre.

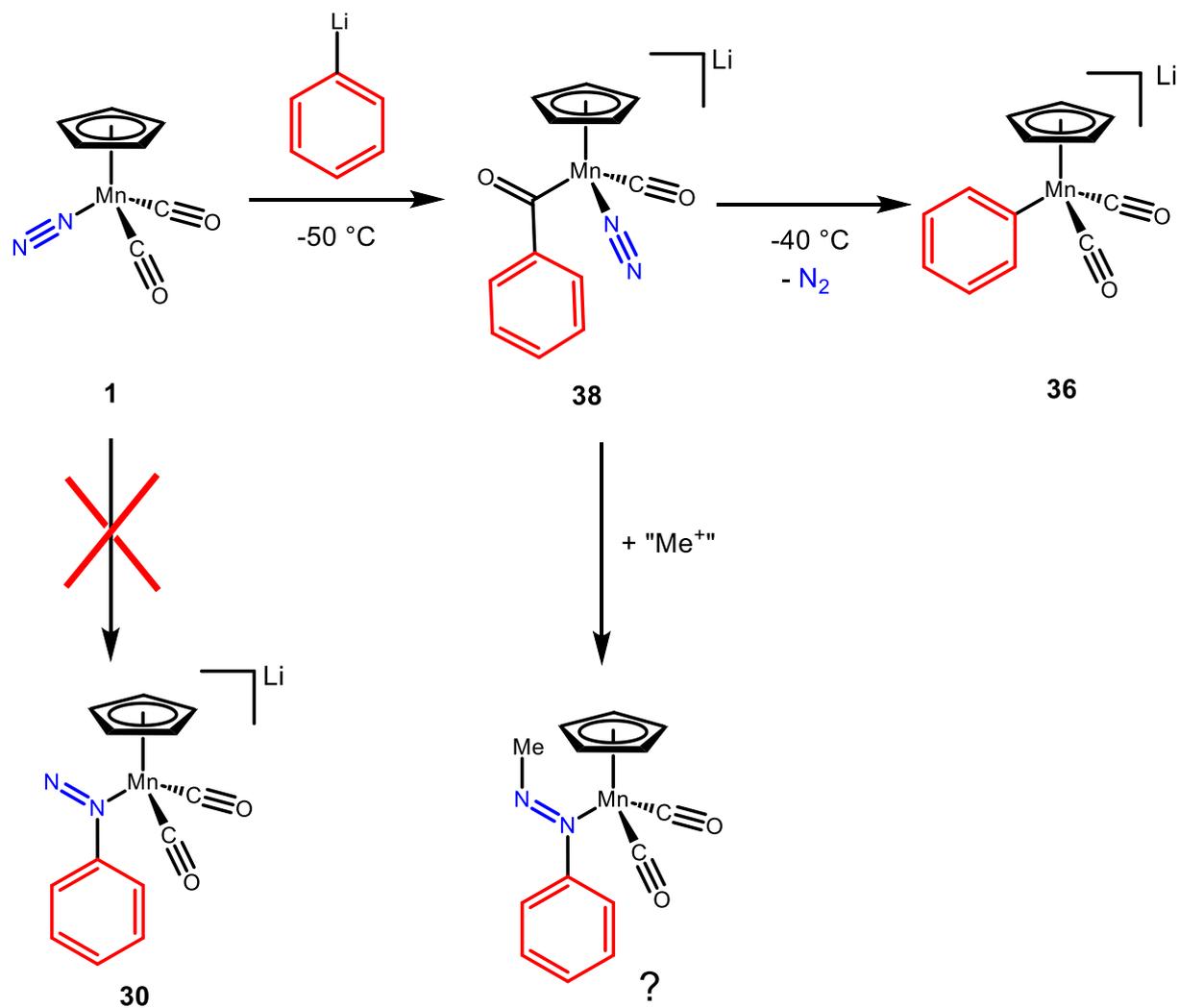


Schéma I.33 : Résumé des réactions vues durant ce chapitre et suite de l'étude avec des électrophiles.

## I.4. Annexes

### I.4.1. Information générale

Toutes les réactions ont été effectuées dans de la verrerie séchée à la flamme ou au four avec une exclusion rigoureuse de l'air et de l'humidité, équipée d'une ligne de vide ou de techniques Schlenk classiques.<sup>45</sup> Une boîte à gants Jacomex remplie d'azote ( $O_2 < 2$  ppm,  $H_2O < 1$  ppm) a été utilisée. Les liquides ont été transférés à l'aide de seringues en plastique, de canules en téflon avec ou sans embout filtrant, ou de microseringues Hamilton™. Les solvants utilisés ont été pré-séchés (toluène, tétrahydrofurane, éther diéthylique et *n*-pentane) par passage dans une machine de purification de solvants Puresolv MD 7, dégazés par des cycles de congélation-pompage-décongélation, séchés sur des tamis moléculaires et stockés dans la boîte à gants. Le  $C_6D_6$  et le THF- $d^8$  (achetés à Eurisotop) ont été dégazés par des cycles de congélation-pompage-décongélation, séchés sur des tamis moléculaires et conservés dans la boîte à gants.  $[Cp(CO)_2Mn(MeCN)]^{46}$  et  $PhLi^{47}$  ont été synthétisés selon les procédures indiquées et conservés dans la boîte à gants.  $N_2H_4$  et  $Cu(OTf)_2$  ont été achetés chez TCI,  $H_2O_2$ , N,N,N',N',N''-pentaméthyl-diéthylène-triamine (PMDTA) et le MeLi ont été achetés chez Sigma-Aldrich. Avant utilisation,  $N_2H_4$  a été distillé sur KOH sous pression réduite et PMDTA a été distillé sur  $CaH_2$  et stocké dans la boîte à gants dans une ampoule en verre.

Les spectres RMN  $^1H$  et  $^{13}C$  ont été enregistrés dans du  $C_6D_6$  ou du THF- $d^8$  en utilisant des tubes RMN équipés de valves J. Young sur un spectromètre Bruker Avance III 400 ou Avance NEO 600. Les déplacements chimiques sont exprimés en parties par million (ppm) en se basant sur le tétraméthylsilane et sont référencés par rapport aux résonances du solvant résiduel en tant qu'étalon interne ( $C_6HD_5$  :  $\delta$  rapporté = 7,16 ppm ;  $C_4HD_7O$  :  $\delta$  rapporté = 1,72, 3,58 ppm pour la RMN du  $^1H$ ). Les spectres RMN  $^{13}C$  ont été calibrés conformément à la recommandation de l'UIPAC en utilisant une échelle de déplacement chimique unifiée basée sur la résonance du proton du tétraméthylsilane comme référence primaire.<sup>48</sup> Les données sont rapportées comme suit : déplacement chimique, multiplicité (br = large, s = singulet, d = doublet, t = triplet, q = quartet, p = quintet, m = multiplet), constante de couplage (Hz), et intégration.

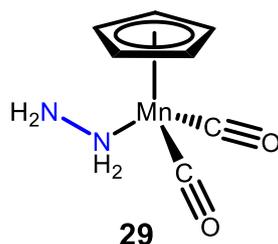
Des mesures infrarouges (IR) *in situ* et en temps réel ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre Mettler-Toledo ReactIR™ équipé d'une sonde en silicium SiComp immergée dans le mélange réactionnel. Les solutions analysées ont été refroidies dans la boîte

à gants à l'aide d'un doigt froid rempli de billes d'acier et la température a été contrôlée à l'aide d'un thermocouple. Les données ont été acquises et traitées avec le logiciel iCIR développé par la même société. Les spectres infrarouges de routine ont été enregistrés soit dans une boîte à gants remplie d'azote sur un spectrophotomètre Agilent Cary 630 FT-IR équipé de modules ATR ou de transmission, soit sur un spectrophotomètre PerkinElmer Frontier FT-IR avec cellule de transmission purgée à l'azote (CaF<sub>2</sub>, 0,1 mm) pour le suivi des réactions effectuées sur la ligne de Schlenk. Les données IR sont indiquées en nombres d'ondes (cm<sup>-1</sup>), (s), (m) et (w) indiquant respectivement une absorption forte, moyenne et faible.

Les analyses élémentaires ont été effectuées sur des échantillons scellés dans des capsules d'étain sous N<sub>2</sub> par le Service analytique du Laboratoire de Chimie de Coordination ; les résultats sont la moyenne de deux mesures indépendantes.

## I.4.2. Synthèse

Synthèse de [CpMn(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(CO)<sub>2</sub>] :

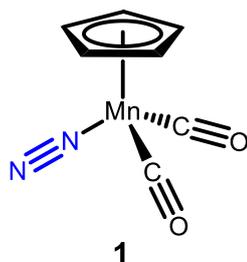


Chemical Formula: C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>MnN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>  
Molecular Weight: 208,0990

Dans un Schlenk de 250 mL, [CpMn(NCMe)(CO)<sub>2</sub>] (3,00 g, 13,88 mmol, 1,0 éq.) est solubilisé dans 180 mL de THF. L'hydrazine distillée (1,3 mL, 26,67 mmol, 1,92 éq.) est ajoutée dans la solution précédente et le mélange est chauffé à 70 °C pendant 24 h. La solution est filtrée sur frittée sous atmosphère de N<sub>2</sub> puis 100 mL d'heptane dégazé par du N<sub>2</sub> est ajouté sur le filtrat. La solution est ensuite concentrée jusqu'à la formation d'un précipité. Après 24 h au congélateur (-21 °C), une poudre cristalline orange est obtenue. Le surnageant est ôté puis le solide obtenu est lavé avec 2 mL de pentane pour obtenir [CpMn(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(CO)<sub>2</sub>] (2,10 g, 10,06 mmol, 73 %) sous forme d'une poudre cristalline orange.

**$^1\text{H}$  NMR** (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  4,11 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 1,96 (s, 2H,  $\text{NH}_2$ ), 1,70 (s, 2H,  $\text{NH}_2$ ).  **$^{13}\text{C}$  NMR** (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  235,0 (s,  $\text{CO}$ ), 82,4 (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ) **IR** (THF)  $\nu = 1916, 1840$ . **Anal. Elem.** Calculé pour  $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_2\text{Mn}$  : C, 40,40; H, 4,36; N, 13,46. Trouvé : C, 40,59; H, 4,45; N, 13,45.

Synthèse de  $[\text{CpMn}(\text{N}_2)(\text{CO})_2]$  :

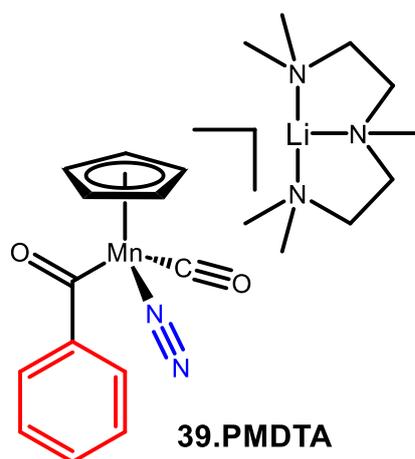


Chemical Formula:  $\text{C}_7\text{H}_5\text{MnN}_2\text{O}_2$   
Molecular Weight: 204,0670

Dans un Schlenk de 100 mL,  $[\text{CpMn}(\text{N}_2\text{H}_4)(\text{CO})_2]$  (1,013 g, 4,87 mmol, 1,0 éq.) est solubilisé dans 45 mL de THF. La solution est refroidit à  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  puis  $\text{Cu}(\text{OTf})_2$  (0,521 g, 1,44 mmol, 0,3 éq.) est ajouté et le mélange est agité pendant 5 min.  $\text{H}_2\text{O}_2$  (en solution à 30% w/w, 2,1 mL, 9,74 mmol, 2,0 éq.) est ajouté goutte à goutte, la solution devient marron. Après 20 min, la solution est filtrée sur alumine activée puis concentrée à  $0\text{ }^\circ\text{C}$ . L'huile rouge obtenue est transférée dans un sublimateur puis séchée. Le solide rouge est sublimé à température ambiante sous vide ( $1\text{ }\mu\text{bar}$ ) avec un doigt refroidit à  $-15\text{ }^\circ\text{C}$ . Des cristaux rouges de  $[\text{CpMn}(\text{N}_2)(\text{CO})_2]$  (0,311 g, 1,52 mmol, 31 %) ont été obtenues sur le doigt à froid.

**$^1\text{H}$  NMR** (400 MHz,  $\text{THF}-d_8$ )  $\delta$  4,78 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ).  **$^{13}\text{C}$  NMR** (100 MHz,  $\text{THF}-d_8$ )  $\delta$  230,0 (s,  $\text{CO}$ ) 84,0 (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ) **IR** (THF)  $\nu/\text{cm}^{-1} = 2165, 1966, 1910$ . **Anal. Elem.** Calculé pour  $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2\text{Mn}$  (7 % of  $[\text{CpMn}(\text{CO})_3]$ ): C, 41,20; H, 2,47; N, 13,73. Trouvé : C, 41,57; H, 2,09; N, 12,63.

Synthèse de  $[\text{Li}\cdot\text{PMDTA}][\text{CpMn}(\text{N}_2)(\text{CO})\text{COPh}]$ :



Chemical Formula:  $C_{22}H_{33}LiMnN_5O_2$

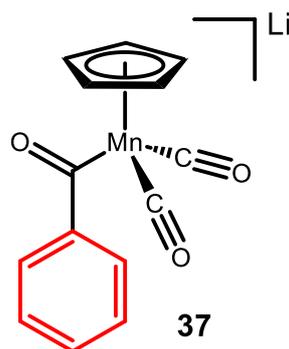
Molecular Weight: 461,42

Dans la boîte à gants, du PhLi solide (41 mg, 0.49 mmol, 1 eq.) a été dissous dans 3 mL d'Et<sub>2</sub>O, puis du PMDTA (102 µL, 0.49 mmol, 1 eq.) a été ajouté à la solution résultante. Dans un autre ballon, [CpMn(N<sub>2</sub>)(CO)<sub>2</sub>] (100 mg, 0,49 mmol, 1 eq.) a été dissous dans 3 mL d'Et<sub>2</sub>O. Les deux solutions ont été refroidies à -50 °C. La solution d'organolithium a ensuite été ajoutée goutte à goutte à la solution de [CpMn(N<sub>2</sub>)(CO)<sub>2</sub>] sous agitation. La progression de la réaction a été suivie par spectroscopie FT-IR en mode transmission. Après 10 min, le mélange réactionnel a été concentré sous vide à environ 2 mL et 5 mL de pentane froid (-40 °C) ont été ajoutés sur la solution d'Et<sub>2</sub>O. Après stockage à -40 °C pendant 24 h, un solide cristallin a précipité. Le surnageant a été éliminé et le solide a été lavé avec 2 mL de pentane froid. [Li·PMDTA][Cp(CO)(N<sub>2</sub>)MnCOPh] a été obtenu sous forme de cristaux rouges, certains d'entre eux se prêtant à une analyse par diffraction des rayons X. Le passage rapide de l'échantillon à l'appareil de diffraction a permis d'obtenir un solide cristallin. Un transport rapide de l'échantillon vers le diffractomètre a été nécessaire en raison de son instabilité thermique et des cristaux ont été prélevés alors qu'ils étaient refroidis à l'aide d'un banc cryogénique. Ce composé est très labile thermiquement et plutôt instable en solution, ce qui empêche une purification poussée sans perte substantielle de produit (accompagnée d'un dégagement de N<sub>2</sub>) et donc la mesure d'un rendement précis. Sa caractérisation spectroscopique en tant que composé isolé n'a pas été possible. La caractérisation RMN a été réalisée en effectuant la réaction dans un tube RMN de J. Young en dissolvant PhLi (12 mg, 0,15 mmol, 1 eq.) et PMDTA (31 µL, 0,15 mmol, 1 eq.) dans le THF-d<sup>8</sup>. [CpMn(CO)<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>)] (30 mg, 0,15 mmol, 1 eq.) a été pesé dans la tête du tube RMN, en évitant prudemment qu'il ne tombe dans la solution de PhLi. Le tube RMN a été maintenu dans une orientation telle que le [CpMn(CO)<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>)] solide est resté dans la tête du tube RMN, tandis que la solution de PhLi a été congelée dans de l'azote

liquide. Juste avant l'introduction dans le spectromètre RMN, la solution a été mise à chauffer à  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  et le tube a été remis en place, ce qui a fait tomber le solide  $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{N}_2)]$  dans la solution. Le tube a été brièvement agité et immédiatement introduit dans le spectromètre RMN, dont la température avait été préalablement réglée à  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (600 MHz, THF- $d_8$ ,  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ )  $\delta$  7,30 (s, 2H, *ortho*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7,18 (s, 2H, *meta*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7,12 (s, 1H, *para*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 4,10 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 2,20 (br, PMDTA).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (151 MHz, THF- $d_8$ ,  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ )  $\delta$  315,1 (Mn- $\text{COPh}$ ), 236,9 ( $\text{CO}$ ), 155,9 (*ipso*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 126,3 (*meta*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 126,1 (*para*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 123,8 (*ortho*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 82,7 ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 57,1 (N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ ), 45,2 ( $(\text{CH}_3)_2\text{-N}$ ), 42,8 (N- $\text{CH}_3$ ). **IR** (ATR)  $\nu =$  2958 (w), 2837 (w), 2794 (w), 2013 (m), 1888 (w), 1828 (s), 1810 (s), 1744 (s), 1489 (m), 1455 (s), 1361 (w), 1299 (w), 1152 (w), 1109 (w), 1008 (w), 861 (w), 773 (w), 701 (s). (THF) 2045, 1830.

Synthèse de  $\text{Li}[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{COPh}]$  :

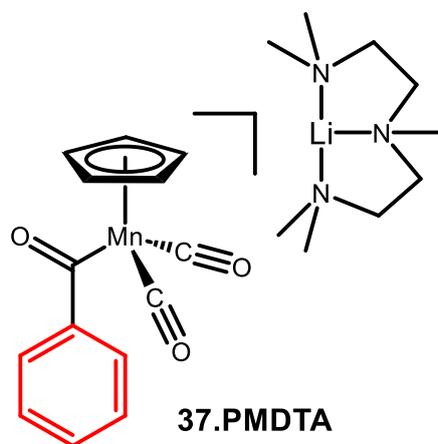


Chemical Formula:  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{LiMnO}_3$   
Molecular Weight: 288,11

Dans un ballon Schlenk, du  $\text{PhLi}$  solide (41,2 mg, 0,490 mmol, 1 eq.) a été dissous dans 3 mL de THF. Dans un autre ballon,  $[\text{CpMn}(\text{CO})_3]$  (100 mg, 0,49 mmol, 1 eq.) a été dissous dans 3 mL de THF. La solution d'organolithiens a été ajoutée goutte à goutte à la solution de cymantène sous agitation. La progression de la réaction a été suivie par spectroscopie FT-IR en mode transmission. Après 10 min, le mélange réactionnel a été concentré sous vide à environ 2 mL (atteignant presque la saturation) et 5 mL de pentane ont été ajoutés sur la solution de THF. Après 24 heures à température ambiante, un solide orange a précipité. Le surnageant a été éliminé, le solide a été lavé avec 2 ml de pentane et séché sous vide.  $\text{Li}[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnCOPh}]$  (126 mg, 0,438 mmol, 89%) a été obtenu sous forme de solide orange.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz, THF- $d_8$ , 25°C)  $\delta$  7,10 (m, 4H, *ortho*-C $_6$ H $_5$  et *meta*-C $_6$ H $_5$ ), 7,00 (m, 1H, *para*-C $_6$ H $_5$ ), 4,27 (s, 5H, C $_5$ H $_5$ ).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz, THF- $d_8$ , 25°C)  $\delta$  313,3 (Mn-C(Ph)=O), 235,7 (CO), 158,8 (*ipso*-C $_6$ H $_5$ ), 127,9 (*ortho*-C $_6$ H $_5$ ), 126,1 (*para*-C $_6$ H $_5$ ), 124,9 (*meta*-C $_6$ H $_5$ ), 83,3 (C $_5$ H $_5$ ).

Synthèse de [Li·PMDTA] [CpMn(CO) $_2$ COPh]:



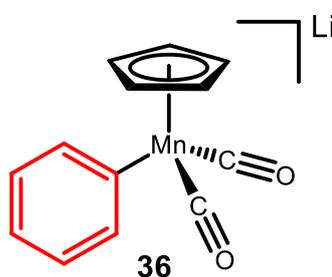
Chemical Formula: C $_{23}$ H $_{33}$ LiMnN $_3$ O $_3$   
Molecular Weight: 461,41

Dans un ballon Schlenk, du PhLi solide (41,2 mg, 0,49 mmol, 1 eq.) a été dissous dans 3 mL de THF puis du PMDTA (102  $\mu$ L, 0,49 mmol, 1 eq.) a été ajouté à la solution. Dans un autre ballon, [CpMn(CO) $_3$ ] (100 mg, 0,49 mmol, 1 eq.) a été dissous dans 3 mL de THF. La solution d'organolithiens a été ajoutée goutte à goutte à la solution de cymantène sous agitation. La progression de la réaction a été suivie par spectroscopie FT-IR en mode transmission. Après 10 min, le mélange réactionnel a été concentré sous vide à environ 2 mL (atteignant presque la saturation) et 5 mL de pentane ont été ajoutés sur la solution de THF. Après 24 heures à température ambiante, un solide orange a précipité. Le surnageant a été éliminé, le solide a été lavé avec 2 ml de pentane et séché sous vide. [Li·PMDTA][Cp(CO) $_2$ MnCOPh] (202 mg, 0,438 mmol, 89%) a été obtenu sous forme de cristaux orange.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz, THF- $d_8$ , 25°C)  $\delta$  7,13 (m, 4H, *ortho*-C $_6$ H $_5$  et *meta*-C $_6$ H $_5$ ), 7,01 (m, 1H, *para*-C $_6$ H $_5$ ), 4,24 (s, 5H, C $_5$ H $_5$ ), 2,50 (t, 4H, J = 6 Hz, N-CH $_2$ -CH $_2$ -N), 2,40 (t, 4H, J = 6 Hz, N-CH $_2$ -CH $_2$ -N), 2,28 (s, 3H, N-CH $_3$ ), 2,23 (s, 12H, (CH $_3$ ) $_2$ -N).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz, THF-

$d_8$ , 25°C)  $\delta$  315,2 (Mn–C(Ph)=O), 237,0 (CO), 160,1 (*ipso*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 127,4 (*ortho*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 126,3 (*para*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 124,0 (*meta*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 84,3 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 58,4 (N–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–N), 55,9 (N–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–N), 46,0 ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>–N), 43,9 (N–CH<sub>3</sub>). **IR** (ATR)  $\nu$  = 2958 (w), 2867 (w), 2832 (w), 2789 (w), 1886 (s), 1808 (s), 1575 (w), 1488 (m), 1461 (s), 1454 (s), 1382 (w), 1362 (w), 1353 (w), 1302 (w), 1291 (w), 1154 (m), 1111 (m), 1059 (w), 1038 (w), 1001 (w), 935 (w), 862 (s), 773 (m), 705 (s), 688 (m), 658 (s). (THF)  $\nu$  = 1901, 1830. **Elem. Anal.** calculé pour C<sub>23</sub>H<sub>33</sub>LiMnN<sub>3</sub>O<sub>3</sub>: C 59,87; H 7,21; N 9,11. Trouvé: C 59,78; H 6,63; N 8,92

Synthèse de Li[CpMn(Ph)(CO)<sub>2</sub>] :



Chemical Formula: C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>LiMnO<sub>2</sub>  
Molecular Weight: 260,0990

À partir de [CpMn(N<sub>2</sub>)(CO)<sub>2</sub>] :

Dans un pilulier, [CpMn(N<sub>2</sub>)(CO)<sub>2</sub>] (50 mg, 0,25 mmol, 1 éq) est dissous dans 2 mL de THF puis la solution est refroidit à –40 °C. Dans un autre pilulier, phényllithium (21 mg, 0,25 mmol, 1 éq) est dissous dans 2 mL de THF puis la solution est refroidit à –40 °C. La solution de phényllithium est ensuite ajoutée goutte à goutte sur la solution de [CpMn(N<sub>2</sub>)(CO)<sub>2</sub>]. Le mélange est réchauffé jusqu'à température ambiante et laissé agiter pendant 2 h. Pendant l'agitation la couleur change pour passer du rouge au noir et un dégagement gazeux est observé. Li[Cp(CO)<sub>2</sub>MnPh] (75 mg, 0,288 mmol, 83%) a été obtenu sous forme d'un solide orange.

À partir de [CpMn(CO)<sub>3</sub>] :

Dans un ballon Schlenk relié à un bulleur, Li[Cp(CO)<sub>2</sub>MnCOPh] (120 mg, 0,417 mmol) a été dissous dans 5 mL de THF et la solution a été irradiée pendant 10 min à  $\lambda$  = 395 nm (LEDs bleues). Le mélange a ensuite été concentré sous vide jusqu'à environ 2 mL (atteignant presque

la saturation) et 5 mL de pentane ont été ajoutés. Après 24 heures à température ambiante, un solide orange cristallin a précipité. Le surnageant a été éliminé, le solide a été lavé avec 2 mL de pentane et séché sous vide. Li[Cp(CO)<sub>2</sub>MnPh] (96 mg, 0,369 mmol, 88%) a été obtenu sous forme de cristaux orange.

**<sup>1</sup>H NMR** (600 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>) δ 7,60 (d, 2H, *ortho*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6,43 (t, 2H, *meta*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6,35 (t, 1H, *para*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 4,19 (s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (100 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>) δ 239,7 (s, C=O), 179,5 (s, *ipso*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 145,6 (s, *ortho*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 122,7 (s, *meta*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 117,0 (s, *para*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 81,9 (s, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>). **IR** (THF) ν/cm<sup>-1</sup> = 1865, 1793, 1753

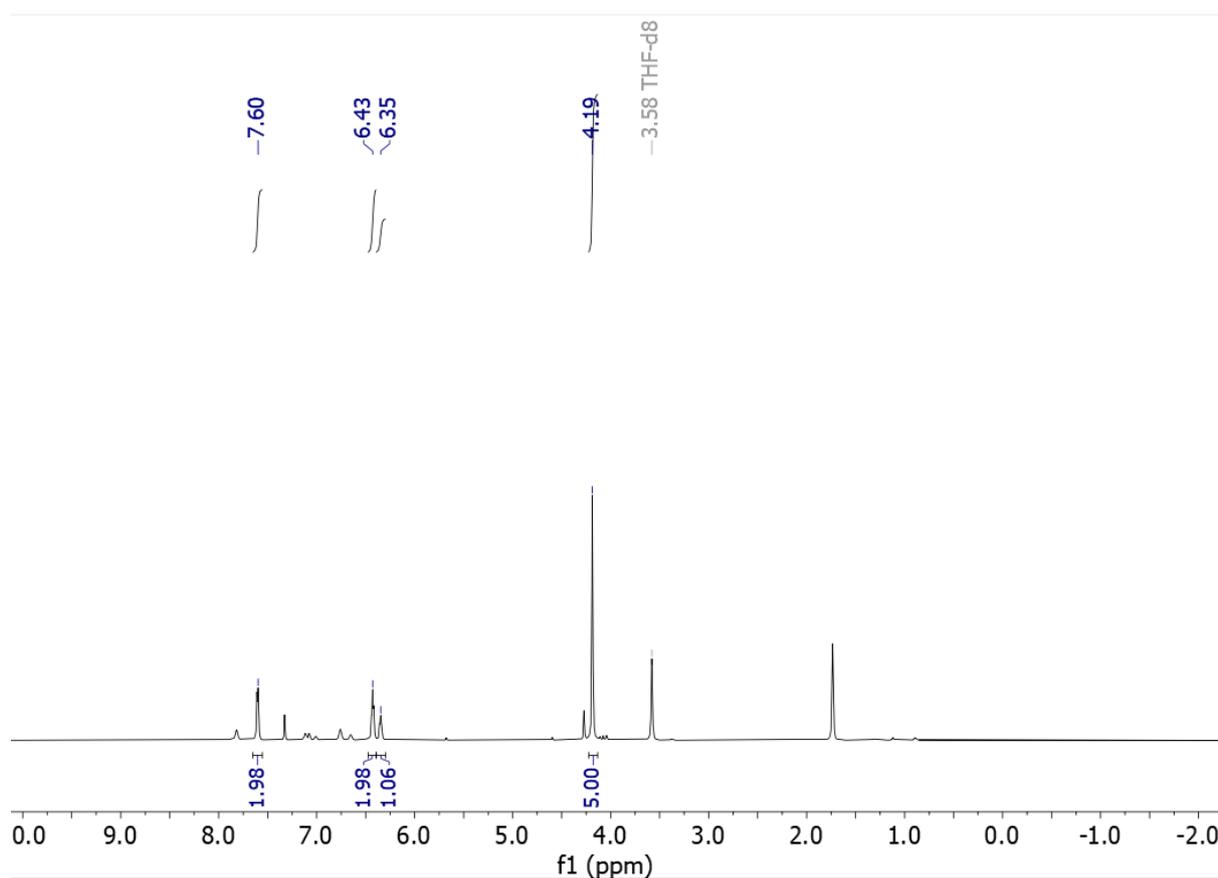


Figure I.15 : Spectre <sup>1</sup>H du complexe 36.

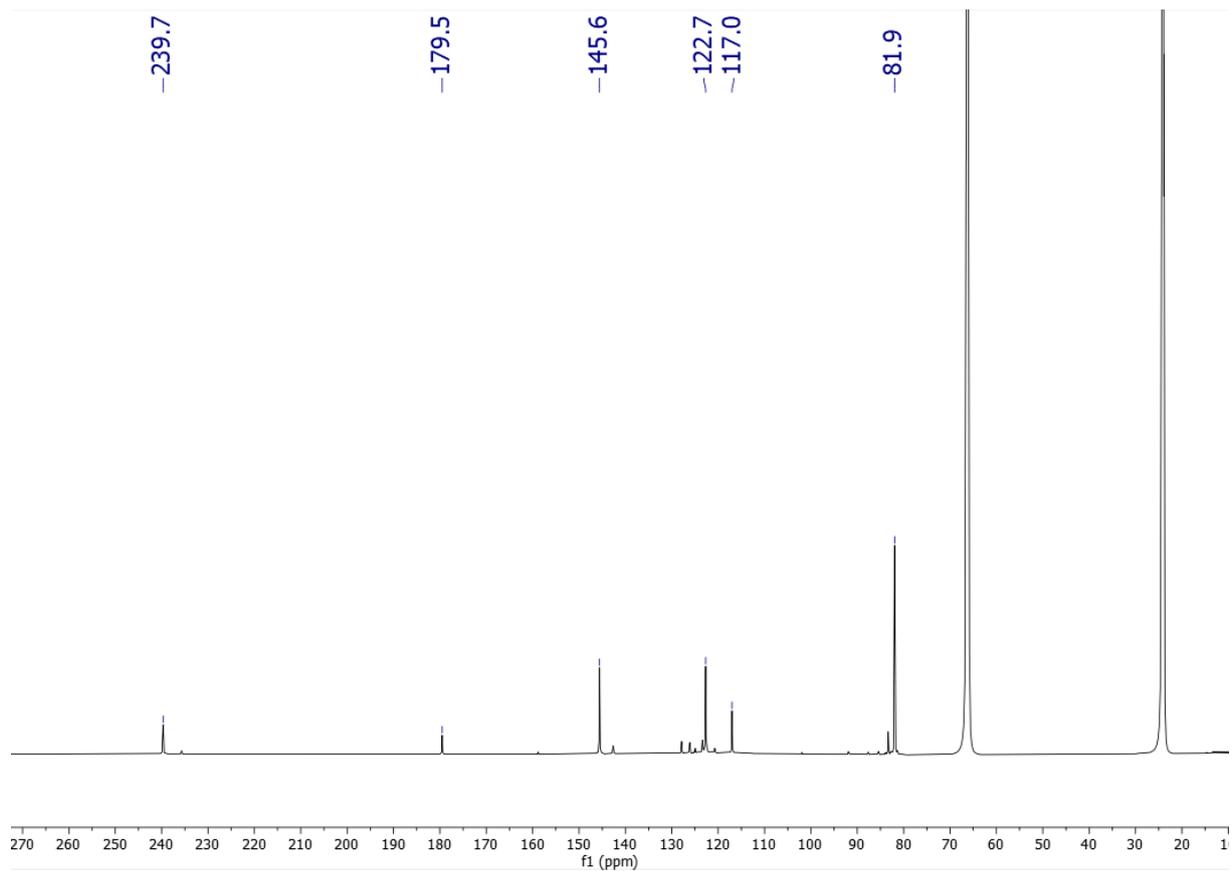
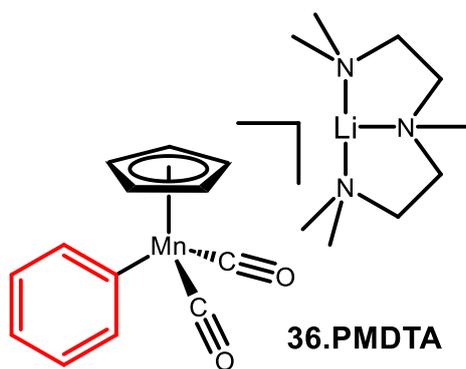


Figure I.16 : Spectre  $^{13}\text{C}$  du complexe **36**.

Synthèse de  $[\text{Li}\cdot\text{PMDTA}][\text{CpPhMn}(\text{CO})_2]$  :



Chemical Formula:  $\text{C}_{22}\text{H}_{33}\text{LiMnN}_3\text{O}_2$   
Molecular Weight: 433,40

À partir de  $[\text{CpMn}(\text{N}_2)(\text{CO})_2]$  :

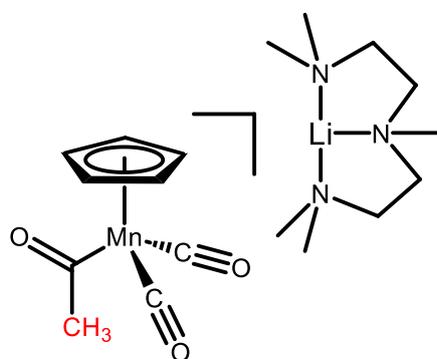
Dans la boîte à gants, du PhLi solide (21 mg, 0,25 mmol, 1 eq.) a été dissous dans 3 mL de THF, puis du PMDTA (51  $\mu$ L, 0,25 mmol, 1 eq.) a été ajouté à la solution résultante. Dans un autre pilulier, [CpMn(CO)<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>)] (50 mg, 0,25 mmol, 1 eq.) a été dissous dans 3 mL de THF. Les deux solutions ont été refroidies à -30 °C. La solution d'organolithium a été ajoutée goutte à goutte à la solution de [CpMn(CO)<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>)] sous agitation, et le mélange résultant a été lentement chauffé jusqu'à la température ambiante. La progression de la réaction a été suivie par spectroscopie FT-IR en mode transmission. Après 2 heures d'agitation, la solution a été concentrée à environ 2 ml (atteignant presque la saturation) et 5 ml de pentane ont été ajoutés à la solution de THF. Après 24 heures à température ambiante, un solide orange cristallin a précipité. Le surnageant a été éliminé, le solide a été lavé avec 2 mL de pentane et séché sous vide. [Li·PMDTA][CpPhMn(CO)<sub>2</sub>] (578 mg, 0,180 mmol, 73%) a été obtenu sous forme de cristaux orange.

À partir de [Li·PMDTA] [CpMn(CO)<sub>2</sub>COPh]:

Dans un ballon Schlenk relié à un bulleur, [Li·PMDTA][Cp(CO)<sub>2</sub>MnCOPh] (120 mg, 0,260 mmol) a été dissous dans 5 mL de THF et la solution a été irradiée pendant 10 min à  $\lambda = 390$  nm (LEDs bleues). Le mélange a ensuite été concentré sous vide jusqu'à environ 2 mL (atteignant presque la saturation) et 5 mL de pentane ont été ajoutés. Après 24 heures à température ambiante, un solide orange cristallin a précipité. Le surnageant a été éliminé, le solide a été lavé avec 2 mL de pentane et séché sous vide. [Li·PMDTA][CpPhMn(CO)<sub>2</sub>] (75 mg, 0,173 mmol, 67%) a été obtenu sous forme de cristaux orange.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, THF-d<sup>8</sup>, 25°C)  $\delta$  7,59 (s, 2H, *ortho*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6,46 (s, 2H, *meta*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6,38 (s, 1H, *para*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 4,26 (s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 2,42 (t, 4H, J = 6 Hz, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N), 2,32 (t, 4H, J = 6 Hz, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N), 2,21 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>), 2,16 (s, 12H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-N). **<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, THF-d<sup>8</sup>, 25°C)  $\delta$  240,7 (CO), 177,3 (*ipso*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 145,8 (*ortho*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 123,3 (*meta*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 117,7 (*para*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 82,9 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 57,7 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N), 55,8 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N), 45,1 ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-N), 42,6 (N-CH<sub>3</sub>). **IR** (ATR)  $\nu = 3032$  (w), 2967 (w), 2835 (m), 2794 (w), 1838 (s), 1774 (m), 1743 (s), 1559 (m), 1456 (s), 1348 (m), 1306 (m), 1165 (w), 1109 (w), 1042 (m), 1025 (m), 1008 (m), 941 (m), 803 (w), 794 (m), 731 (s), 703 (m), 685 (m). (THF)  $\nu = 1869, 1791, 1754$ . **Elem. Anal.** Calculé pour C<sub>22</sub>H<sub>33</sub>LiMnN<sub>3</sub>O<sub>2</sub>: C 60,97; H 7,68; N 9,70. Trouvé: C 59,42; H 7,45; N 9,22.

Synthèse de [Li·PMDTA][CpMn(CO)<sub>2</sub>COMe]:



**43.PMDTA**

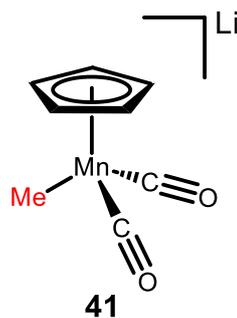
Chemical Formula: C<sub>18</sub>H<sub>31</sub>LiMnN<sub>3</sub>O<sub>3</sub>

Molecular Weight: 399,34

Dans un ballon Schlenk, du MeLi (0,3 mL, 0,49 mmol, 1 eq.) a été dissous dans 3 mL de THF puis du PMDTA (102 µL, 0,49 mmol, 1 eq.) a été ajouté à la solution. Dans un autre ballon, [CpMn(CO)<sub>3</sub>] (100 mg, 0,49 mmol, 1 eq.) a été dissous dans 3 mL de THF. La solution d'organolithiens a été ajoutée goutte à goutte à la solution de cymantène sous agitation. La progression de la réaction a été suivie par spectroscopie FT-IR en mode transmission. Après 10 min, le mélange réactionnel a été concentré sous vide à environ 2 mL (atteignant presque la saturation) et 5 mL de pentane ont été ajoutés sur la solution de THF. Après 24 heures à température ambiante, un solide orange a précipité. Le surnageant a été éliminé, le solide a été lavé avec 2 ml de pentane et séché sous vide. [Li·PMDTA][CpMn(CO)<sub>2</sub>COMe] (179 mg, 0,45 mmol, 92%) a été obtenu sous forme de cristaux orange.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, THF-d<sup>8</sup>, 25°C) δ 4,37 (s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>); 2,52 (s, 4H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N); 2,42 (s, 4H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N); 2,33 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>); 2,31 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>); 2,25 (s, 12H, N-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).  
**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, THF-d<sup>8</sup>, 25°C) δ 236,5 (s, CO); 83,2 (s, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>); 57,4 (s, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N); 55,1 (s, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N); 50,4 (s, N-CH<sub>3</sub>); 45,0 (s, N-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 42,7 (s, C-CH<sub>3</sub>).

Synthèse de Li[CpMeMn(CO)<sub>2</sub>] :

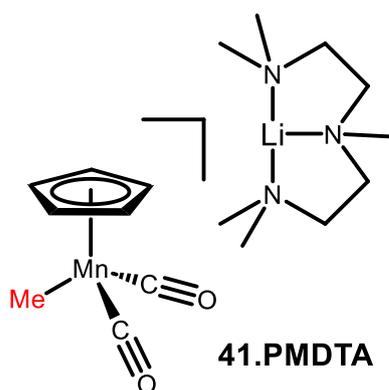


Chemical Formula:  $C_8H_8LiMnO_2$   
Molecular Weight: 198,0280

Dans un pilulier,  $[CpMn(N_2)(CO)_2]$  (40 mg, 0,196 mmol, 1,0 éq.) est dissous dans 3 mL de THF puis la solution est refroidie à  $-40\text{ }^\circ\text{C}$ . Une solution de méthyllithium dissous dans l'éther diéthylique (0,17 mL, 0,196 mmol, 1,0 éq) est ajouté goutte à goutte dans la solution précédente. Le mélange est réchauffé jusqu'à température ambiante puis est agité pendant 2 h. La couleur de la solution devient noire et un dégagement gazeux est observé. La solution est ensuite séchée pour former  $[CpMeMn(CO)_2]$  (16 mg, 0,081 mmol, 41 %)

$^1\text{H NMR}$  (600 MHz, THF- $d_8$ )  $\delta$  4,19 (s, 5H,  $C_5H_5$ ),  $-0,75$  (s, 3H,  $CH_3$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz, THF- $d_8$ ,  $25^\circ\text{C}$ )  $\delta$  83,3 (s,  $C_5H_5$ ),  $-23,3$  (s,  $CH_3$ ). **IR** (THF)  $\nu/\text{cm}^{-1} = 1857, 1775, 1734$ .

Synthèse de  $[Li\cdot PMDTA][CpMeMn(CO)_2]$ :



Chemical Formula:  $C_{17}H_{31}LiMnN_3O_2$   
Molecular Weight: 371,33

Dans un ballon Schlenk relié à un bulleur,  $[Li.PMDTA][CpMn(CO)_2COMe]$  (120 mg, 0,323 mmol) a été dissous dans 5 mL de THF et la solution a été irradiée pendant 10 min à  $\lambda = 395$  nm (LEDs bleues). Le mélange a ensuite été concentré sous vide jusqu'à environ 2 mL (atteignant presque la saturation) et 5 mL de pentane ont été ajoutés. Après 24 heures à

température ambiante, un solide orange cristallin a précipité. Le surnageant a été éliminé, le solide a été lavé avec 2 mL de pentane et séché sous vide.  $[\text{Li} \cdot \text{PMDTA}][\text{CpMeMn}(\text{CO})_2]$  (102 mg, 0,275 mmol, 85 %) a été obtenu sous forme de cristaux orange.

### I.4.3. Suivie IR à temps réel :

#### I.4.3.1. Procédure générale :

Dans la boîte à gants, un ballon allongé ( $\varnothing$  15 mm) avec un bras latéral est équipé d'une sonde IR SiComp. La profondeur est ajustée grâce à l'utilisation d'un adaptateur QuickFit en téflon. Le blanc est enregistré et une solution de 3 ml de **1** (30 mg, 0,15 mmol, 1 éq.) dans le solvant approprié est introduite par le bras latéral. La solution est refroidie grâce à un doigt froid rempli de billes d'acier et refroidi à l'extérieur avec de l'azote liquide. L'acquisition est lancée dans le logiciel contrôlant le spectromètre ReactIR, et les spectres ont été enregistrés toutes les 45 à 60 s. Après l'enregistrement de quelques spectres, une solution froide (c'est-à-dire à la même température que le doigt froid) de 3 ml de PhLi (12 mg, 0,15 mmol, 1 éq.), avec ou sans PMDTA) est ajoutée par le bras latéral directement dans la solution de **1** introduite précédemment. La température est contrôlée par un thermocouple maintenu près du ballon de réaction et a pu être maintenue de manière fiable à  $\pm 5$  °C autour de la température désirée.

#### I.4.3.2. Résultats

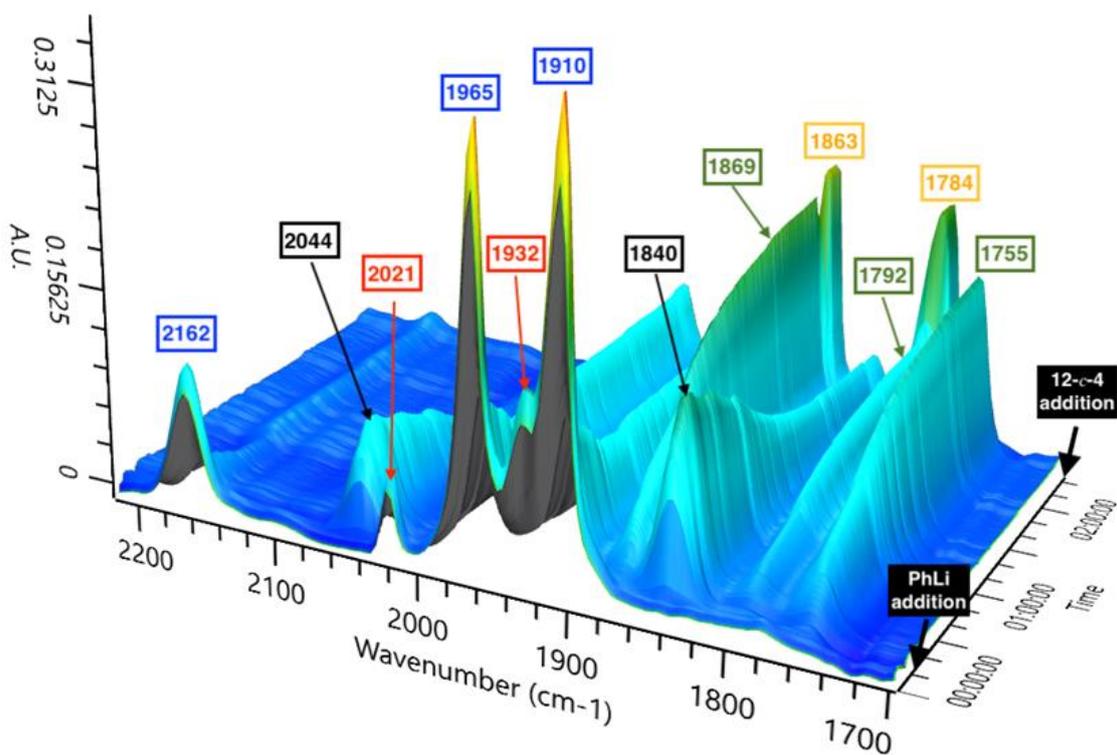


Figure I.17 : Spectre obtenu au spectrophotomètre IR correspondant au suivie IR de la réaction entre  $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{N}_2)]$  et le phényllithium dans le THF à une température  $-40\text{ }^\circ\text{C}$ . Les valeurs en bleu correspondes à  $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{N}_2)]$  **1**, celles en rouge correspondes à  $[\text{CpMn}(\text{CO})_3]$  **16**, celles en noir correspondes à  $\text{Li}[\text{CpMn}(\text{COPh})(\text{CO})(\text{N}_2)]$  **39**, celles en vert correspondes à  $\text{Li}[\text{CpPhMn}(\text{CO})_2]$  **36** et celles en orange correspondes à  $[\text{Li}\cdot\text{12-c-4}][\text{CpPhMn}(\text{CO})_2]$  **36}\cdot\text{[12-c-4]}.**

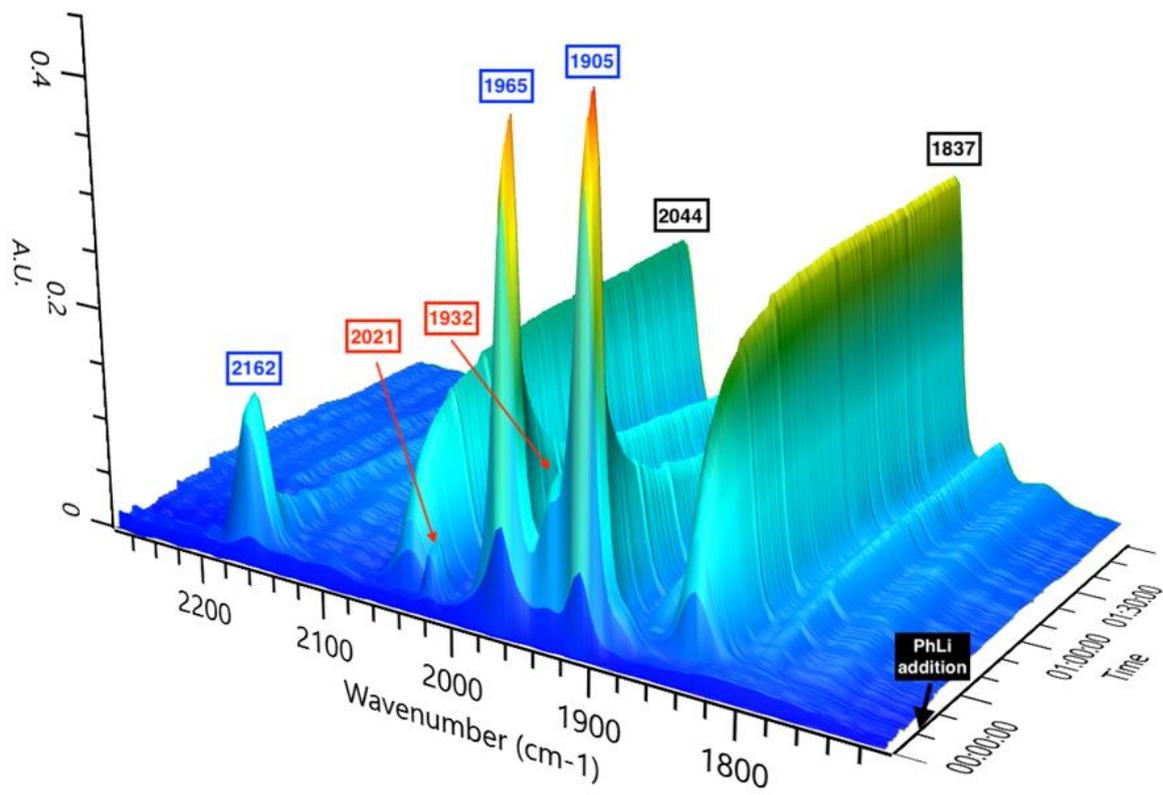


Figure I.18 : Spectre obtenu au spectrophotomètre IR correspondant au suivi IR de la réaction entre  $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{N}_2)]$  et le phényllithium dans le THF à une température  $-50\text{ }^\circ\text{C}$ . Les valeurs en bleu correspondes à  $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{N}_2)]$  **1**, celles en rouge correspondes à  $[\text{CpMn}(\text{CO})_3]$  **16** et celles en noir correspondes à  $\text{Li}[\text{CpMn}(\text{COPh})(\text{CO})(\text{N}_2)]$  **39**.

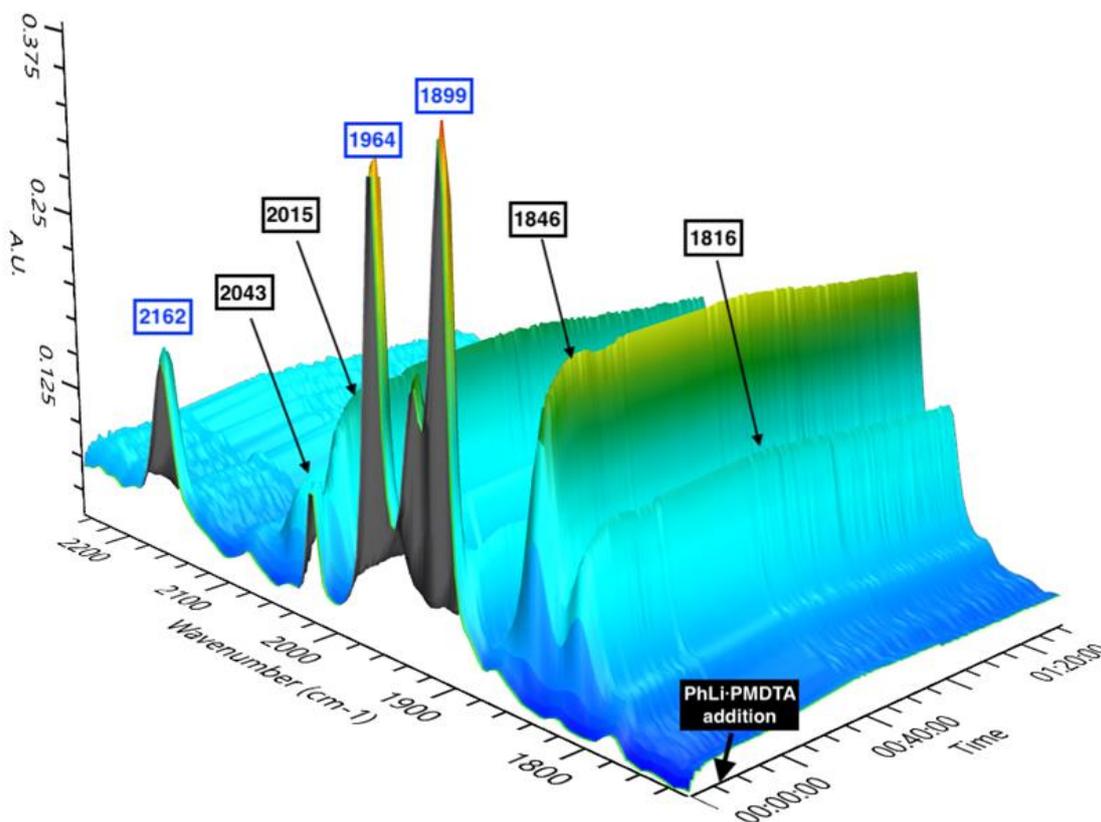


Figure I.19 : Spectre obtenu au spectrophotomètre IR correspondant au suivie IR de la réaction entre  $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{N}_2)]$ , le phényllithium et la PMDTA dans l'éther diéthylique à une température  $-50\text{ }^\circ\text{C}$ . Les valeurs en bleu correspondes à  $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{N}_2)]$  **1** et celles en noir correspondes à  $[\text{Li}\cdot\text{PMDTA}][\text{CpMn}(\text{COPh})(\text{CO})(\text{N}_2)]$  **39-PMDTA**.

#### I.4.4. Suivie RMN :

##### I.4.4.1. Procédure :

Dans la boîte à gants, PhLi (21 mg, 0,25 mmol, 1 éq.) a été pesé dans un tube RMN de type J. Young et dissous dans 0,8 ml de THF- $d^8$ .  $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{N}_2)]$  (50 mg, 0,25 mmol, 1 eq.) a été pesé dans la tête du tube RMN, en évitant qu'il ne tombe dans la solution de PhLi. Le tube RMN a été maintenu dans une orientation telle que le  $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{N}_2)]$  solide est resté dans la tête du tube RMN, tandis que la solution de PhLi a été congelée dans de l'azote liquide. Juste avant l'introduction dans le spectromètre RMN, la solution a été réchauffée à  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  et le tube a été remis en place, ce qui a fait tomber le solide  $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{N}_2)]$  dans la solution. Le tube a été

brièvement agité et immédiatement introduit dans le spectromètre RMN, dont la température avait été préalablement réglée à  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

### I.4.4.2. Résultats

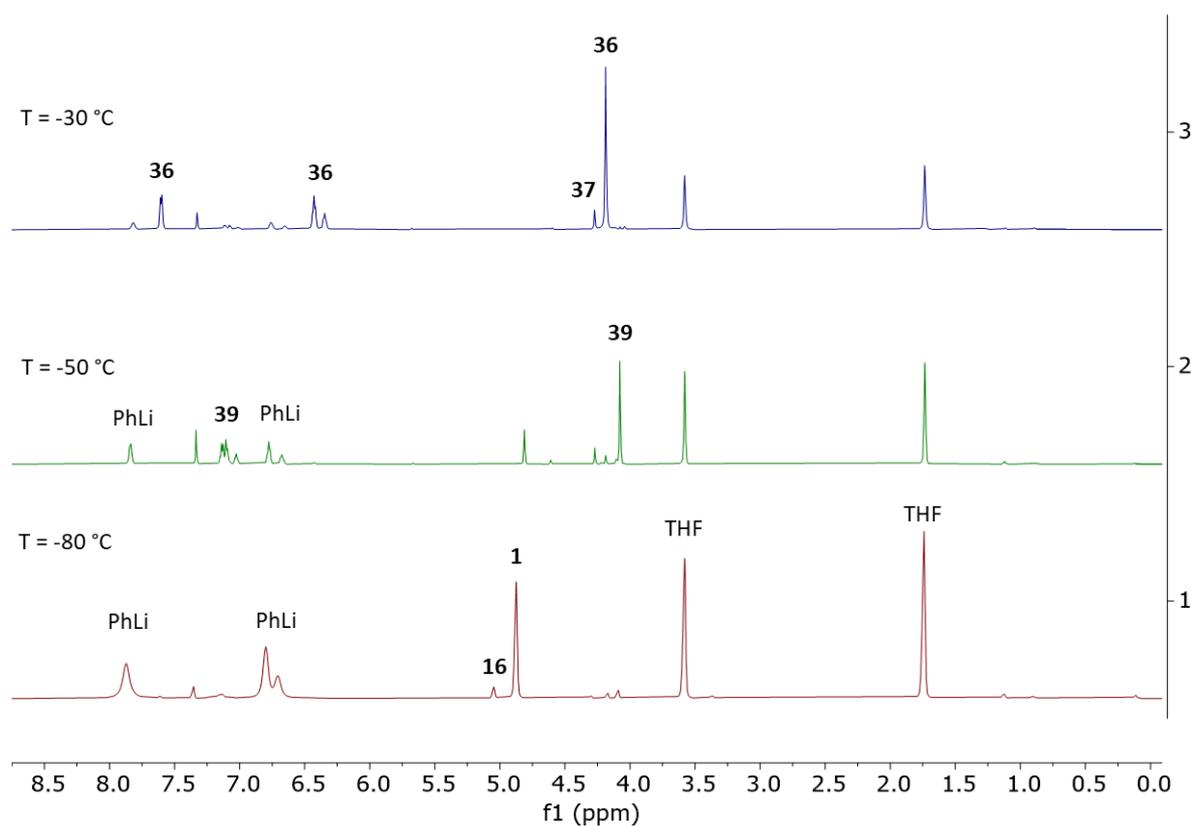


Figure I.20 : Suivi RMN de la réaction entre le complexe  $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{N}_2)]$  **1** et le phényllithium dans le  $\text{THF-d}^8$  en fonction de la température. En rouge, spectre obtenu à  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , aucune réactivité n'est observé uniquement le complexe **1** et le PhLi sont présents. En vert, spectre obtenu à  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ , formation du complexe **39** et disparition du complexe **1**. En bleu, spectre obtenu à  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , formation du complexe **36** et disparition du complexe **39**.

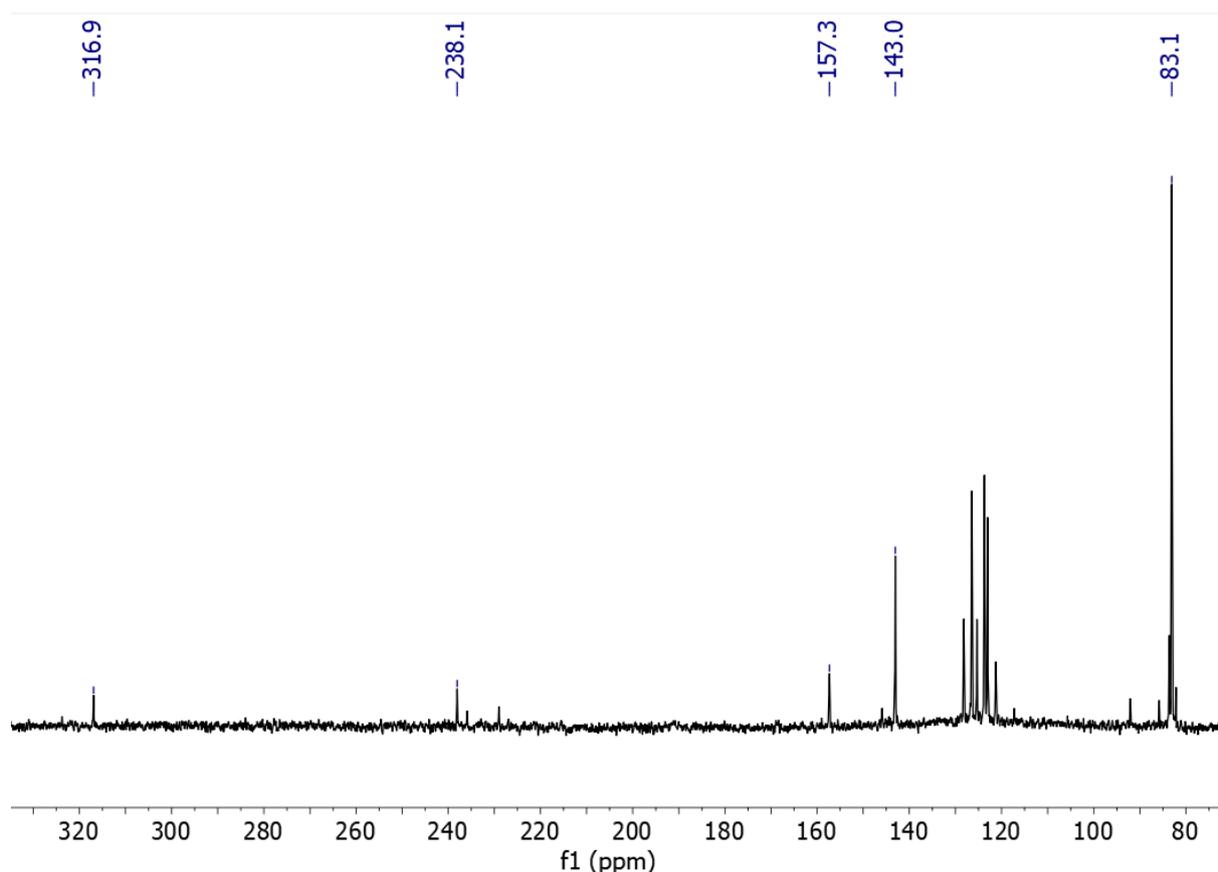
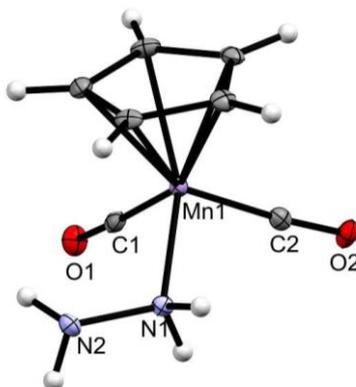


Figure I.21 : Spectre  $^{13}\text{C}$  du complexe **39** formé *in situ*.

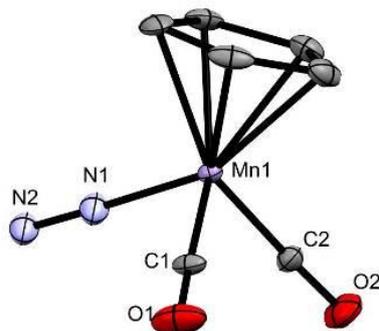
## I.4.5. Cristallographie

Les données pour les composés **29**, **1**, **37·PMDTA**, **36·PMDTA**, **39·PMDTA**, **43·PMDTA**, **41·PMDTA** ont été collectées à basse température (100 K) sur un diffractomètre Bruker Kappa Apex II utilisant une micro-source de rayonnement Mo-K $\alpha$  ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) et équipé d'un dispositif de refroidissement Oxford Cryosystems, ou sur un diffractomètre XtaLAB Synergy utilisant une micro-source de rayonnement Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$ ). Les structures ont été résolues par des méthodes directes et affinées au moyen de procédures des moindres carrés en utilisant le programme SHELXS97<sup>49</sup> inclus dans le progiciel WinGX version 1.637<sup>50</sup> ou à l'aide du progiciel Crystal.<sup>51</sup> Les facteurs de diffusion atomique ont été tirés des tables internationales de cristallographie à rayons X. Les atomes d'hydrogène ont été placés géométriquement et affinés à l'aide d'un modèle adapté. Tous les atomes autres que les atomes d'hydrogène ont été affinés de manière anisotrope. Les tracés ellipsoïdes dans les figures de la section cristallographie ont été générés à l'aide du logiciel Mercury (<https://www.ccdc.cam.ac.uk/solutions/software/mercury/>).



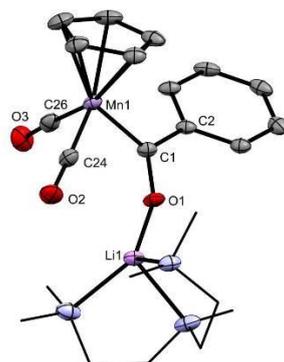
<b>Crystal Data</b>	
<u>C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>MnN<sub>2</sub>O<sub>2</sub></u>	
<u>M<sub>r</sub> = 208.09</u>	<u>D<sub>x</sub> = 1.663 Mg m<sup>-3</sup></u>
<u>Monoclinic, P2<sub>1</sub>/c</u>	
<u>Hall symbol: -P 2ybc</u>	<u>Cu Kα radiation, λ = 1.54184 Å</u>
<u>a = 9.41754 (4) Å</u>	<u>Cell parameters from 122876 reflections</u>
<u>b = 6.23754 (3) Å</u>	<u>θ = 3.2–77.5°</u>
<u>c = 14.15185 (7) Å</u>	<u>μ = 12.60 mm<sup>-1</sup></u>
<u>β = 90.0808 (4)°</u>	<u>T = 100 K</u>
<u>V = 831.31 (1) Å<sup>3</sup></u>	<u>Plate, orange</u>
<u>Z = 4</u>	<u>0.12 × 0.12 × 0.03 mm</u>
<u>F(000) = 424</u>	
<b>Data Collection</b>	
<u>XtaLAB Synergy, Dualflex, HyPix</u>	<u>1764 independent reflections</u>
<u>Radiation source: micro-focus sealed X-ray tube, PhotonJet (Cu)</u> <u>X-ray Source</u>	<u>1753 reflections with I &gt; 2.0σ(I)</u>
<u>Mirror monochromator</u>	<u>R<sub>int</sub> = 0.066</u>
<u>Detector resolution: 10.0000 pixels mm<sup>-1</sup></u>	<u>θ<sub>max</sub> = 77.8°, θ<sub>min</sub> = 4.7°</u>
<u>φ &amp; ω scans</u>	<u>h = -11 11</u>
<u>Absorption correction: multi-scan</u> <u>CrysAlisPro 1.171.41.120a (Rigaku OD, 2021)</u>	<u>k = -7 7</u>
<u>T<sub>min</sub> = 0.32, T<sub>max</sub> = 0.69</u>	<u>l = -17 17</u>
<u>185494 measured reflections</u>	
<b>Refinement</b>	
<u>Refinement on F<sup>2</sup></u>	
<u>Least-squares matrix: full</u>	<u>Hydrogen site location: difference Fourier map</u>
<u>R[F<sup>2</sup> &gt; 2σ(F<sup>2</sup>)] = 0.037</u>	<u>H atoms treated by a mixture of independent and constrained</u>
<u>wR(F<sup>2</sup>) = 0.131</u>	<u>Method = Modified Sheldrick w = 1/[σ<sup>2</sup>(F<sup>2</sup>) + (0.08P)<sup>2</sup> + 5.93P], where P = (max(F<sub>o</sub><sup>2</sup>, 0) + 2F<sub>c</sub><sup>2</sup>)/3</u>
<u>S = 0.89</u>	<u>(Δ/σ)<sub>max</sub> = 0.0003</u>
<u>1764 reflections</u>	<u>Δρ<sub>max</sub> = 0.38 e Å<sup>-3</sup></u>
<u>125 parameters</u>	<u>Δρ<sub>min</sub> = -0.42 e Å<sup>-3</sup></u>
<u>15 restraints</u>	<u>Extinction correction: None</u>

[CpMn(N<sub>2</sub>)(CO)<sub>2</sub>] :



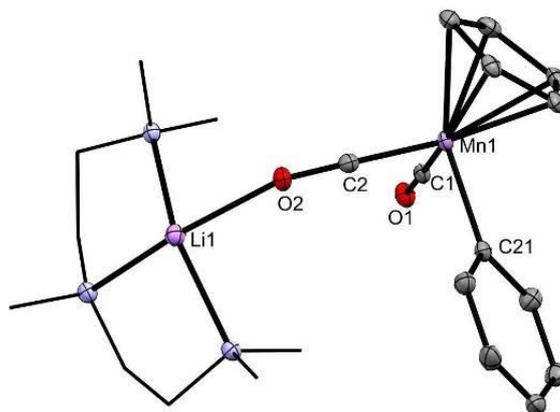
<b>Crystal Data</b>	
<u>C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>MnN<sub>2</sub>O<sub>2</sub></u>	
$M_r = 204.07$	$D_x = 1.688 \text{ Mg m}^{-3}$
Monoclinic, $P2_1/n$	
Hall symbol: -P 2yn	Cu $K\alpha$ radiation, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$
$a = 10.8614 (6) \text{ \AA}$	Cell parameters from 2376 reflections
$b = 6.9533 (2) \text{ \AA}$	$\theta = 4.6\text{--}71.3^\circ$
$c = 11.8521 (6) \text{ \AA}$	$\mu = 13.04 \text{ mm}^{-1}$
$\beta = 116.197 (7)^\circ$	$T = 173 \text{ K}$
$V = 803.16 (8) \text{ \AA}^3$	Block, yellow
$Z = 4$	$0.20 \times 0.18 \times 0.15 \text{ mm}$
$F(000) = 408$	
<b>Data Collection</b>	
Xcalibur, Eos, Gemini ultra	1551 independent reflections
Radiation source: fine-focus sealed X-ray tube, Enhance Ultra (Cu) X-ray Source	1397 reflections with $I > 2\sigma(I)$
Mirror monochromator	$R_{\text{int}} = 0.024$
Detector resolution: 16.1978 pixels $\text{mm}^{-1}$	$\theta_{\text{max}} = 71.4^\circ$ , $\theta_{\text{min}} = 4.6^\circ$
Absorption correction: multi-scan <i>CrysAlis PRO</i> 1.171.39.46 (Rigaku Oxford Diffraction, 2018) Empirical absorption correction using spherical harmonics, implemented in SCALE3 ABSPACK scaling algorithm.	$k = -8 \quad 8$
$T_{\text{min}} = 0.606$ , $T_{\text{max}} = 1.000$	$l = -14 \quad 14$
4884 measured reflections	
<b>Refinement</b>	
Refinement on $F^2$	
Least-squares matrix: full	Hydrogen site location: inferred from neighbouring sites
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.037$	H-atom parameters constrained
$wR(F^2) = 0.098$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0556P)^2 + 1.6602P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 0.95$	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} < 0.001$
1551 reflections	$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.63 \text{ e \AA}^{-3}$
97 parameters	$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.63 \text{ e \AA}^{-3}$
0 restraints	Extinction correction: none

[CpMn(CO)<sub>2</sub>COPh][Li·PMDTA] :



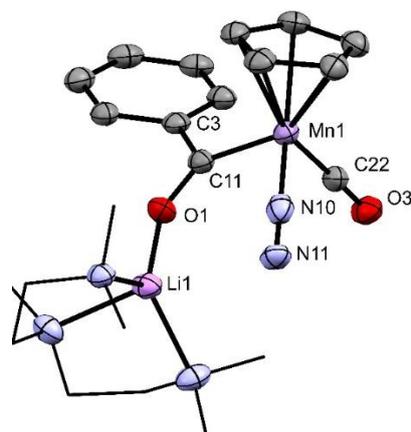
<b>Crystal Data</b>	
C <sub>23</sub> H <sub>33</sub> LiMnN <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	
$M_r = 461.40$	$D_x = 1.264 \text{ Mg m}^{-3}$
Orthorhombic, <i>Pna</i> 2 <sub>1</sub>	
Hall symbol: <i>P</i> 2c -2n	Cu <i>K</i> $\alpha$ radiation, $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$
$a = 12.3673 (3) \text{ \AA}$	Cell parameters from 20224 reflections
$b = 13.9130 (3) \text{ \AA}$	$\theta = 4.4\text{--}76.8^\circ$
$c = 14.0953 (3) \text{ \AA}$	$\mu = 4.64 \text{ mm}^{-1}$
$V = 2425.33 (9) \text{ \AA}^3$	$T = 100 \text{ K}$
$Z = 4$	Plate, yellow
$F(000) = 976$	$0.18 \times 0.12 \times 0.02 \text{ mm}$
<b>Data Collection</b>	
XtaLAB Synergy, Dualflex, HyPix diffractometer	4235 independent reflections
Radiation source: micro-focus sealed X-ray tube, PhotonJet (Cu) X-ray Source	4073 reflections with $I > 2\sigma(I)$
Mirror monochromator	$R_{\text{int}} = 0.059$
Detector resolution: $10.0000 \text{ pixels mm}^{-1}$	$\theta_{\text{max}} = 66.6^\circ$ , $\theta_{\text{min}} = 4.5^\circ$
	$h = -14 \quad 14$
Absorption correction: multi-scan CrysAlisPro 1.171.41.120a (Rigaku Oxford Diffraction, 2021) Empirical absorption correction using spherical harmonics, implemented in SCALE3 ABSPACK scaling algorithm.	$k = -16 \quad 9$
$T_{\text{min}} = 0.503$ , $T_{\text{max}} = 1.000$	$l = -16 \quad 16$
32173 measured reflections	
<b>Refinement</b>	
Refinement on $F^2$	Hydrogen site location: inferred from neighbouring sites
Least-squares matrix: full	H-atom parameters constrained
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.031$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0515P)^2 + 0.4119P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$wR(F^2) = 0.081$	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.007$
$S = 1.06$	$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.26 \text{ e \AA}^{-3}$
4235 reflections	$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.23 \text{ e \AA}^{-3}$
281 parameters	Extinction correction: none
1 restraint	
Absolute structure parameter: $-0.007 (3)$	Absolute structure: Flack $x$ determined using 1800 quotients $[(I^+)-(I^-)]/[(I^+)+(I^-)]$ (Parsons, Flack and Wagner, Acta Cryst. B69 (2013) 249-259).

[CpMn(Ph)(CO)<sub>2</sub>][Li·PMDTA] :



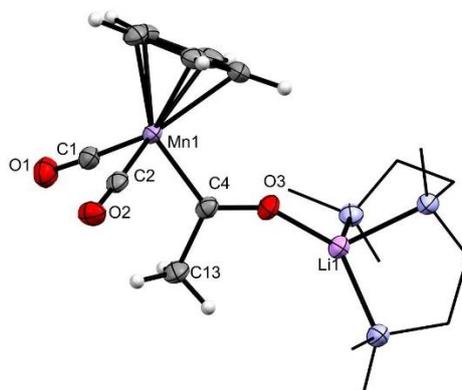
<b>Crystal Data</b>	
C <sub>22</sub> H <sub>33</sub> LiMnN <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	
$M_r = 433.39$	$D_x = 1.275 \text{ Mg m}^{-3}$
Monoclinic, $P2_1/n$	
Hall symbol: $-P 2_1n$	Cu $K\alpha$ radiation. $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$
$a = 12.0643 (3) \text{ \AA}$	Cell parameters from 16234 reflections
$b = 10.8291 (4) \text{ \AA}$	$\theta = 4.0\text{--}75.1^\circ$
$c = 17.7029 (6) \text{ \AA}$	$\mu = 4.91 \text{ mm}^{-1}$
$\beta = 102.512 (2)^\circ$	$T = 100 \text{ K}$
$V = 2257.88 (13) \text{ \AA}^3$	Platelet, yellow
$Z = 4$	$0.12 \times 0.08 \times 0.02 \text{ mm}$
$F(000) = 920$	
<b>Data Collection</b>	
XtaLAB Synergy, Dualflex, HyPix diffractometer	3842 independent reflections
Radiation source: micro-focus sealed X-ray tube, PhotonJet (Cu) X-ray Source	3558 reflections with $I > 2\sigma(I)$
Mirror monochromator	$R_{\text{int}} = 0.038$
Detector resolution: $10.0000 \text{ pixels mm}^{-1}$	$\theta_{\text{max}} = 65.1^\circ$ , $\theta_{\text{min}} = 4.1^\circ$
	$h = -14 \quad 14$
Absorption correction: multi-scan CrysAlisPro 1.171.41.120a (Rigaku Oxford Diffraction, 2021) Empirical absorption correction using spherical harmonics, implemented in SCALE3 ABSPACK scaling algorithm.	$k = -12 \quad 10$
$T_{\text{min}} = 0.762$ , $T_{\text{max}} = 1.000$	$l = -20 \quad 20$
27954 measured reflections	
<b>Refinement</b>	
Refinement on $F^2$	
Least-squares matrix: full	Hydrogen site location: inferred from neighbouring sites
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.026$	H-atom parameters constrained
$wR(F^2) = 0.066$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0303P)^2 + 1.0818P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 1.02$	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.001$
3842 reflections	$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.29 \text{ e \AA}^{-3}$
267 parameters	$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.36 \text{ e \AA}^{-3}$
0 restraints	Extinction correction: none

[CpMn(N<sub>2</sub>)(CO)COPh][Li·PMDTA] :



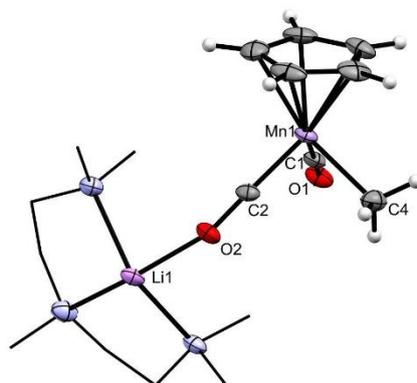
Crystal Data	
C <sub>22</sub> H <sub>33</sub> LiMnN <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	
$M_r = 461.41$	$D_x = 1.195 \text{ Mg m}^{-3}$
Monoclinic, C2/c	
Hall symbol: -C 2yc	Cu K $\alpha$ radiation, $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$
$a = 39.1788 (5) \text{ \AA}$	Cell parameters from 42323 reflections
$b = 10.4101 (1) \text{ \AA}$	$\theta = 3.5\text{--}69.0^\circ$
$c = 25.3493 (2) \text{ \AA}$	$\mu = 4.38 \text{ mm}^{-1}$
$\beta = 97.052 (1)^\circ$	$T = 100 \text{ K}$
$V = 10260.63 (18) \text{ \AA}^3$	Plate, orange
$Z = 16$	$0.15 \times 0.10 \times 0.02 \text{ mm}$
$F(000) = 3904$	
Data Collection	
XtaLAB Synergy, Dualflex, HyPix diffractometer	8749 independent reflections
Radiation source: micro-focus sealed X-ray tube, PhotonJet (Cu) X-ray Source	7048 reflections with $I > 2\sigma(I)$
Mirror monochromator	$R_{\text{int}} = 0.169$
Detector resolution: $10.0000 \text{ pixels mm}^{-1}$	$\theta_{\text{max}} = 65.1^\circ$ , $\theta_{\text{min}} = 3.5^\circ$
	$h = -46 \quad 45$
Absorption correction: multi-scan CrysAlisPro 1.171.41.120a (Rigaku Oxford Diffraction, 2021) Empirical absorption correction using spherical harmonics, implemented in SCALE3 ABSPACK scaling algorithm.	$k = -11 \quad 12$
$T_{\text{min}} = 0.411$ , $T_{\text{max}} = 1.000$	$l = -29 \quad 29$
372859 measured reflections	
Refinement	
Refinement on $F^2$	
Least-squares matrix: full	Hydrogen site location: inferred from neighbouring sites
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.082$	H-atom parameters constrained
$wR(F^2) = 0.228$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1537P)^2 + 14.3814P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 1.03$	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.002$
8749 reflections	$\Delta\rho_{\text{max}} = 1.68 \text{ e \AA}^{-3}$
563 parameters	$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.79 \text{ e \AA}^{-3}$
6 restraints	Extinction correction: none

[CpMn(CO)<sub>2</sub>COMe][Li·PMDTA] :



Crystal data	
$C_{18}H_{31}LiMnN_3O_3$	
$M_r = 399.34$	
Triclinic, P -1	$D_x = 1.263 \text{ Mg m}^{-3}$
Hall symbol: -P 1	
$a = 8.4202 (2) \text{ \AA}$	Cu $K\alpha$ radiation, $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$
$b = 10.2185 (5) \text{ \AA}$	Cell parameters from 14226 reflections
$c = 13.1523 (6) \text{ \AA}$	$\theta = 3.4\text{--}77.4^\circ$
$\alpha = 84.489 (4)^\circ$	$\mu = 5.27 \text{ mm}^{-1}$
$\beta = 77.847 (4)^\circ$	$T = 100 \text{ K}$
$\gamma = 71.761 (4)^\circ$	Plate, yellow
$V = 1050.15 (8) \text{ \AA}^3$	$0.12 \times 0.08 \times 0.03 \text{ mm}$
$Z = 2$	
Data collection	
XtaLAB Synergy, Dualflex, HyPix diffractometer	3574 independent reflections
Radiation source: micro-focus sealed X-ray tube, PhotonJet (Cu) X-ray Source	3412 reflections with $I > 2\sigma(I)$
Mirror monochromator	$R_{\text{int}} = 0.060$
Detector resolution: 10.0000 pixels $\text{mm}^{-1}$	$\theta_{\text{max}} = 65.1^\circ$ , $\theta_{\text{min}} = 3.4^\circ$
	$h = -6 \quad 9$
Absorption correction: multi-scan CrysAlisPro 1.171.41.120a (Rigaku Oxford Diffraction, 2021) Empirical absorption correction using spherical harmonics, implemented in SCALE3 ABSPACK scaling algorithm.	$k = -12 \quad 12$
$T_{\text{min}} = 0.524$ , $T_{\text{max}} = 1.000$	$l = -15 \quad 15$
21009 measured reflections	
Refinement	
Refinement on $F^2$	
Least-squares matrix: full	Hydrogen site location: inferred from neighbouring sites
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.036$	H-atom parameters constrained
$wR(F^2) = 0.097$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.058P)^2 + 0.4316P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 1.06$	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} \leq 0.001$
3574 reflections	$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.83 \text{ e \AA}^{-3}$
242 parameters	$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.38 \text{ e \AA}^{-3}$

[CpMn(Me)(CO)<sub>2</sub>][Li·PMDTA] :



<b>Crystal data</b>	
<u>C<sub>17</sub>H<sub>30</sub>LiMnN<sub>3</sub>O<sub>2</sub></u>	
$M_r = 370.31$	$D_x = 1.019 \text{ Mg m}^{-3}$
Orthorhombic, <u><i>P</i>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2</u>	
Hall symbol: <u><i>P</i> 2 2ab</u>	
$a = 10.7079 (1) \text{ \AA}$	Cu $K\alpha$ radiation, $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$
$b = 18.5376 (2) \text{ \AA}$	Cell parameters from 43691 reflections
$c = 12.1638 (1) \text{ \AA}$	$\theta = 4.3\text{--}80.0^\circ$
$V = 2414.50 (4) \text{ \AA}^3$	$\mu = 4.52 \text{ mm}^{-1}$
$Z = 4$	$T = 100 \text{ K}$
$F(000) = 788$	Needle, yellow
<u>C<sub>17</sub>H<sub>30</sub>LiMnN<sub>3</sub>O<sub>2</sub></u>	
$M_r = 370.31$	
<b>Data collection</b>	
XtaLAB Synergy, Dualflex, HyPix diffractometer	5266 independent reflections
Radiation source: <u>micro-focus sealed X-ray tube, PhotonJet (Cu) X-ray Source</u>	5057 reflections with $I > 2.0\sigma(I)$
Mirror monochromator	$R_{\text{int}} = 0.065$
Detector resolution: <u>10.0000 pixels mm<sup>-1</sup></u>	$\theta_{\text{max}} = 80.4^\circ$ , $\theta_{\text{min}} = 3.6^\circ$
	$h = -13 \quad 13$
Absorption correction: <u>multi-scan CrysAlisPro (Rigaku Oxford Diffraction, 2017)</u>	$k = -23 \quad 23$
$T_{\text{min}} = 0.65$ , $T_{\text{max}} = 0.91$	$l = -15 \quad 9$
81789 measured reflections	
<b>Refinement</b>	
Refinement on $F^2$	Hydrogen site location: <u>difference Fourier map</u>
Least-squares matrix: <u>full</u>	<u>H-atom parameters not refined</u>
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.050$	<u>Method = Modified Sheldrick <math>w = 1/[\sigma^2(F^2) + (0.08P)^2 + 2.08P]</math>, where <math>P = (\max(F_o^2, 0) + 2F_c^2)/3</math></u>
$wR(F^2) = 0.136$	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.001$
$S = 1.00$	$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.57 \text{ e \AA}^{-3}$
5266 reflections	$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.30 \text{ e \AA}^{-3}$
218 parameters	Extinction correction: <u>None</u>

## I.4.6. DFT

Les calculs ont été effectués à l'aide du progiciel Gaussian09<sup>52</sup> au niveau DFT au moyen de la fonctionnelle de densité hybride B3PW91.<sup>53</sup> Des ensembles de base double-zeta 6-31G(d,p) polarisés pour tous les électrons ont été utilisés pour les atomes C, N, O et H, tandis qu'un ensemble de base triple-zeta 6-311G augmenté d'une fonction de polarisation et de diffusion a été utilisé pour l'atome Li. Pour l'atome de Mn, les pseudopotentiels de Stuttgart-Dresden ont été utilisés en combinaison avec leurs ensembles de base associés<sup>54</sup> augmentés par un ensemble de fonctions de polarisation (exposants de polarisation de l'orbitale f de 2,195).<sup>41</sup> La nature des points stationnaires optimisés a été vérifiée au moyen de calculs analytiques de fréquence à 298,15 K et 1 atm. Les optimisations de la géométrie ont été réalisées sans aucune contrainte géométrique et des calculs IRC ont été effectués afin de confirmer la connectivité entre le(s) réactif(s), l'état de transition et le(s) produit(s). Les profils calculés ont été simulés en incluant l'effet du solvant à l'aide du modèle continu SMD.<sup>55</sup> Comme expérimentalement, le tétrahydrofurane a été utilisé comme solvant. Les données énergétiques sont rapportées en phase gazeuse. La densité électronique et la distribution des charges partielles ont été examinées en termes d'unités de liaison de paires d'électrons localisées à l'aide du programme NBO.<sup>56,57</sup>

## I.5. Bibliographie

- (1) Sellmann, D. Reversible N<sub>2</sub> Fixation by Dicarboxyl- $\pi$ -Cyclopentadienyl(Tetrahydrofuran)Manganese(I). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, *11* (6), 534–534. <https://doi.org/10.1002/anie.197205341>.
- (2) Howdle, S. M.; Poliakoff, M. Organometallic Photochemistry in Supercritical Fluids: The Reaction of H<sub>2</sub> with  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_3]$  (M Re and Mn) and the Formation of a ‘Non-Classical’ Dihydrogen Complex of Manganese(I). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, No. 16, 1099–1101. <https://doi.org/10.1039/C39890001099>.
- (3) Lee, P. D.; King, J. L.; Seebald, S.; Poliakoff, M. Thermal Exchange Reactions of  $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{WL})$  Compounds (WL = Weakly-Bound Ligand) in Supercritical Fluid Solution and the Isolation of  $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-H}_2)$  Using High-Pressure Flow and Semiflow Reactors. *Organometallics* **1998**, *17* (4), 524–533. <https://doi.org/10.1021/om970748z>.
- (4) Merwin, R. K.; Ontko, A. C.; Houllis, J. F.; Roddick, D. M. Synthesis and Characterization of CpMn(Dfepc)(L) Complexes (Dfepc=(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>P(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>; L=CO, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>): An Unusual Example of a Dihydride to Dihydrogen Photochemical Conversion. *Polyhedron* **2004**, *23* (17), 2873–2878. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2004.06.017>.
- (5) Perthuisot, C.; Fan, M.; Jones, W. D. Catalytic Thermal Carbon-Hydrogen Activation with Manganese Complexes: Evidence for  $\eta^5\text{-H}_2$  Coordination in a Neutral Manganese Complex and Its Role in Carbon-Hydrogen Activation. *Organometallics* **1992**, *11* (11), 3622–3629. <https://doi.org/10.1021/om00059a027>.
- (6) Hills, A.; Hughes, D. L.; Jimenez-Tenorio, M.; Leigh, G. J.; Rowley, A. T. Bis[1,2-Bis(Dimethylphosphino)Ethane]Dihydrogenhydridoiron(II) Tetraphenylborate as a Model for the Function of Nitrogenases. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, No. 20, 3041–3049. <https://doi.org/10.1039/DT9930003041>.
- (7) Boese, W. T.; Ford, P. C. Time-Resolved Infrared Spectral Studies of Intermediates Formed in the Laser Flash Photolysis of Mn(CO)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>. *Organometallics* **1994**, *13* (9), 3525–3531. <https://doi.org/10.1021/om00021a028>.
- (8) King, W. A.; Luo, X.-L.; Scott, B. L.; Kubas, G. J.; Zilm, K. W. Cationic Manganese(I) Dihydrogen and Dinitrogen Complexes Derived from a Formally 16-Electron Complex with a Bis-Agostic Interaction,  $[\text{Mn}(\text{CO})(\text{Ph}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PPh}_2)_2]^+$ . *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118* (28), 6782–6783. <https://doi.org/10.1021/ja960499q>.
- (9) Tatsumi, T.; Tominaga, H.; Hidai, M.; Uchida, Y. Preparation and Properties of Dinitrogen–Molybdenum Complexes: IV. Trans-Mo(CO)(N<sub>2</sub>)(Ph<sub>2</sub> PCH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub> and Related Complexes. *J. Organomet. Chem.* **1976**, *114* (2), C27–C29. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)87242-3](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)87242-3).
- (10) Eastwood, J. B.; Hammarback, L. A.; McRobie, M. T.; Clark, I. P.; Towrie, M.; Fairlamb, I. J. S.; Lynam, J. M. Time-Resolved Infra-Red Spectroscopy Reveals Competitive Water and Dinitrogen Coordination to a Manganese(I) Carbonyl Complex. *Dalton Trans.* **2020**, *49* (17), 5463–5470. <https://doi.org/10.1039/C9DT04878B>.
- (11) Zheng, Y.; Wang, W.; Lin, J.; She, Y.; Fu, K. Coordination of Molecular Nitrogen and Hydrogen to  $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_x$  and  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_x$  (x = 2 and 1) in the Gas Phase. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96* (24), 9821–9827. <https://doi.org/10.1021/j100203a045>.
- (12) Banister, J. A.; George, M. W.; Grubert, S.; Howdle, S. M.; Jobling, M.; Johnson, F. P. A.; Morrison, S. L.; Poliakoff, M.; Schubert, U.; Westwell, J. R. Organometallic Photochemistry in Supercritical Fluids: Reactions of Cyclopentadienyl Carbonyl and Phosphine Carbonyl Complexes of Manganese with Dinitrogen. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *484* (1), 129–135. [https://doi.org/10.1016/0022-328X\(94\)87196-5](https://doi.org/10.1016/0022-328X(94)87196-5).
- (13) Firth, S.; Klotzbuecher, W. E.; Poliakoff, M.; Turner, J. J. Generation of Nonacarbonyl(Dinitrogen)Dirhenium from Dirhenium Decacarbonyl: Identification of Photochemical

- Intermediates by Matrix Isolation and Liquid-Noble-Gas Techniques. *Inorg. Chem.* **1987**, *26* (20), 3370–3375. <https://doi.org/10.1021/ic00267a031>.
- (14) Hitam, R. B.; Mahmoud, K. A.; Rest, A. J. Photochemistry of  $\sigma$ -Allyl Complexes of Manganese and Tungsten in Frozen Gas Matrices at ca. 12 K. Infrared Spectroscopic Evidence for Photodecarbonylation and  $\sigma \rightarrow \pi$  Conversion Processes. *J. Organomet. Chem.* **1985**, *291* (3), 321–333. [https://doi.org/10.1016/0022-328X\(85\)80184-4](https://doi.org/10.1016/0022-328X(85)80184-4).
- (15) Swennenhuis, B. H. G.; Poland, R.; DeYonker, N. J.; Webster, C. E.; Darensbourg, D. J.; Bengali, A. A. Ligand Displacement from  $\text{TpMn}(\text{CO})_2\text{L}$  Complexes: A Large Rate Enhancement in Comparison to the  $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{L}$  Analogues. *Organometallics* **2011**, *30* (11), 3054–3063. <https://doi.org/10.1021/om200161g>.
- (16) Chomitz, W. A.; Arnold, J. Transition Metal Dinitrogen Complexes Supported by a Versatile Monoanionic  $[\text{N}_2\text{P}_2]$  Ligand. *Chem. Commun.* **2007**, No. 45, 4797–4799. <https://doi.org/10.1039/B709763H>.
- (17) Chomitz, W. A.; Arnold, J. Synthesis and Characterization of Manganese and Iron Complexes Supported by Multidentate  $[\text{N}_2\text{P}_2]$  Ligands. *Dalton Trans.* **2009**, No. 10, 1714–1720. <https://doi.org/10.1039/B821954K>.
- (18) Cummins, D. C.; Yap, G. P. A.; Theopold, K. H. Scorpionates of the “Tetrahedral Enforcer” Variety as Ancillary Ligands for Dinitrogen Complexes of First Row Transition Metals (Cr–Co). *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016* (15–16), 2349–2356. <https://doi.org/10.1002/ejic.201501326>.
- (19) Dilworth, J. R. Diazene, Diazenido, Isodiazeno and Hydrazido Complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *330*, 53–94. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.09.006>.
- (20) Ziegler, M. L.; Weidenhammer, K.; Zeiner, H.; Skell, P. S.; Herrmann, W. A. Nitrogen Transfer from a Diazoalkane to a Metal Center. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15* (11), 695–696. <https://doi.org/10.1002/anie.197606951>.
- (21) Barrientos-Penna, C. F.; Einstein, F. W. B.; Sutton, D.; Willis, A. C. Aryldiazenido ( $\text{N}_2\text{R}$ ) Derivatives of ( $\eta^5$ -Methylcyclopentadienyl)Tricarbonylmanganese: Synthesis, X-Ray Structure Determination, and Reactions with Nucleophiles to Give Dinitrogen Complexes. *Inorg. Chem.* **1980**, *19* (9), 2740–2749. <https://doi.org/10.1021/ic50211a050>.
- (22) Barrientos-Penna, C.; Sutton, D. Formation of Dinitrogen Complexes by Nucleophilic Attack at a Singly Bent Aryldiazenido Ligand ( $\text{N}_2\text{R}$ ) in  $[(\eta^5\text{-MeC}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{N}_2\text{R})][\text{BF}_4]$  and  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Re}(\text{CO})_2(\text{N}_2\text{R})][\text{BF}_4]$ . *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, No. 3, 111–112. <https://doi.org/10.1039/C39800000111>.
- (23) Sellmann, D. Oxidation of  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{N}_2\text{H}_4$  to  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{N}_2$ , a New Dinitrogen Complex. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, *10* (12), 919–919. <https://doi.org/10.1002/anie.197109191>.
- (24) Sellmann, D.; Weiss, W. The First Reaction of the  $\text{N}_2$  Ligand with Bases; Reduction of Coordinated Dinitrogen by Nucleophilic Attack. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16* (12), 880–881. <https://doi.org/10.1002/anie.197708801>.
- (25) Sellmann, D.; Weiss, W. Reaktionen an komplexgebundenen Liganden: XXVII. Reduktion von distickstoff-zu diazen-liganden durch konsekutiven nukleophilen und elektrophilen angriff. *J. Organomet. Chem.* **1978**, *160* (1), 183–196. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)91212-9](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)91212-9).
- (26) Sellmann, D.; Weiss, W. Consecutive Nucleophilic and Electrophilic Attack on  $\text{N}_2$  Ligands: Synthesis of Azo Compounds from Molecular Nitrogen. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17* (4), 269–270. <https://doi.org/10.1002/anie.197802691>.
- (27) Bouammali, A.; Bijani, C.; Vendier, L.; Etienne, M.; Simonneau, A. Reaction of Methyllithium with Group 6 Phosphine Dinitrogen Complexes. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, *2020* (15–16), 1423–1427. <https://doi.org/10.1002/ejic.201901346>.
- (28) Vidovic, D.; Addy, D. A.; Krämer, T.; McGrady, J.; Aldridge, S. Probing the Intrinsic Structure and Dynamics of Aminoborane Coordination at Late Transition Metal Centers: Mono( $\sigma$ -BH) Binding in  $[\text{CpRu}(\text{PR}_3)_2(\text{H}_2\text{BNCy}_2)]^+$ . *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (22), 8494–8497. <https://doi.org/10.1021/ja203051d>.
- (29) Aneetha, H.; Jiménez-Tenorio, M.; Puerta, M. C.; Valerga, P.; Mereiter, K. Reactions of  $[\text{Cp}^*\text{RuCl}(\text{PP})]$  ( $\text{PP} = \text{Dppm}, \text{Dppe}$ ) with  $\text{NaBar}'_4$ : Structural Characterization of  $\{[\text{Cp}^*\text{Ru}]_2(\mu\text{-Cl})(\mu-$

- Dppm)<sub>2</sub>][BAR'<sub>4</sub>] and of [Cp\*Ru(N<sub>2</sub>)(Dppm)][BAR'<sub>4</sub>] (Ar' = 3,5-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). *Organometallics* **2003**, *22* (8), 1779–1782. <https://doi.org/10.1021/om020880l>.
- (30) Smith, P. W.; Tilley, T. D. Silane–Allyl Coupling Reactions of Cp\*(IPr<sub>2</sub>MeP)Fe(η<sup>3</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>) and Synthetic Access to the Hydrido–Dinitrogen Complex Cp\*(IPr<sub>2</sub>MeP)FeH(N<sub>2</sub>). *Organometallics* **2015**, *34* (11), 2134–2138. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.5b00184>.
- (31) Bhattacharya, P.; Heiden, Z. M.; Chambers, G. M.; Johnson, S. I.; Bullock, R. M.; Mock, M. T. Catalytic Ammonia Oxidation to Dinitrogen by Hydrogen Atom Abstraction. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58* (34), 11618–11624. <https://doi.org/10.1002/anie.201903221>.
- (32) Palacios, M. D.; Puerta, M. C.; Valerga, P.; Lledós, A.; Veilly, E. Coordinatively Unsaturated Semisandwich Complexes of Ruthenium with Phosphinoamine Ligands and Related Species: A Complex Containing (R,R)-1,2-Bis((Diisopropylphosphino)Amino)Cyclohexane in a New Coordination Form κ<sup>3</sup>P,P',N-H<sub>2</sub>-P,N. *Inorg. Chem.* **2007**, *46* (17), 6958–6967. <https://doi.org/10.1021/ic700674c>.
- (33) Liang, Q.; Song, D. Reactivity of Fe and Ru Complexes of Picolyl-Substituted N-Heterocyclic Carbene Ligand: Diverse Coordination Modes and Small Molecule Binding. *Inorg. Chem.* **2017**, *56* (19), 11956–11970. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b01918>.
- (34) Aneetha, H.; Jiménez-Tenorio, M.; Puerta, M. C.; Valerga, P.; Mereiter, K. Bridging and Terminal Half-Sandwich Ruthenium Dinitrogen Complexes and Related Derivatives: A Structural Study. *Organometallics* **2002**, *21* (4), 628–635. <https://doi.org/10.1021/om010730v>.
- (35) Liu, H.-J.; Raynaud, C.; Eisenstein, O.; Tilley, T. D. Cyclometalated N-Heterocyclic Carbene Complexes of Ruthenium for Access to Electron-Rich Silylene Complexes That Bind the Lewis Acids CuOTf and AgOTf. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (32), 11473–11482. <https://doi.org/10.1021/ja5054237>.
- (36) Jiménez-Tenorio, M.; Puerta, M. C.; Valerga, P.; Moncho, S.; Ujaque, G.; Lledós, A. Proton-Transfer Reactions to Half-Sandwich Ruthenium Trihydride Complexes Bearing Hemilabile P,N Ligands: Experimental and Density Functional Theory Studies. *Inorg. Chem.* **2010**, *49* (13), 6035–6057. <https://doi.org/10.1021/ic100710d>.
- (37) Yin, Z.-B.; Wu, B.; Wang, G.-X.; Wei, J.; Xi, Z. Dinitrogen Functionalization Affording Chromium Diazenido and Side-on H<sub>2</sub>-Hydrazido Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**. <https://doi.org/10.1021/jacs.3c00266>.
- (38) Yin, J.; Li, J.; Wang, G.-X.; Yin, Z.-B.; Zhang, W.-X.; Xi, Z. Dinitrogen Functionalization Affording Chromium Hydrazido Complex. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141* (10), 4241–4247. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b00822>.
- (39) Chauvier, C.; Finck, L.; Hecht, S.; Oestreich, M. General Synthesis and Optical Properties of N-Aryl-N'-Silyldiazenes. *Organometallics* **2019**, *38* (24), 4679–4686. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.9b00654>.
- (40) Specklin, D.; Coffinet, A.; Vendier, L.; del Rosal, I.; Dinoi, C.; Simonneau, A. Synthesis, Characterization, and Comparative Theoretical Investigation of Dinitrogen-Bridged Group 6-Gold Heterobimetallic Complexes. *Inorg. Chem.* **2021**, *60* (8), 5545–5562. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c03271>.
- (41) Ehlers, A. W.; Böhme, M.; Dapprich, S.; Gobbi, A.; Höllwarth, A.; Jonas, V.; Köhler, K. F.; Stegmann, R.; Veldkamp, A.; Frenking, G. A Set of F-Polarization Functions for Pseudo-Potential Basis Sets of the Transition Metals Sc-Cu, Y-Ag and La-Au. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *208* (1), 111–114. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(93\)80086-5](https://doi.org/10.1016/0009-2614(93)80086-5).
- (42) Scott, A. P.; Radom, L. Harmonic Vibrational Frequencies: An Evaluation of Hartree–Fock, Møller–Plesset, Quadratic Configuration Interaction, Density Functional Theory, and Semiempirical Scale Factors. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100* (41), 16502–16513. <https://doi.org/10.1021/jp960976r>.
- (43) Sellmann, D.; Klostermann, P. Darstellung Und Reaktivität Der Cyclopentadienyl-Dicarbonyl-Methyl-Mangan-Komplexe [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mn(CO)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)]-Und [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mn(CO)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] / Syntheses and Reactions of the Cyclopentadienyl-Dicarbonyl Methyl Manganese Complexes [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mn(CO)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)]-and [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mn(CO)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. *Z. Für Naturforschung B* **1983**, *38* (11), 1497–1500. <https://doi.org/10.1515/znb-1983-1129>.

- (44) Reich, H. J.; Green, D. P.; Medina, M. A.; Goldenberg, W. S.; Gudmundsson, B. Ö.; Dykstra, R. R.; Phillips, N. H. Aggregation and Reactivity of Phenyllithium Solutions. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120* (29), 7201–7210. <https://doi.org/10.1021/ja980684z>.
- (45) Borys, A. M. An Illustrated Guide to Schlenk Line Techniques. *Organometallics* **2023**, *42* (3), 182–196. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.2c00535>.
- (46) Kulai, I.; Karpus, A.; Soroka, L.; Valyaev, D. A.; Bourdon, V.; Manoury, E.; Poli, R.; Destarac, M.; Mazières, S. Manganese Phosphinocarbodithioate for RAFT Polymerisation with Sunlight-Induced Chain End Post-Treatment. *Polym. Chem.* **2018**, *10* (2), 267–277. <https://doi.org/10.1039/C8PY01279B>.
- (47) Schlosser, M.; Ladenberger, V. Notiz Über die darstellung reiner lithiumaryle. *J. Organomet. Chem.* **1967**, *8* (2), 193–197. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)91031-3](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)91031-3).
- (48) Harris, R. K.; Becker, E. D.; Menezes, S. M. C. de; Granger, P.; Hoffman, R. E.; Zilm, K. W. Further Conventions for NMR Shielding and Chemical Shifts (IUPAC Recommendations 2008). *Pure Appl. Chem.* **2008**, *80* (1), 59–84. <https://doi.org/10.1351/pac200880010059>.
- (49) Sheldrick, R. K. SHELX-97.
- (50) Farrugia, L. J. WinGX Suite for Small-Molecule Single-Crystal Crystallography. *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32* (4), 837–838. <https://doi.org/10.1107/S0021889899006020>.
- (51) Betteridge, P. W.; Carruthers, J. R.; Cooper, R. I.; Prout, K.; Watkin, D. J. CRYSTALS Version 12: Software for Guided Crystal Structure Analysis. *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, *36* (6), 1487–1487. <https://doi.org/10.1107/S0021889803021800>.
- (52) *Gaussian 09 Citation | Gaussian.com*. <https://gaussian.com/g09citation/> (accessed 2023-04-07).
- (53) Perdew, J. P.; Chevary, J. A.; Vosko, S. H.; Jackson, K. A.; Pederson, M. R.; Singh, D. J.; Fiolhais, C. Atoms, Molecules, Solids, and Surfaces: Applications of the Generalized Gradient Approximation for Exchange and Correlation. *Phys. Rev. B* **1992**, *46* (11), 6671–6687. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.6671>.
- (54) Dolg, M.; Wedig, U.; Stoll, H.; Preuss, H. Energy-adjusted Ab Initio Pseudopotentials for the First Row Transition Elements. *J. Chem. Phys.* **1987**, *86* (2), 866–872. <https://doi.org/10.1063/1.452288>.
- (55) Marenich, A. V.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. Universal Solvation Model Based on Solute Electron Density and on a Continuum Model of the Solvent Defined by the Bulk Dielectric Constant and Atomic Surface Tensions. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113* (18), 6378–6396. <https://doi.org/10.1021/jp810292n>.
- (56) Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. Intermolecular Interactions from a Natural Bond Orbital, Donor-Acceptor Viewpoint. *Chem. Rev.* **1988**, *88* (6), 899–926. <https://doi.org/10.1021/cr00088a005>.
- (57) Reed, A. E.; Weinhold, F. Natural Bond Orbital Analysis of Near-Hartree–Fock Water Dimer. *J. Chem. Phys.* **1983**, *78* (6), 4066–4073. <https://doi.org/10.1063/1.445134>.

## II.



## *Chapitre II*

# Réactivité de complexes de manganèse avec des électrophiles



## II.1. Introduction

Dans le chapitre précédent, l'étude de l'addition nucléophile sur le complexe  $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{N}_2)]$  a remis en cause l'attaque nucléophile sur l'azote proximal. Sellmann et Weiss ont également montré que l'addition d'un électrophile sur le produit de la réaction entre un nucléophile et  $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{N}_2)]$  permettrait de synthétiser un complexe de type  $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{RN}=\text{NR}')] (R = \text{Ph ou Me et } R' = \text{H ou Me}).^{1-3}$  Dans ce chapitre, nous nous sommes attelés à la reproduction de ces résultats pour comprendre comment la fonctionnalisation du diazote par un électrophile pourrait avoir lieu dans ce système, sachant l'attaque initiale sur l'azote proximal invalide.

La première problématique qui s'est posée à nous est sur quel composé l'électrophile doit être ajouté pour former un complexe avec un ligand diazo. Deux possibilités ont été identifiées, la première est l'ajout de l'électrophile sur le complexe  $\text{Li}[\text{CpPhMn}(\text{CO})_2]$  (**36**). En effet, même si Sellmann et Weiss ont fait une erreur sur l'identification de la structure du composé **36**, il est possible que l'ajout d'un électrophile sur ce complexe forme un composé avec un ligand diazo. La deuxième possibilité identifiée est l'ajout d'un électrophile sur l'intermédiaire  $\text{Li}[\text{CpMn}(\text{CO})(\text{COPh})(\text{N}_2)]$  (**39**). En analysant les articles publiés par Sellmann et Weiss, il a été remarqué que pour synthétiser le complexe  $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{PhN}=\text{NH})]$  (**31**), le composé **36** n'a pas été isolé préalablement. Par conséquent, l'ajout de l'électrophile a peut-être eu lieu sur l'intermédiaire **39**, que nous avons identifié auparavant.

## II.2. Résultats et Discussion

### II.2.1. Addition d'un électrophile sur le complexe **36**.

#### II.2.1.1. Addition d'un proton.

L'étude de la réactivité des électrophiles sur le complexe **36** a, initialement, été réalisée en utilisant un proton comme électrophile. Pour cela, l'addition d'acide sulfurique sur le composé **36** a été étudiée. L'acide sulfurique a l'avantage d'être un acide pouvant être dilué dans les solvants organiques (THF, Et<sub>2</sub>O, ...). Dans notre cas, l'acide sulfurique a été dilué dans l'éther diéthylique puis un demi-équivalent de cet acide a été ajouté sur une solution du complexe **36** dilué dans le THF, à -40 °C. La réaction a été suivie par IR. Après 5 minutes de réaction, deux nouvelles bandes, en IR, sont observées sélectivement. Ces nouvelles bandes (1927 et 1850 cm<sup>-1</sup>) sont caractéristiques du complexe [CpMn(CO)<sub>2</sub>(THF)] **2**. Étant donné qu'il s'agit du seul composé observé dans la zone correspondant à la fonction carbonyle, en IR, l'autre produit de la réaction peut être du benzène, venant du couplage entre le ligand phényle et un proton de l'acide sulfurique. En effet en RMN du proton du benzène est observé. Quand le produit de la réaction est repris dans du toluène, un précipité blanc est également observé, pouvant correspondre au sel Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Schéma II.1).

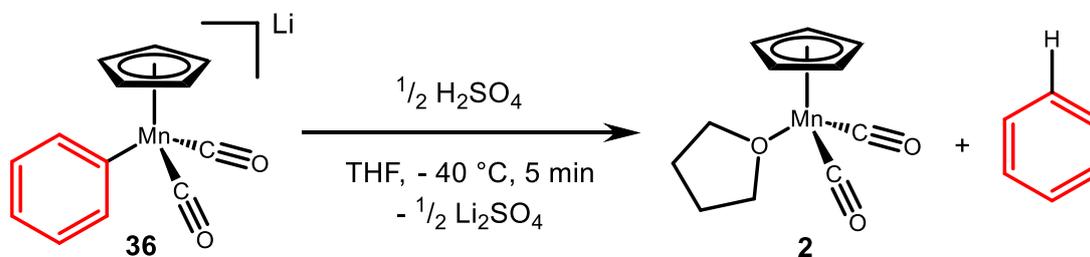


Schéma II.1 : Réaction entre le complexe **36** et l'acide sulfurique.

À partir de ces observations expérimentales, le mécanisme de cette réaction a été étudié par calculs DFT et un mécanisme réactionnel a pu être trouvé (Schéma II.2). Pour simplifier le système le fragment [Li(THF)<sub>3</sub>] n'a pas été pris en compte dans les calculs réalisés. La première étape est l'attaque électrophile d'un proton sur le manganèse pour former le complexe *trans*-[Cp(H)(Ph)Mn(CO)<sub>2</sub>] **47**. Lors de l'attaque de l'acide sulfurique, une liaison hydrogène entre un hydrogène de l'acide et un oxygène d'un ligand carbonyle permet de diminuer la barrière

d'activation **TS11**, qui est de seulement 5,7 kcal/mol. Dans ce composé l'état d'oxydation du métal est de +III, donc une oxydation du manganèse s'est produite durant cette étape.

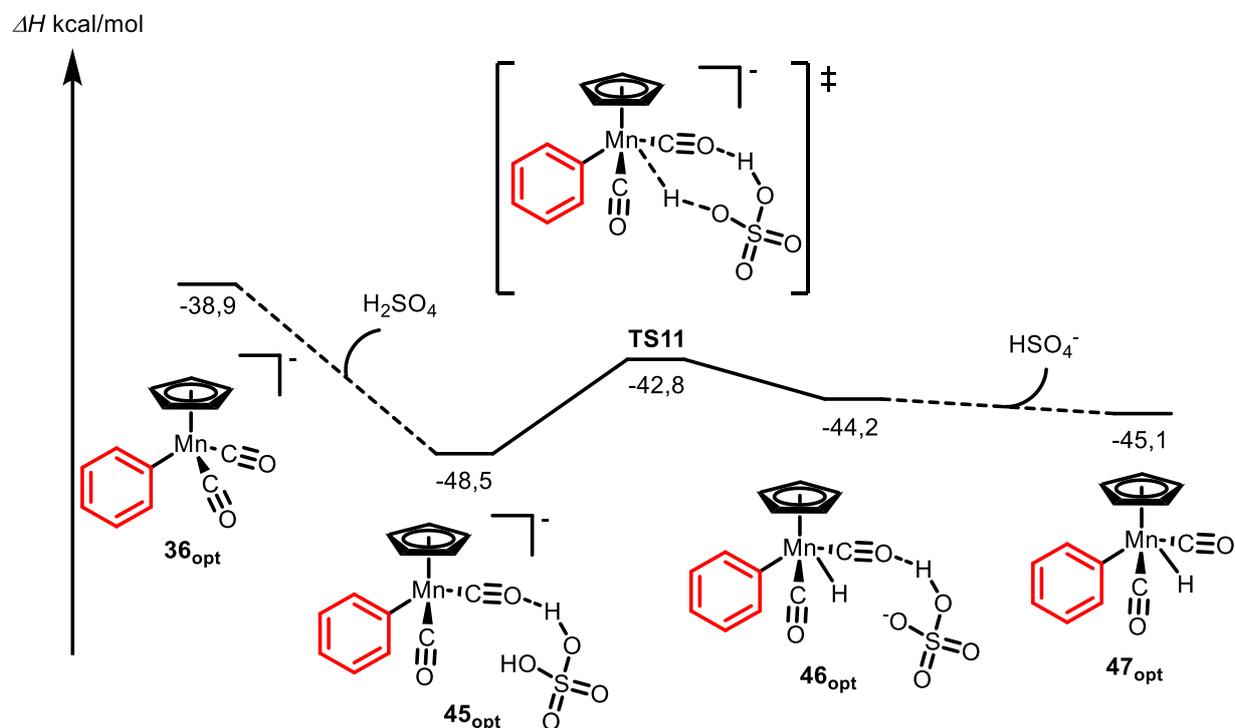


Schéma II.2 : Chemin réactionnel de l'attaque électrophile d'un proton sur le complexe **36**.

La suite du mécanisme est décrite dans le Schéma II.3 à partir du complexe **47**. Premièrement, une élimination réductrice a été calculée avec une barrière d'activation de 14,0 kcal/mol. Cette étape est l'étape limitante de cette réaction et permet de former le complexe  $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{C}_6\text{H}_6)]$  **48**, possédant une liaison agostique entre le benzène et le manganèse. Finalement, l'échange du ligand benzène dans le complexe **48** par une molécule de THF permet de former le complexe **2** comme produit final.

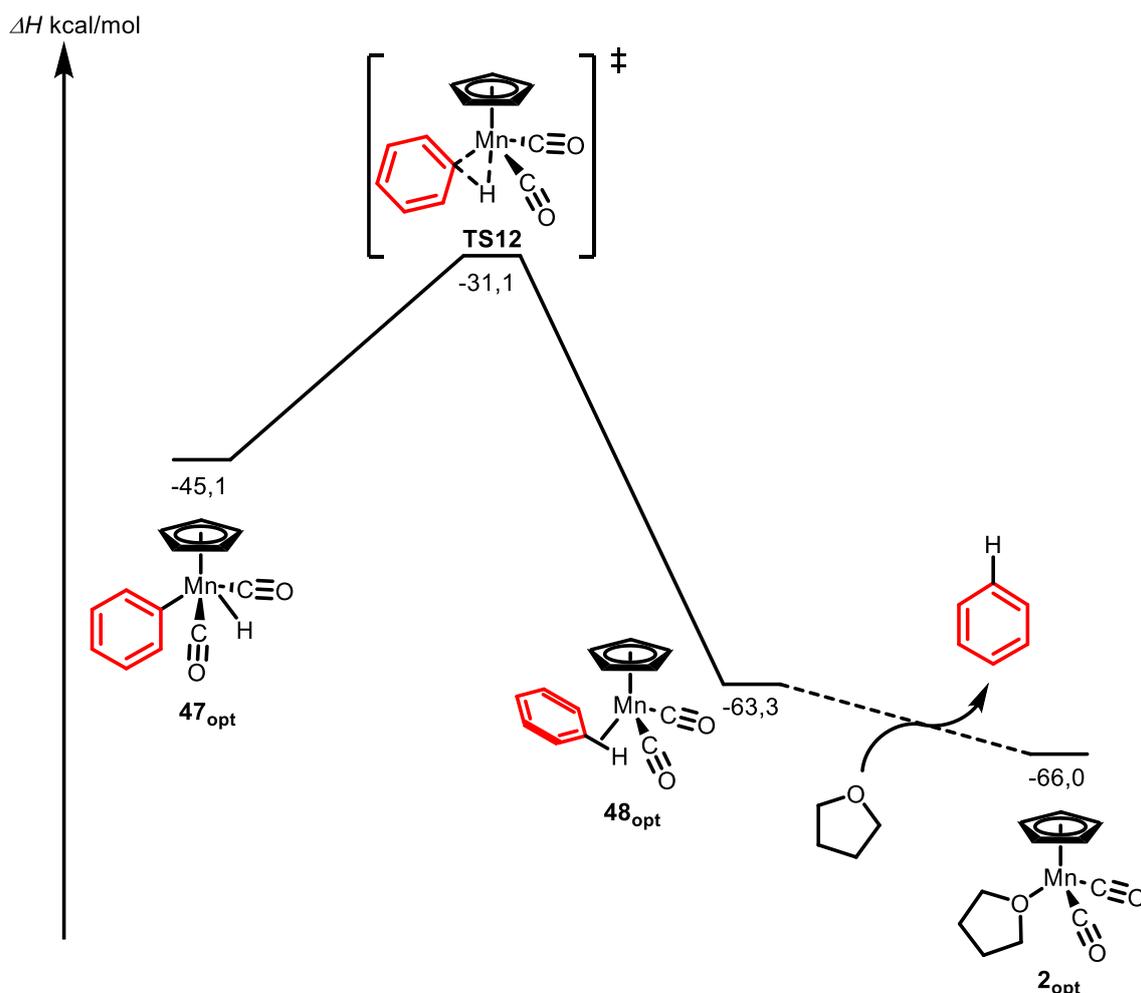


Schéma II.3 : Chemin réactionnel pour la formation du complexe **2** à partir du complexe **47**.

### II.2.1.2. Addition d'un agent alkylant.

Après l'étude de l'addition d'un proton sur le complexe **36**, des tests d'ajout d'un agent alkylant ont été réalisés. Pour cela, un équivalent de triflate de méthyle a été ajouté sur une solution du complexe **36** dissous dans le THF. Les conditions expérimentales utilisées sont les mêmes que celles décrites précédemment. En se basant sur le spectre IR du produit la formation du complexe **2** est observée. Par ailleurs, une nouvelle bande à  $1689\text{ cm}^{-1}$  apparaît durant la réaction (Figure II.1). En analysant les produits par GC-MS, un composé possédant une masse molaire de  $120\text{ g/mol}$  a été identifié comme étant de l'acétophénone. Le spectre IR de l'acétophénone commercial a été effectué et une bande à  $1689\text{ cm}^{-1}$ , correspondante à la vibration de la fonction carbonyle, est présente. À partir de ces observations expérimentales, il a été conclu que les produits de la réaction entre le complexe **36** et le triflate de méthyle étaient le complexe **2**, l'acétophénone et d'autres complexes de manganèse (Schéma II.4).

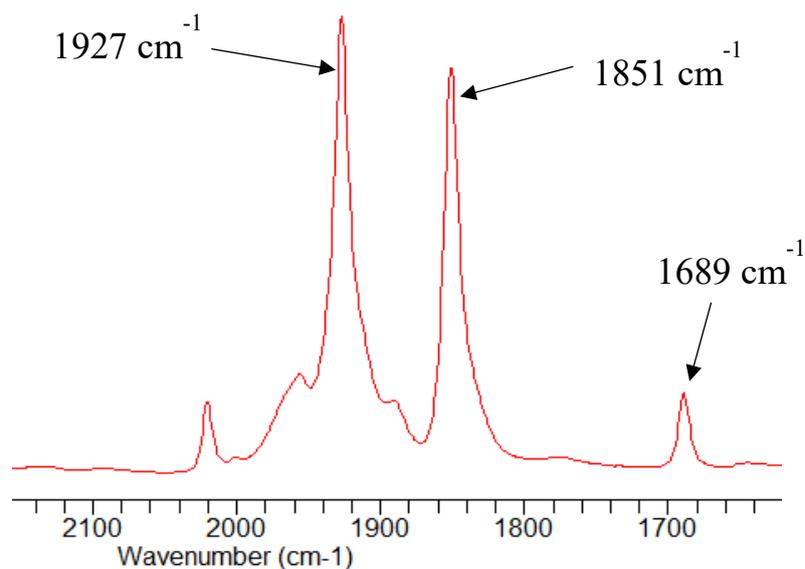


Figure II.1 : Spectre IR mesuré à la fin de la réaction entre le complexe **36** et le triflate de méthyle.

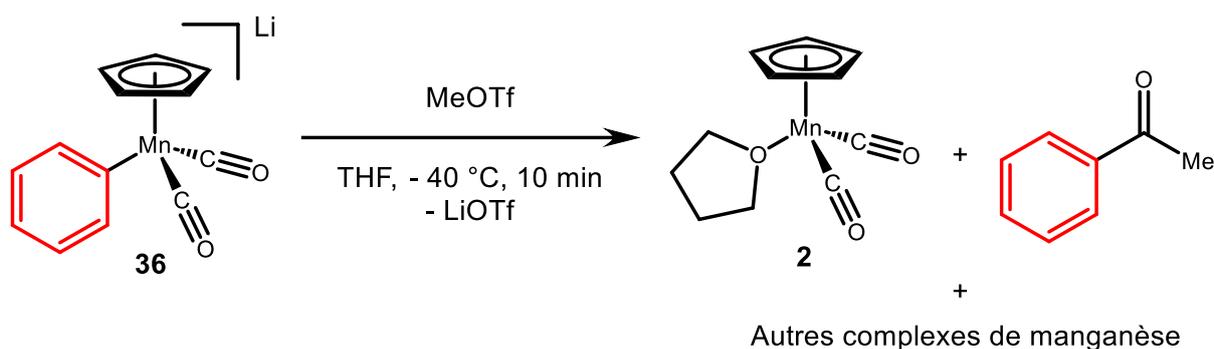


Schéma II.4 : Réaction entre le complexe **36** et le triflate de méthyle.

Cette réaction a également été suivie par le spectrophotomètre IR à basse température ( $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), avec le même montage que décrit dans le chapitre précédent pour la réaction entre le complexe **1** et le phényllithium. Au début de la réaction, un intermédiaire est observé, possédant deux bandes dans la zone des ligands carbonyles (Figure II.2). Ces bandes ont des nombres d'ondes de  $1998$  et  $1939\text{ cm}^{-1}$ , supérieures à celles des complexes **36** et **2**. Ceci suggère une diminution de la rétrodonation dans les ligands CO, et donc une diminution de la densité électronique autour du manganèse.

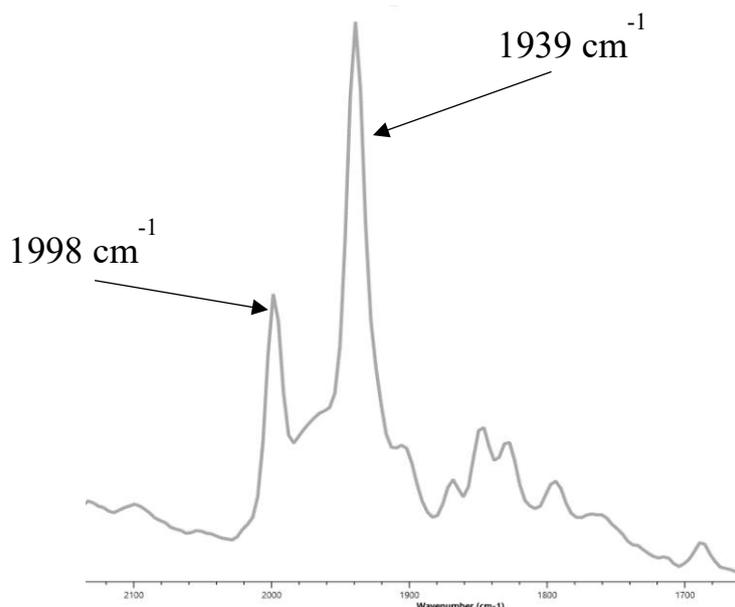


Figure II.2 : Spectre IR de l'intermédiaire observé durant la réaction entre le complexe **36** et le triflate de méthyle.

Aucune autre caractérisation spectroscopique n'a pu être obtenue sur cet intermédiaire. Le groupement méthyle peut, pour expliquer la diminution de la densité électronique autour du métal et la présence de deux ligands carbonyles, attaquer le métal. Cette réaction formerait le complexe **49**, où le manganèse est à l'état d'oxydation +III. Pour obtenir plus d'information sur cette hypothèse, la structure du complexe **49** a été optimisée par DFT puis le spectre IR théorique obtenu a été comparé à celui obtenu expérimentalement. Les fréquences des ligands carbonyles ont été calculées à 1986 et 1945  $\text{cm}^{-1}$ , soit des nombres d'ondes proches des fréquences expérimentales (1998 et 1939  $\text{cm}^{-1}$ ). On peut donc penser que l'intermédiaire observé en IR est le complexe **49** (Schéma II.5). Conduire la réaction dans un autre solvant comme l'éther diéthylique ou le pentane permettrait, peut-être, d'obtenir le complexe **49** comme produit de la réaction car le complexe **2** ne pourrait pas être formé à la fin de la réaction.

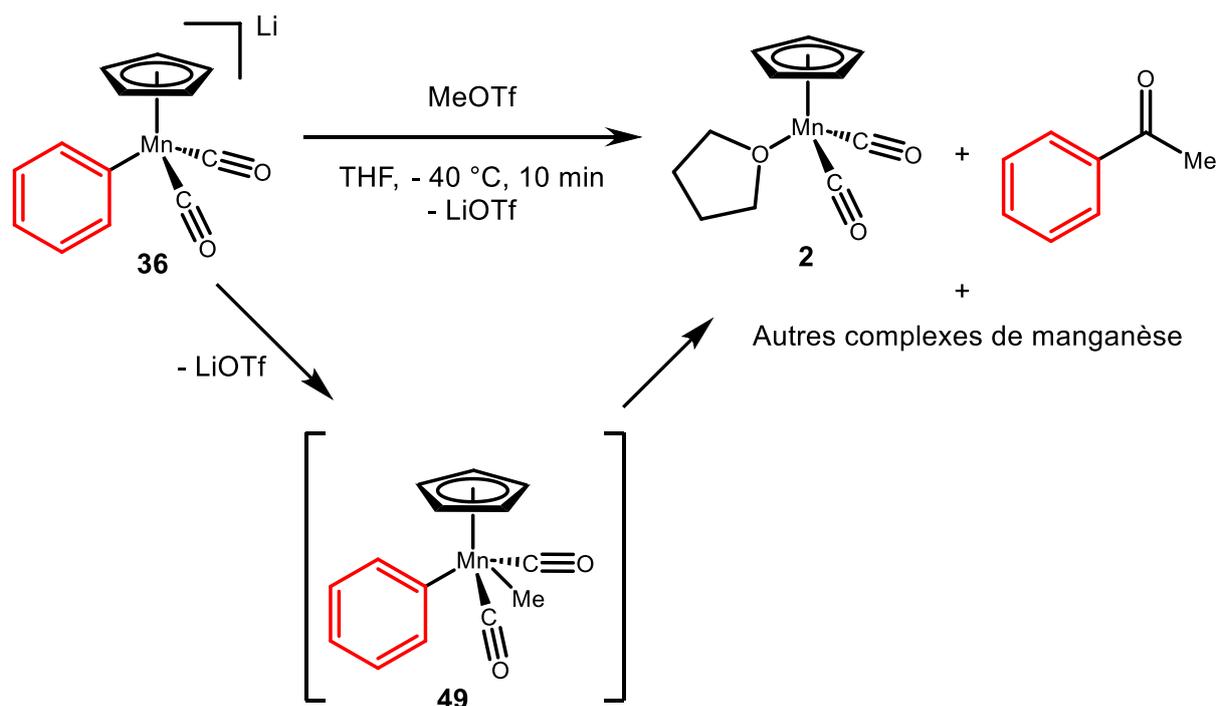


Schéma II.5 : Formation du complexe **49** en tant qu'intermédiaire dans la réaction entre le complexe **36** et le triflate de méthyle.

Comme précédemment, le mécanisme de cette réaction a été étudié par calcul DFT et est représenté Schéma II.6. La première étape est une attaque électrophile de MeOTf sur le manganèse en position trans du ligand phényle ( $E_{a13} = 17,8$  kcal/mol). Cette fois-ci, la deuxième étape n'est pas une élimination réductrice mais une insertion migratoire du CO dans la liaison Mn–Me *via* l'état de transition **TS14** ( $E_{a14} = 6,4$  kcal/mol). Cette étape élémentaire forme le complexe **50**, qui est stabilisé par une liaison agostique venant du méthyle. Mais cet intermédiaire est peu stable, seulement 0,5 kcal/mol de moins que l'état de transition précédent. Pour augmenter la stabilité de ce composé, une isomérisation **TS15** permet de former le complexe **51** ( $E_{a15} = 17,6$  kcal/mol) (Schéma II.6).

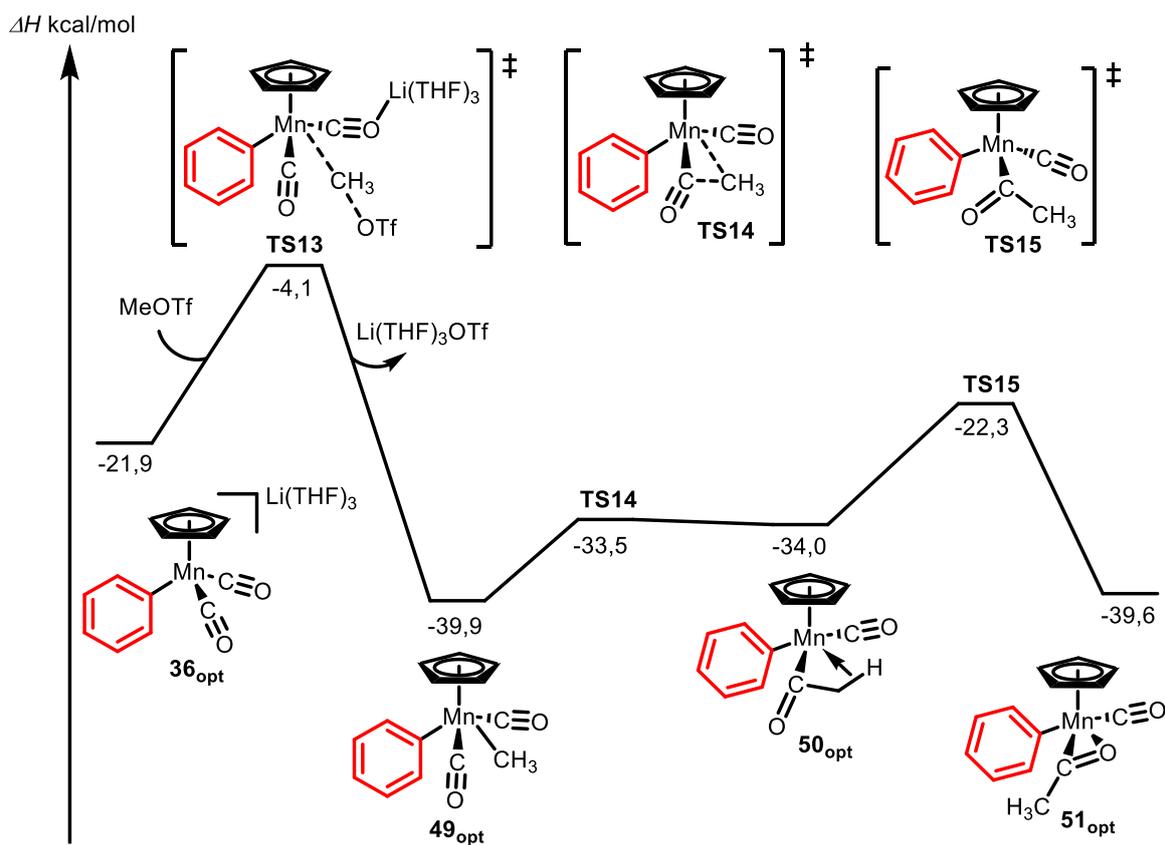


Schéma II.6 : Chemin réactionnel pour la réaction entre le complexe **36** et le triflate de méthyle.

La suite du mécanisme est représentée dans le Schéma II.7 en commençant par le complexe **51**. L'acétophénone est formée après une élimination réductrice entre le ligand acyle et le ligand phényle **TS16** ( $E_{a16} = 6,5$  kcal/mol). Cette étape permet au manganèse de retourner à un état d'oxydation de +I. Le complexe **52** est stabilisé par la double liaison C=O et une double liaison du cycle aromatique. La coordination d'une molécule de monoxyde de carbone, sur le complexe **52** s'est révélée être thermodynamiquement et cinétiquement très favorable ( $\Delta H = -34,9$  kcal/mol,  $E_{a17} = 11,2$  kcal/mol). Cette molécule de monoxyde de carbone peut provenir d'un échange avec un autre complexe. Dans le complexe **53**, le ligand acétophénone est, cette fois-ci, coordonné par un doublet non-liant de l'oxygène. Finalement l'échange de ligand acétophénone-THF a été calculé comme étant athermique ( $\Delta H = 0,9$  kcal/mol). Le THF est le solvant de la réaction, il est donc en très large excès, comparé à la quantité d'acétophénone, ceci peut expliquer qu'expérimentalement uniquement le complexe **2** est observé à la fin de la réaction (Schéma II.7). Au vu des calculs, si cette réaction était réalisée dans un solvant non coordonnant, le produit de la réaction serait le complexe **53** plutôt que le complexe **49**.

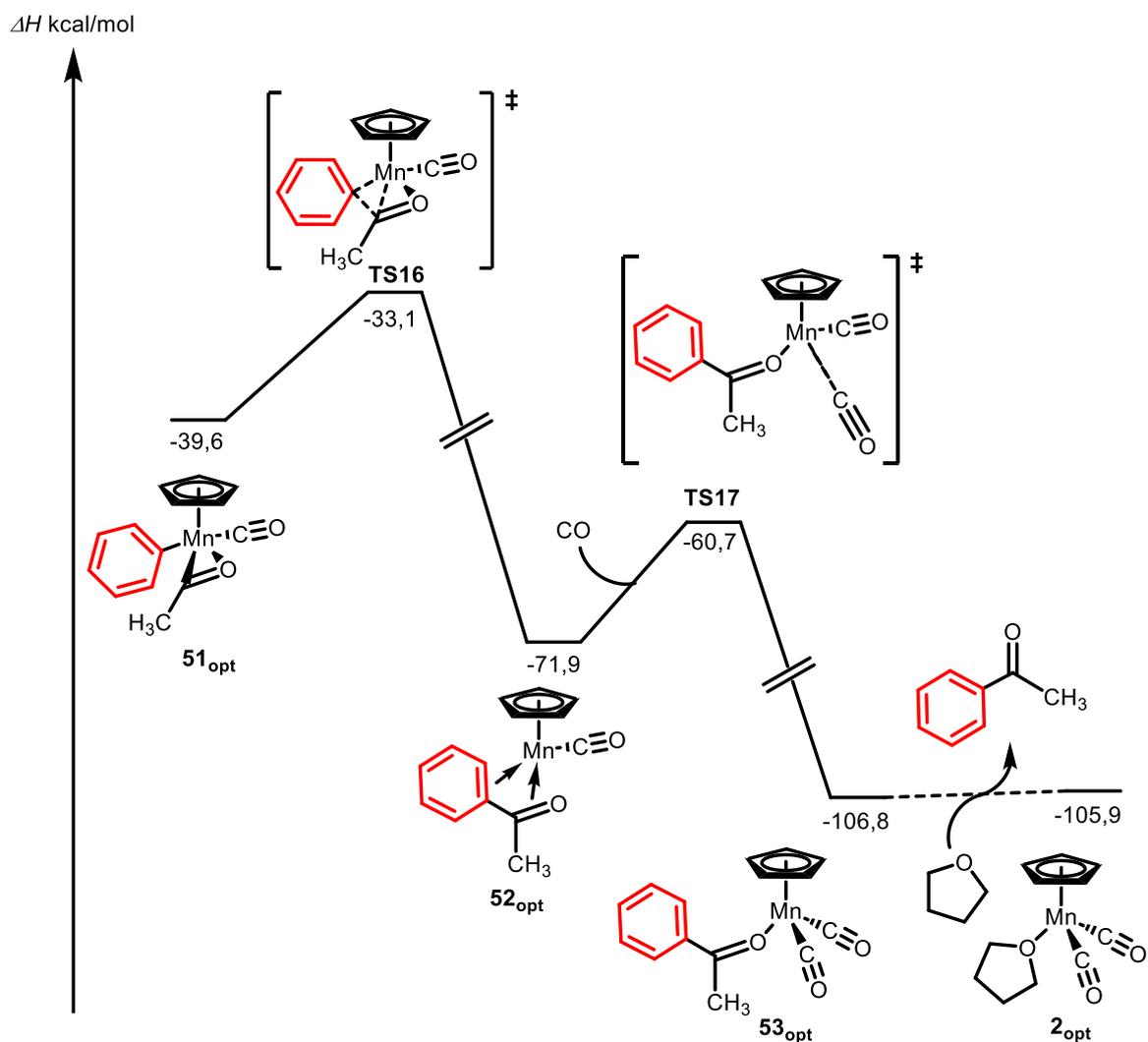


Schéma II.7 : Chemin réactionnel pour la formation du complexe **2** et de l'acétophénone à partir du complexe **51**.

### II.2.1.3. Comparaison entre l'addition d'un proton et d'un agent alkylant.

Deux mécanismes d'additions électrophiles sur le complexe **36** viennent d'être décrits, l'un est l'addition d'acide sulfurique, l'autre est l'addition de triflate de méthyle. Dans les deux cas l'addition électrophile s'effectue sur le métal. Les mécanismes deviennent significativement différents dans les étapes élémentaires qui suivent. En effet, dans le cas de l'addition d'acide sulfurique, une élimination réductrice intervient alors que lors de l'ajout de MeOTf une insertion migratoire est observée. Pour étudier cette différence nous avons calculé un chemin

réactionnel pour un mécanisme d'insertion migratoire dans le cas du proton et un mécanisme d'élimination réductrice dans le cas du groupement méthyle.

Dans le cas de l'ajout d'acide sulfurique, l'optimisation de la structure du complexe **54**, résultant de l'insertion migratoire d'un ligand CO dans la liaison Mn–H a été réalisée (Schéma II.8). L'énergie de ce composé est de  $-28,2$  kcal/mol soit  $+16,9$  kcal/mol relativement au composé **47**. L'état de transition de cette étape n'a pas pu être localisé. Néanmoins, l'énergie du complexe **54** étant supérieure à l'énergie de l'état de transition pour l'élimination réductrice (Schéma II.8), on peut conclure que cinétiquement, l'élimination réductrice est favorable par rapport à l'insertion migratoire.

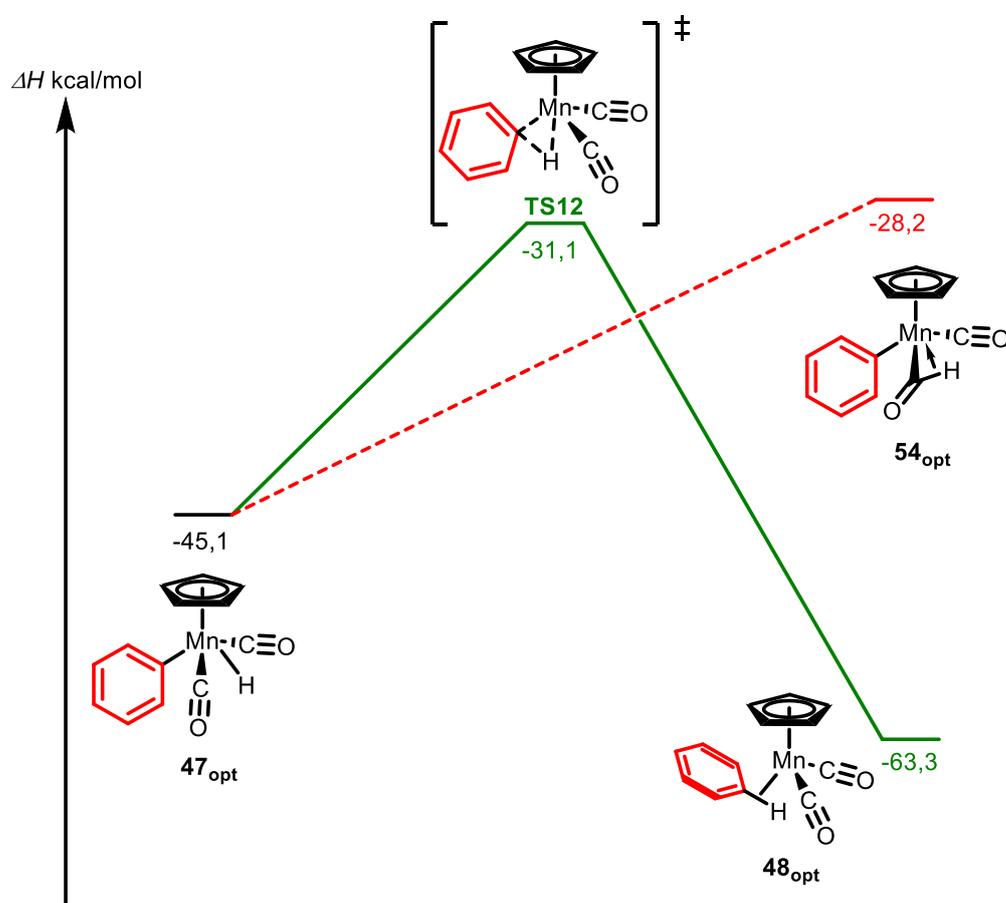


Schéma II.8 : Comparaison entre l'insertion migratoire ou l'élimination réductrice à partir du complexe **47**.

Dans le cas de l'addition du triflate de méthyle, l'état de transition pour l'élimination réductrice n'a pas pu être localisé. Tous les calculs réalisés pour l'obtenir ont mené à l'état de transition **TS14** correspondant à l'insertion migratoire. Ceci peut être dû à la différence d'encombrement stérique entre un hydruure et un groupement méthyle. En effet, pour que

l'élimination réductrice soit possible il faut, préalablement, que le ligand, H ou Me, se rapproche du groupement phényle en relation trans. Dans le cas du groupement méthyle, cette migration, serait vraisemblablement compliquée du fait du plus grand encombrement stérique comparé à un hydrure, favorisant donc l'insertion migratoire. L'hydrure peut plus facilement se rapprocher du substituant phényle pour déclencher l'élimination réductrice, l'insertion migratoire étant dans ce cas défavorisée.

## II.2.2. Ajout d'un électrophile sur le complexe **39**.

L'étude réalisée dans la section II.2.1 a montré que l'addition d'un électrophile sur le complexe **36** ne permettait pas de fonctionnaliser le diazote, en formant un complexe possédant un ligand diazo. La deuxième possibilité pour fonctionnaliser le diazote va maintenant être étudiée. Pour cela, un électrophile a été ajouté sur le complexe **39** identifié dans le chapitre précédent.

### II.2.2.1. Addition d'un proton.

Dans l'article publié par Sellmann et Weiss,<sup>1</sup> la formation du complexe **31** après addition d'acide sulfurique a été démontrée avec un rendement de 6 %. Nous avons essayé de reproduire cette réaction en ajoutant un demi-équivalent d'acide sulfurique sur le complexe **39**. Cette réaction n'est pas sélective et la formation de plusieurs espèces carbonylées est observée par IR. L'isolation de ces composés s'est révélée problématique expérimentalement, du fait de leur faible stabilité. Dans l'article publié par Sellmann et Weiss<sup>1</sup>, les auteurs expliquent que le complexe **31** est instable et se dégrade en formant le complexe **1** et du benzène. À partir de ces observations, nous avons décidé d'utiliser d'autres électrophiles à la place du proton.

### II.2.2.2. Addition d'un agent alkylant.

Pour essayer de former un composé plus stable que précédemment, nous avons changé d'approche en tentant de piéger le manganate **39** avec un agent alkylant. Pour cela, deux agents alkylants ont été utilisés, le triflate de méthyle (MeOTf) et le sel de Meerwein [Me<sub>3</sub>O]BF<sub>4</sub>. Ce dernier a l'avantage d'être un solide, donc il est aisé de le peser, mais sa solubilité à basse température dans le THF est modérée. Le triflate de méthyle a lui le désavantage d'être un liquide, il est donc plus difficile d'être précis sur des petites quantités. De plus, MeOTf polymérise le THF, ce qui peut être problématique en fin de réaction. Pour éviter cela, la solution est évaporée dès la fin de la réaction et le produit est repris dans le toluène. Seuls les résultats avec le triflate de méthyle sont décrits ici, les résultats avec le sel de Meerwein étant sensiblement équivalents. Un dernier agent alkylant a été testés, le sulfate de diméthyle, mais dans ce cas aucune réactivité n'a été observée, il ne sera donc pas développé ici.

Pour pouvoir ajouter un agent alkylant sur l'intermédiaire **39**, la réaction entre le complexe **1** et le phényllithium a été suivie, à  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  grâce au ReactIR. Cela permet de contrôler la formation de l'intermédiaire **39** pour pouvoir additionner l'agent alkylant une fois le composé **39** totalement obtenu et éviter la formation du complexe **36**.

#### II.2.2.2.1. Ajout de MeOTf dans le THF.

En IR, un seul composé est observé quand un équivalent de triflate de méthyle est additionné sur le complexe **39** à  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Ce complexe est caractérisé par deux bandes dans la zone des carbonyles ( $1956$  et  $1890\text{ cm}^{-1}$ ) (Figure II.3). Ces deux bandes indiquent la présence de deux ligands carbonyles dans le produit et le nombre d'onde de ces bandes sont caractéristiques pour un complexe de manganèse neutre. Il nous reste donc à déterminer la nature du ligand coordonné au manganèse, ligand **L** (Schéma II.9).

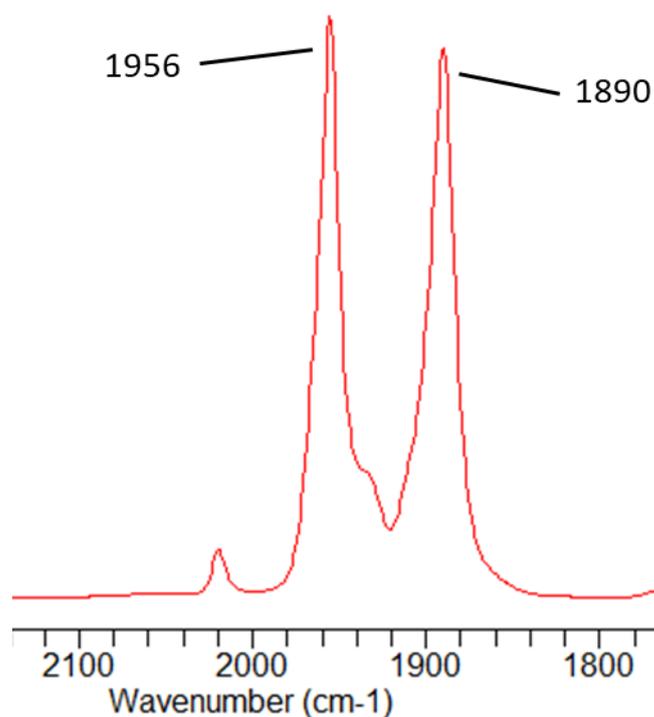
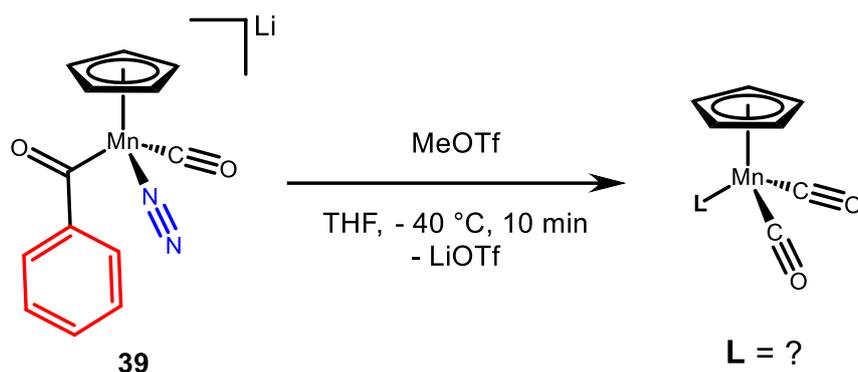


Figure II.3 : Spectre IR obtenu suite à l'addition de triflate de méthyle sur le complexe **39**.



*Schéma II.9 : Réaction entre le triflate de méthyle et le complexe 39.*

Le produit brut de la réaction a été analysé par RMN  $^1\text{H}$ . Dans le spectre, un composé majoritaire est observé, caractérisé par un singulet résonnant à 3,98 ppm et intégrant pour 3 protons peut correspondre à un groupement méthyle, et un autre à 4,23 ppm et intégrant pour 5 protons peut coïncider avec un ligand cyclopentadiényle. Dans la zone des aromatiques, deux signaux intégrant pour 2 protons (un doublet à 6,64 ppm et un triplet 6,89 ppm) et un doublet intégrant pour 1 proton (6,70 ppm) sont visibles. Ces signaux peuvent correspondre à un cycle phényle. Cela implique que le groupe méthyle et le groupe phényle sont sur le ligand **L**. Dans ce spectre RMN  $^1\text{H}$ , des signaux larges sont également présents à 3,71 et 1,53 ppm, pouvant correspondre à l'oligomérisation du THF.

Dans l'article de Sellmann et Weiss,<sup>1</sup> le complexe caractérisé comme étant le complexe **31**, possède deux bandes carbonyles en IR à 1945, 1888  $\text{cm}^{-1}$ . Ces valeurs sont très proches de celles observées dans la réaction précédente. Nous avons donc envisagé que le ligand **L** soit le 1-méthyle-2-phénylediazène. L'IR calculé par DFT pour le complexe  $[\text{CpMn(CO)}_2(\text{PhN=NMe})]$  (**55**) est de 1941 et 1890  $\text{cm}^{-1}$ , ces fréquences sont proches de celles obtenues expérimentalement (1954 et 1890  $\text{cm}^{-1}$ ).

La comparaison entre la RMN calculée pour le complexe **55** et le spectre RMN obtenu expérimental, tableau II.1, montre d'importante différence. Ces différences sont le plus notables sur la RMN du proton, les protons du groupement méthyle ont un déplacement chimique expérimental de 4,64 ppm alors qu'ils ont été calculés avec un déplacement de 3,98 ppm pour le complexe **55**. D'importantes disparités ont également été observées pour les protons du groupement phényle.

		Exp.	Sim. <b>55</b>
RMN (ppm)	C (ortho)	122,4	120,1
	C (ipso)	155,9	163,0
	C (meta)	126,9	126,1
	C (para)	126,4	125,6
	C (Cp)	87,1	84,2
	C (Me)	62,5	59,8
	H (Me)	3,98	4,64
	H (Cp)	4,23	4,54
	H (ortho)	6,64	7,45
	H (meta)	6,89	7,61
	H(para)	6,70	7,62
	IR (cm <sup>-1</sup> )	v(CO)	1954
v(CO)		1892	1890

Tableau II.1 Comparaison RMN et IR entre le complexe **55** calculé et le produit de la réaction Schéma II.9.

D'autres caractérisations ont donc été réalisées sur le produit de cette réaction après ajout de MeOTf sur le complexe **39** (Schéma II.9). Premièrement, une analyse élémentaire a été effectuée, les résultats ont montré qu'il n'y avait pas d'azote dans l'échantillon analysé, rendant la possibilité de la formation du complexe **55** peu probable. Deuxièmement, le composé a été analysé par HRMS. Lors de cette analyse, l'ion détecté à 100% d'abondance relative semble dériver de la structure **56** (Figure II.4 et Schéma II.10, rond vert). Ce complexe a pu être formé par l'ouverture d'une molécule de THF par l'oxygène du ligand acyle dans l'intermédiaire **39**. Cette ouverture est provoquée par la réaction de MeOTf qui vient alkyler l'oxygène du THF, affaiblissant la liaison C–O de ce dernier. Cette réaction permet la formation d'un carbène de Fischer, induisant une forte donation du manganèse vers ce ligand. La densité électronique autour du métal va donc diminuer et par conséquent la rétrodonation de ce métal vers le ligand diazote va diminuer. Cette diminution va entraîner la dissociation du ligand diazote. Un ligand carbonyle pourra ensuite se coordonner au manganèse pour former le complexe **56** (Schéma II.11). Malgré de nombreuses tentatives, ce complexe n'a pas pu être cristallisé.

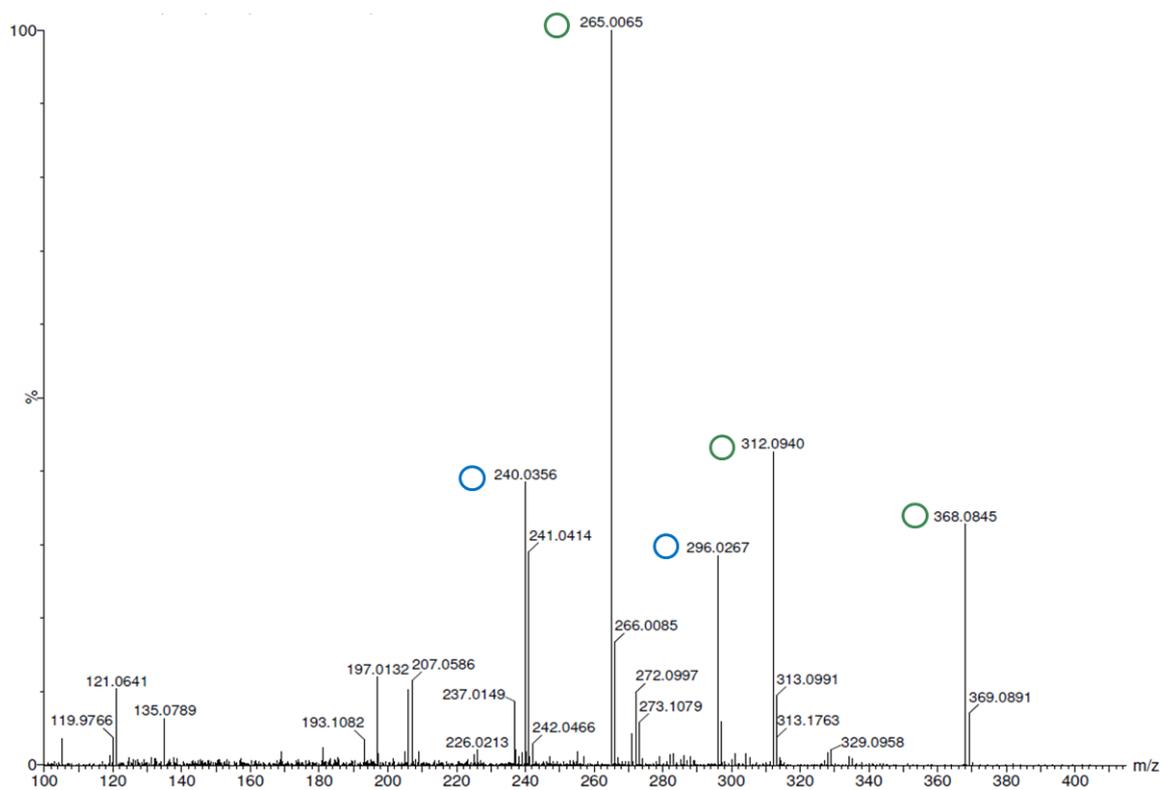


Figure II.4 : Spectre HR-MS, analysé en DCI-CH<sub>4</sub>, du mélange obtenu suite à l'addition de triflate de méthyle sur le complexe **39** (Schéma II.9).

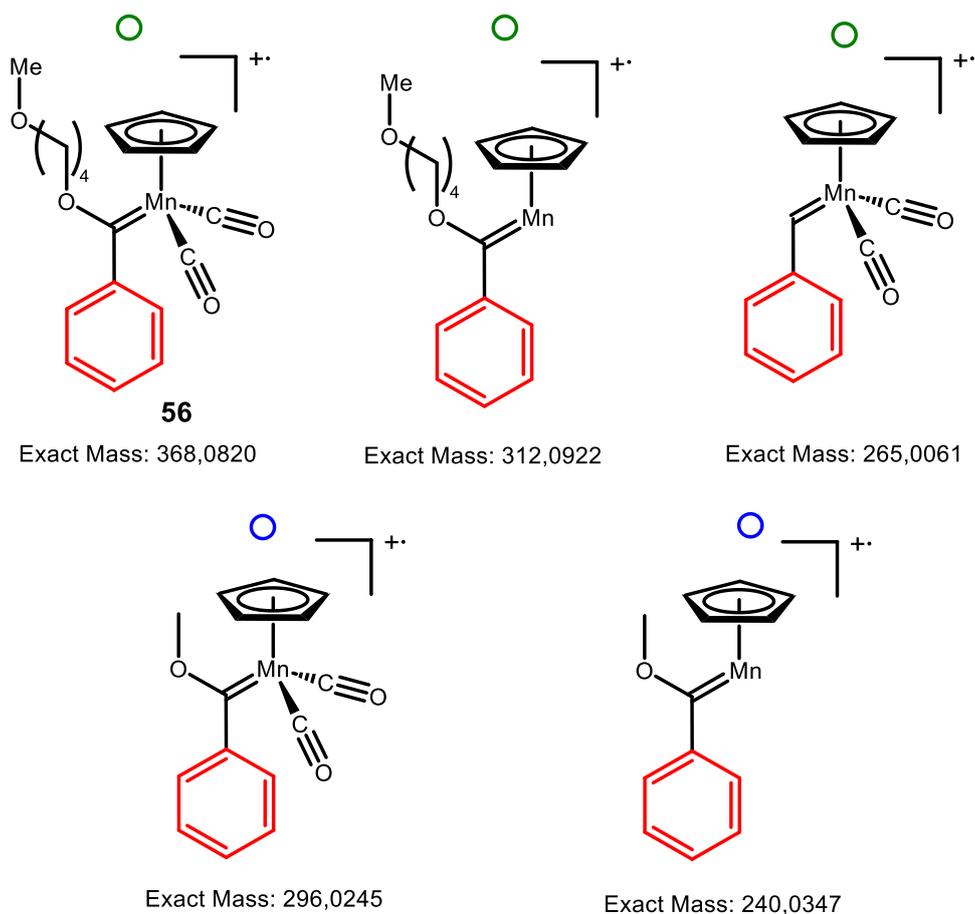


Schéma II.10 : Représentation des ions observés dans le spectre HR-MS, Figure II.4. Fragmentation à partir du complexe **56** (rond vert) et à partir du complexe  $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{C}(\text{Ph})\text{OMe})]$  (rond bleu).

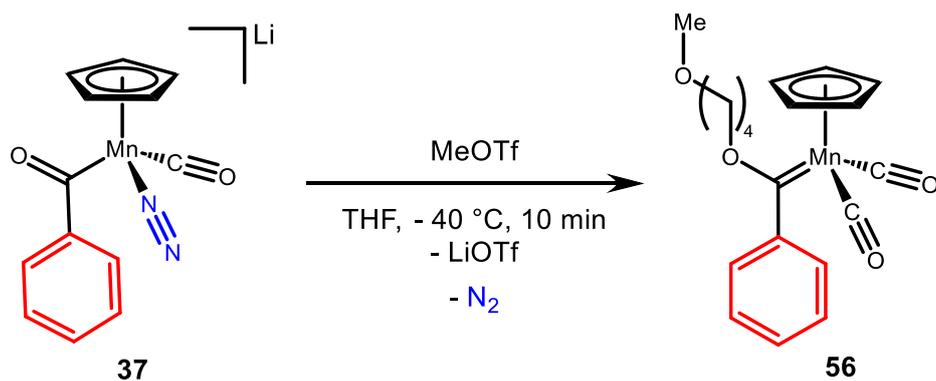


Schéma II.11 : Formation du complexe **56**.

#### II.2.2.2.2. Synthèse du complexe $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{PhN}=\text{NMe})]$ (**55**).

Nous avons ensuite voulu préparer le complexe **55** *via* une autre voie de synthèse pour en connaître ses signatures spectrales et pouvoir les comparer avec nos résultats. Pour cela, la

première étape a été la synthèse du ligand 1-méthyle-2-phénylhydrazine. La procédure publiée par Bock et Berkner a été suivie<sup>4</sup> : la phénylhydrazine et le formaldéhyde sont mélangés en présence d'une base faible ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) pour former, par condensation, la formaldéhyde-phénylhydrazone. Ce composé est ensuite réduit avec du  $\text{LiAlH}_4$  pour synthétiser la 1-méthyle-2-phénylhydrazine (Schéma II.12).

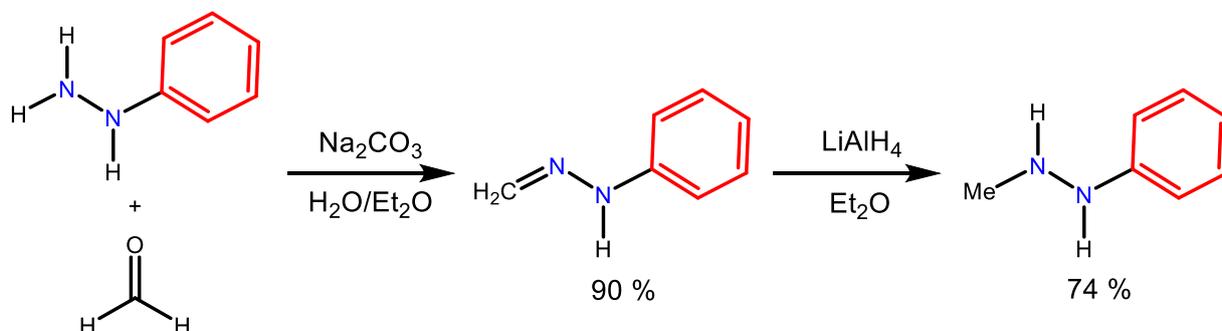


Schéma II.12 : Synthèse de la 1-méthyle-2-phénylhydrazine.

Ensuite pour synthétiser le complexe **55**, une procédure semblable à celle utilisée pour la synthèse du complexe **1** a été mise en place. L'hydrazine préparée dans le Schéma II.12 a été ajoutée sur le complexe **35**, puis le mélange a été chauffé à 70 °C pendant 12 h. Cela a permis de synthétiser le complexe **57** avec un rendement de 56 % (Schéma II.13). Une ambiguïté sur la structure du complexe **57** reste à lever, en effet, deux isomères peuvent potentiellement être obtenus. Ce complexe a ensuite été oxydé avec du peroxyde d'hydrogène à basse température (−40 °C) dans le THF. Quand l' $\text{H}_2\text{O}_2$  est ajouté, un fort dégagement gazeux est observé immédiatement. En IR, aucun composé possédant des ligands carbonyles n'est observé, ce qui indique que le complexe **55** n'a pas été synthétisé (Schéma II.13).



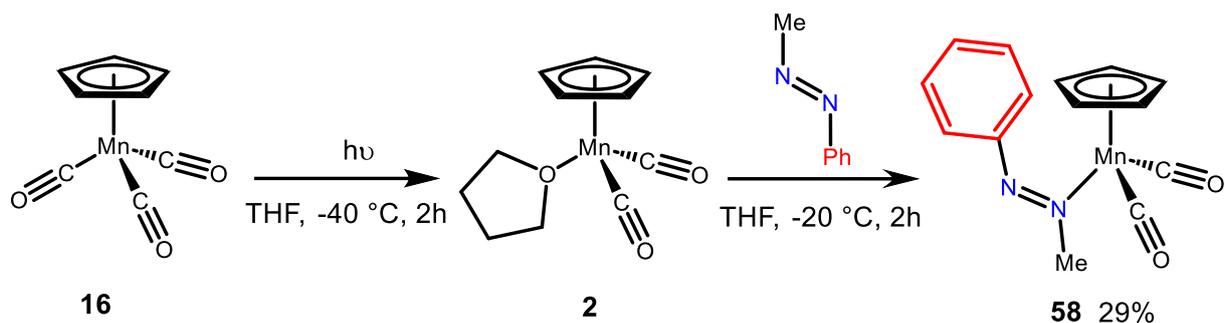


Schéma II.15 : Synthèse du complexe **58**.

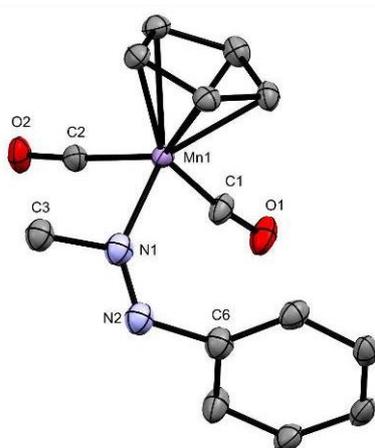


Figure II.5 : Structure du complexe **58** obtenue par DRX. Les ellipsoïdes sont représentés à 30 % de probabilité. Les hydrogènes sont omis pour plus de clarté. Longueurs de liaison [Å] et angles [°] les plus pertinents : C1–O1 1,167(5) ; C1–Mn1 1,762(4) ; Mn1–C2 1,770(4) ; C2–O2 1,172(5) ; Mn1–N1 2,025(4) ; N1–C3 1,484(5) ; N1–N2 1,213(5) ; N2–C6 1,491(5) ; O2–C2–Mn1 175,1(3) ; O1–C1–Mn1 172,5(4) ; Mn1–N1–N2 136,6(3) ; C3–N1–N2 107,1(4) ; N1–N2–C6 114,5(4).

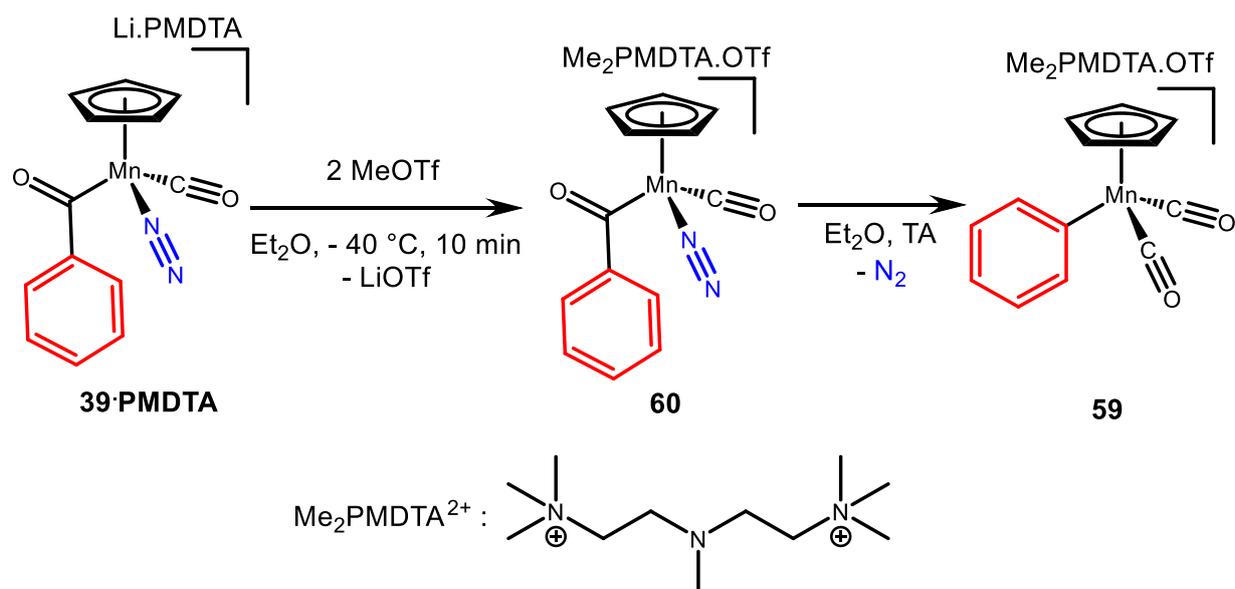
Le composé **55** n'a pas pu être synthétisé, mais son isomère, le complexe **58** a été synthétisé et caractérisé. Son spectre IR montre deux bandes dans la zone caractéristique des ligands carbonyles (1936 et 1874  $\text{cm}^{-1}$ ). Ces bandes sont assez éloignées de celles obtenues dans le réaction Schéma II.9 (1954 et 1890  $\text{cm}^{-1}$ ), cette différence semble confirmer que le complexe **55** n'est pas le produit de la réaction Schéma II.9.

#### II.2.2.2.3. Ajout de MeOTf dans l'éther diéthylique.

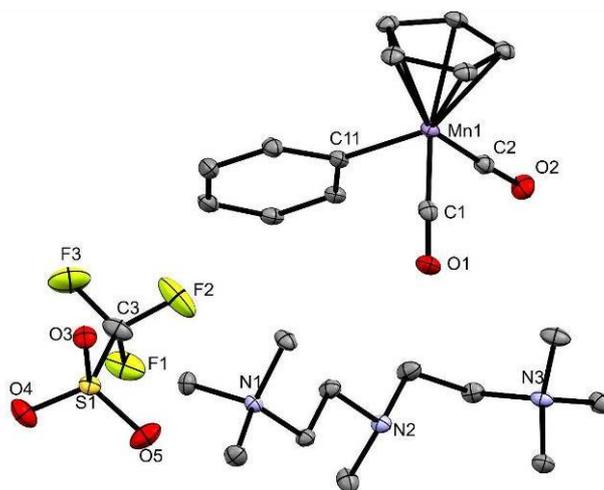
Dans la section précédente, il a été mis en évidence que le THF peut réagir avec des sources de «  $\text{Me}^+$  ». Nous avons donc envisagé de faire l'ajout de l'électrophile sur le complexe **39** dans un autre solvant. Dans le chapitre précédent, nous avons décrit la synthèse du complexe

**39•PMDTA** dans l'éther diéthylique. L'ajout de MeOTf sur le complexe **39•PMDTA** a été effectué dans l'éther diéthylique et la réaction a été suivie par IR. Quand deux équivalents de triflate de méthyle sont ajoutés à  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  sur le complexe **39•PMDTA**, aucune réaction n'est observée en IR. Les bandes correspondantes aux ligands carbonyle et diazote ne se déplacent pas. Douze heures après l'ajout de l'électrophile le mélange est alors lentement réchauffé à température ambiante. Aux alentours de  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , la bande correspondante au ligand diazote disparaît. Deux bandes correspondantes à des ligands carbonyles apparaissent en même temps que la disparition de la seule bande carbonyle du complexe **39•PMDTA**. Les deux nouvelles bandes, observées à  $1867$  et  $1794\text{ cm}^{-1}$ , suggèrent un complexe de manganèse riche en électrons. Après la réaction, le solvant est évaporé sous vide, puis du toluène est ajouté, pour extraire du résidu les éventuelles espèces organométalliques solubles et les séparer du LiOTf formé. Après concentration de la solution et stockage de celle-ci une nuit à  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ , des cristaux se sont déposés dans le pilulier. Ces cristaux ont été analysés par DRX et la structure trouvée correspond au phényle manganate **59** (Figure II.6). Ce composé est un analogue du complexe **36** mais avec d'autres cations et anions. La formation du complexe **59** vient de la double méthylation de la PMDTA par le triflate de méthyle. Il est envisageable que cette méthylation ait lieu à basse température pour former comme intermédiaire le complexe **60**. Puis, quand la solution est remontée à température ambiante, le complexe **59** est formé par dissociation du ligand diazote puis retro-insertion du groupement phényle, comme pour le complexe **36**.

Quand cette réaction est réalisée avec un équivalent de triflate de méthyle, uniquement un demi-équivalent du complexe **39•PMDTA** réagit pour former le complexe **59** alors que l'autre demi-équivalent forme **36•PMDTA**. Quand un excès (5 eq) de triflate de méthyle est utilisé le complexe **59** est observé comme unique produit de la réaction.



*Schéma II.16 : Synthèse du complexe 59.*



*Figure II.6 : Structure du complexe 59, obtenue par DRX. Les ellipsoïdes sont représentés à 30 % de probabilité. Les hydrogènes sont omis pour plus de clarté. Longueurs de liaison [Å] et angles [°] les plus pertinents : Mn1–C1 1,751(2) ; C1–O1 1,171(3) ; Mn1–C2 1,751(2) ; C2–O2 1,179(2) ; Mn1–C11 2,0400(19) ; O1–C1–Mn1 178,34 ; O2–C2–Mn1 176,54(17).*

#### II.2.2.2.4. Calculs DFT

Les expériences décrites précédemment n'ont pas permis de synthétiser des composés organo-azotés à partir du complexe **39**. C'est naturellement que nous nous sommes penchés sur les chemins réactionnels possibles suites à l'addition d'un électrophile sur le complexe **39**. Cette étude a été réalisée sans le groupement [LiTHF<sub>3</sub>] pour simplifier le système.

La première question que nous nous sommes posés est : où le groupement méthyle peut attaquer ? Trois possibilités ont été envisagées et sont représentées Schéma II.17. La première est l'attaque de l'électrophile sur l'oxygène du ligand acyle sur le complexe **39** (Schéma II.17 rouge). Pour cette étape un état de transition **TS18** à  $\Delta H = -24,5$  kcal/mol ( $E_{a18} = 11,6$  kcal/mol) a été calculé, menant au composé **61** de façon exothermique ( $\Delta H = -56,8$  kcal/mol). Une contrainte, qui peut augmenter l'énergie d'activation de cette étape, et qui n'a pas été prise en compte, est la position du cation lithium. Dans le complexe **39**, le lithium semble interagir avec l'oxygène du ligand acyle (cela explique pourquoi en IR, la liaison C–O du groupement acyle n'est pas visible au-dessus de  $1500\text{ cm}^{-1}$ ). Cette interaction peut défavoriser l'attaque du méthyle sur l'oxygène et donc augmenter l'énergie d'activation de cette étape.

La deuxième possibilité envisagée est l'attaque électrophile sur le manganèse comme montré dans la partie II.1.2. Pour cette étape, l'état de transition **TS19** a été calculé à  $\Delta H = -20,1$  kcal/mol ( $E_{a19} = 16,0$  kcal/mol) et le produit à  $\Delta H = -49,4$  kcal/mol (Schéma II.17 vert). Ces valeurs montrent que cette possibilité est envisageable mais si on la compare avec la possibilité précédente, elle est moins favorable. À partir du complexe **62**, aucun composé organo-azoté n'a pu être obtenu.

La dernière possibilité envisagée est l'attaque de l'électrophile sur l'azote  $\beta$  du ligand diazote. Effectivement, l'azote terminal des ligands diazote coordonnés à un métal a un caractère nucléophile. Ce caractère est plus important dans le complexe **39** comparé au complexe **1**, la diminution de la fréquence correspondant à la liaison N–N implique une plus grande rétrodonation et donc une nucléophilie plus importante de l'azote  $\beta$ . L'état de transition **TS20** de cette étape a été calculé à  $\Delta H = -17,8$  kcal/mol ( $E_{a20} = 18,3$  kcal/mol) et le produit résultant à  $\Delta H = -47,6$  kcal/mol (Schéma II.17 bleu). Ces résultats démontrent que cette dernière possibilité est cinétiquement et thermodynamiquement l'étape la moins favorable.

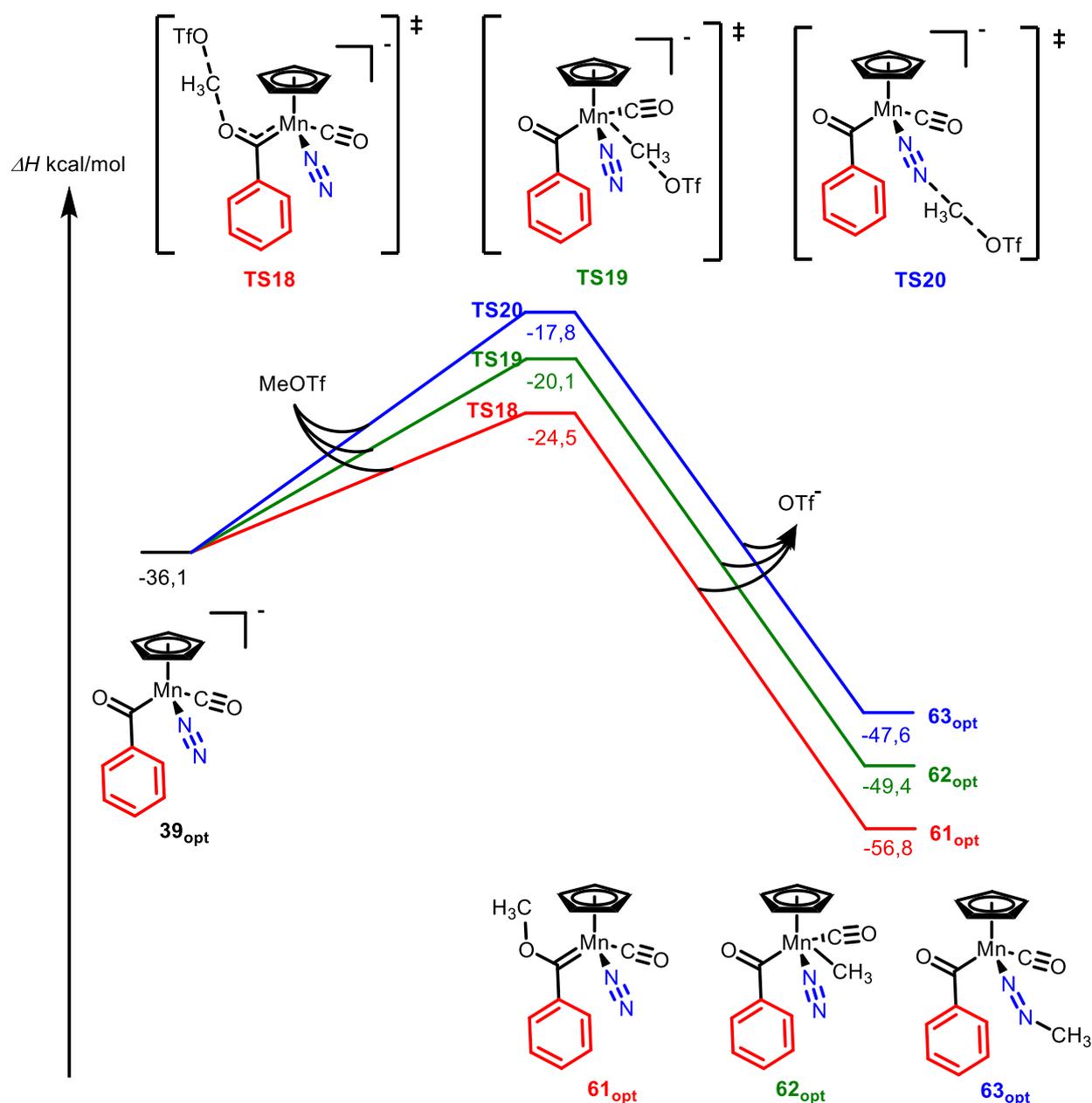


Schéma II.17 : Chemins réactionnels possibles pour l'addition d'un électrophile sur le complexe **38**. En rouge, addition sur le groupement acyle, en vert addition sur le manganèse et en bleu, addition sur le ligand diazote.

L'état de transition pour la formation d'un composé organo-azoté à partir du complexe **63** a été calculé. L'état de transition **TS21** a été trouvé à  $\Delta H = 15,1$  kcal/mol soit une barrière d'activation de 63,1 kcal/mol, correspondant au transfert du groupement phényle vers l'azote  $\alpha$  du ligand diazénure. Cet état de transition a une énergie d'activation trop élevée pour pouvoir être atteinte dans nos conditions expérimentales. Après l'étude de ces trois étapes, les deux étapes les plus favorables (scénario 1 (rouge) et 2 (vert)) n'ont pas permis de former un

complexe correspondant à la fonctionnalisation du ligand diazote et le scénario 3 (bleu) mène à un état de transition trop élevé pour être observé dans nos conditions.

La dernière possibilité a alors été reprise en considérant un état de spin triplet ( $S = 1$ ) pour le manganèse (Schéma II.18). En effet, dans le complexe **63**, le degré d'oxydation du manganèse est de +III ce qui peut faciliter un croisement intersystème. Les calculs ont été repris en prenant en compte les complexes de  $Mn^{III}$  à l'état triplet. L'état de transition **TS22** a été calculé à une énergie de  $\Delta H = -21,7$  kcal/mol ( $E_{a22} = 14,4$  kcal/mol) soit 3,9 kcal/mol de moins que **TS20**. Par ailleurs, le complexe **63** à l'état triplet a une énergie supérieure à celle du complexe **39** (Schéma II.18). Cette différence d'énergie positive, n'est pas forcément un problème étant donné que le complexe **63** n'est pas le produit de la réaction. Si un chemin réactionnel à partir de cet intermédiaire est trouvé *via* une barrière plus favorable, il est possible que la première étape soit l'attaque électrophile sur l'azote  $\beta$  à l'état triplet.

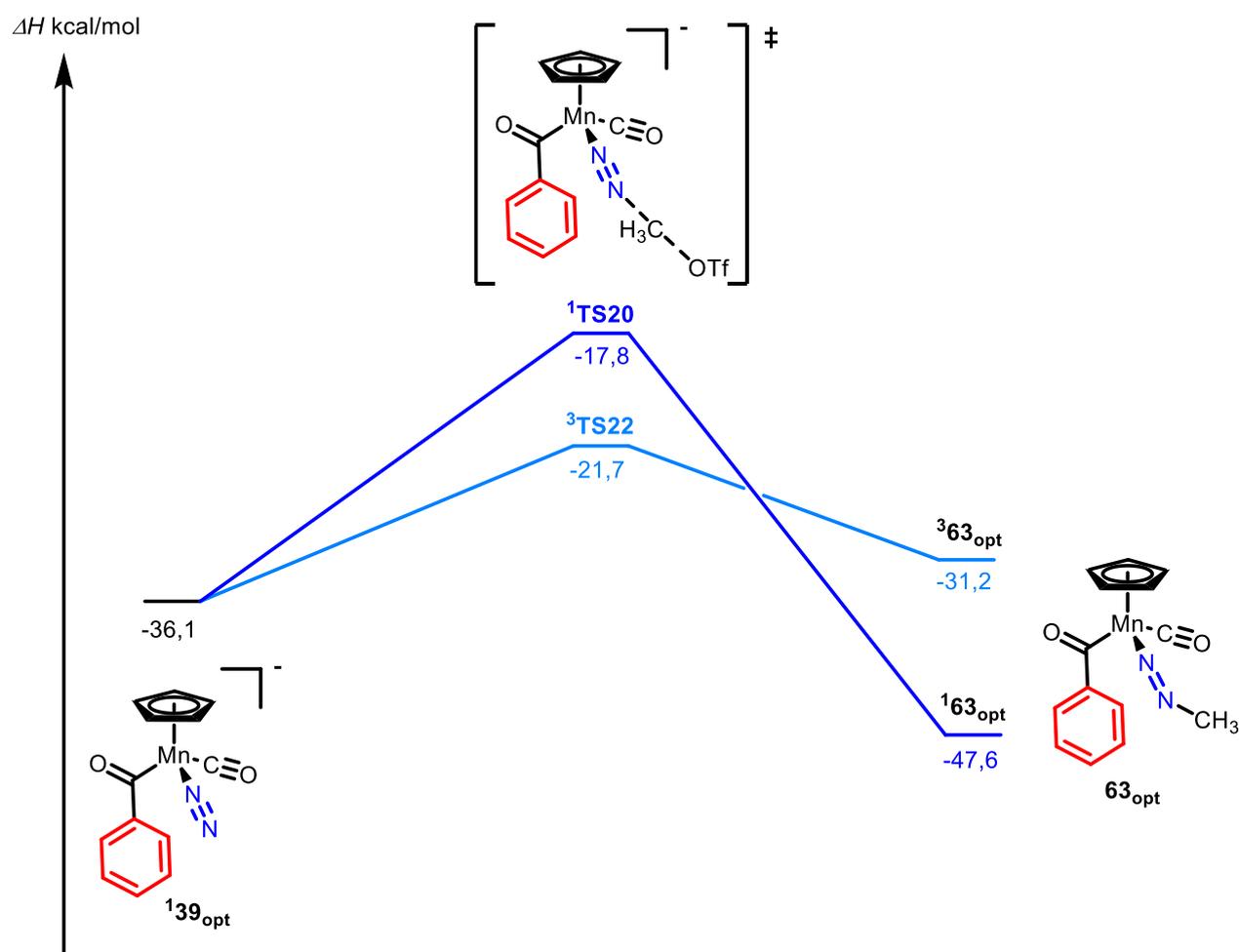


Schéma II.18 : Différence de l'attaque électrophile sur l'azote  $\beta$  en fonction de la multiplicité de spin.

Ce résultat montre l'importance de l'état de spin paramétré pour les calculs. À partir de l'intermédiaire **63**, l'état de transition **TS23**, pour former le complexe **55** a été calculé à une énergie de  $-5,6$  kcal/mol ( $E_{a23} = 23,1$  kcal/mol) (Schéma II.19). Cet état de transition correspond à un transfert d'un groupement aryle, présent sur un carbone d'un ligand carbonyle, vers l'azote  $\alpha$  d'un ligand diazénure. Le métal n'interagit pas avec le groupement phényle durant le transfert qui est réalisé d'un ligand vers un autre ligand. Malgré tout, la barrière d'activation de **TS23** reste élevée ( $E_{a23} = 25,6$  kcal/mol) pour être possible dans nos conditions expérimentales ( $-40$  °C). Le produit **55** a été calculé à une énergie de  $\Delta H = -57,0$  kcal/mol, soit le complexe le plus stable calculé dans cette partie.

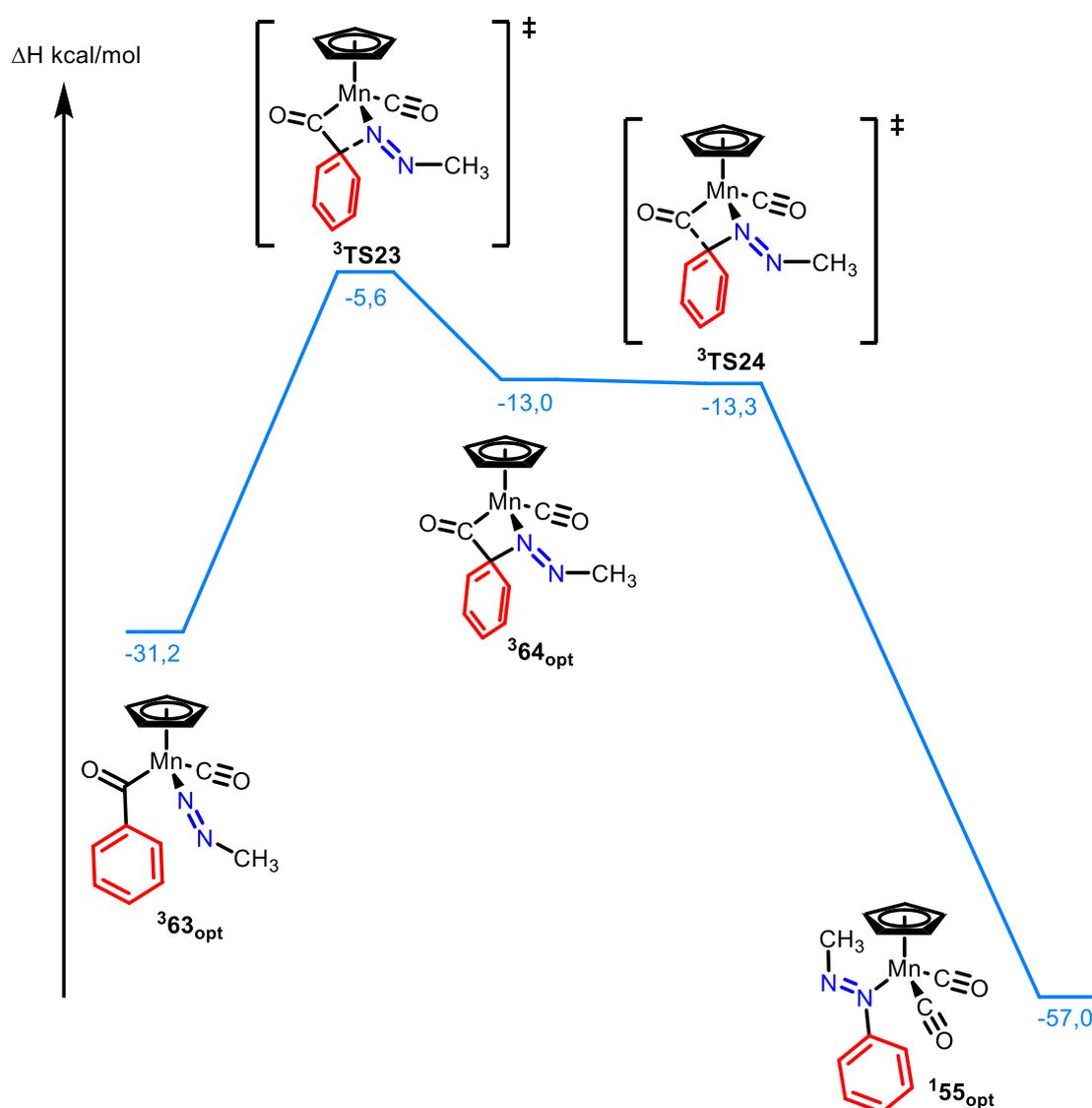


Schéma II.19 : Mécanisme proposé pour la formation du complexe **55** à partir du complexe **63**.

## II.3. Conclusion

Dans ce chapitre, différentes approches, pour fonctionnaliser le ligand diazote avec des électrophiles, ont été explorées pour tenter de reproduire la synthèse de diazène décrite par Sellmann. Aucun de ces tests n'a mis en évidence la formation de composés organo-azotés. L'addition d'un agent alkylant sur le complexe **39** a montré être dépendante du solvant utilisé. En effet, quand la réaction est effectuée dans le THF, celui-ci est activé et réagit avec le complexe **39**. L'ajout de l'agent alkylant dans l'éther diéthylique mène à l'alkylation du ligand PMDTA mais pas à la fonctionnalisation du ligand diazote.

Les calculs DFT réalisés sur l'attaque électrophile d'un cation méthyle sur le complexe **39** n'ont pas permis de trouver un chemin réactionnel qui permettrait de fonctionnaliser le ligand diazote avec des barrières acceptables. Pour l'instant, le chemin réactionnel calculé le plus favorable mène à l'alkylation du ligand acyle. Et le seul chemin réactionnel possible pour fonctionnaliser le ligand diazote possède une étape limitante ayant une barrière d'activation trop élevée pour être faisable dans nos conditions expérimentales ( $E_{a23} = 23,1$  kcal/mol).

Une différence de réactivité a été observée quand un électrophile est ajouté sur le complexe **36**. Lorsqu'un proton réagit avec ce dernier, du benzène est formé suite à une élimination réductrice. Alors que l'ajout du triflate de méthyle permet de synthétiser de l'acétophénone grâce à un mécanisme comportant une insertion migratoire puis une élimination réductrice. Il serait maintenant intéressant d'étudier la réactivité entre d'autres substrats et le complexe **36**.

La prochaine étape est d'étudier la réaction entre le complexe  $[\text{CpMn}(\text{CO})(\text{COMe})(\text{N}_2)]\text{Li}$  **42** et un agent alkylant. Il est possible que la présence du groupement méthyle ait une influence sur l'issue de la réaction. La nucléophilie du méthyllithium étant plus importante que celle du phényllithium, la réaction entre ce premier et le complexe **1** devrait pouvoir être réalisée dans l'éther diéthylique sans ajout du ligand PMDTA. Ceci permettrait de s'affranchir du THF et de la PMDTA qui réagissent tous deux avec l'agent alkylant.

## II.4. Annexes

### II.4.1. Informations générales

Toutes les réactions ont été effectuées dans de la verrerie séchée à la flamme ou au four avec une exclusion rigoureuse de l'air et de l'humidité, équipée d'une ligne de vide ou de techniques Schlenk classiques. Une boîte à gants Jacomex remplie d'azote ( $O_2 < 2$  ppm,  $H_2O < 1$  ppm) a été utilisée. Les liquides ont été transférés à l'aide de seringues en plastique, de canules en téflon avec ou sans embout filtrant, ou de microseringues Hamilton™. Les solvants utilisés ont été pré-séchés (toluène, tétrahydrofurane, éther diéthylique et *n*-pentane) par passage dans une machine de purification de solvants Puresolv MD 7, dégazés par des cycles de congélation-pompage-décongélation, séchés sur des tamis moléculaires et stockés dans la boîte à gants. Le  $C_6D_6$  et le THF- $d^8$  (achetés à Eurisotop) ont été dégazés par des cycles de congélation-pompage-décongélation, séchés sur des tamis moléculaires et conservés dans la boîte à gants.  $[Cp(CO)_2Mn(MeCN)]^5$  a été synthétisé suivant la procédure indiquée et converti dans la boîte à gants. N,N,N',N',N''-pentaméthyl-diéthylène-triamine (PMDTA),  $H_2O_2$ , 1-phénylhydrazine, formaldéhyde,  $LiAlH_4$  et HgO ont été achetés chez Sigma-Aldrich. Avant utilisation, PMDTA a été distillé sur  $CaH_2$ , MeOTf a été distillé et stocké dans la boîte à gants dans une ampoule en verre.

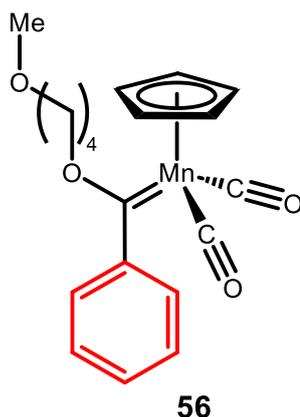
Les spectres RMN  $^1H$  et  $^{13}C$  ont été enregistrés dans du  $C_6D_6$  ou du THF- $d^8$  en utilisant des tubes RMN équipés de valves J. Young sur un spectromètre Bruker Avance III 400. Les déplacements chimiques sont exprimés en parties par million (ppm) en se basant sur le tétraméthylsilane et sont référencés par rapport aux résonances du solvant résiduel en tant qu'étalon interne ( $C_6HD_5$  :  $\delta$  rapporté = 7,16 ppm ;  $C_4HD_7O$  :  $\delta$  rapporté = 1,72, 3,58 ppm pour la RMN du  $^1H$ ). Les spectres RMN  $^{13}C$  ont été calibrés conformément à la recommandation de l'UICPA en utilisant une échelle de déplacement chimique unifiée basée sur la résonance du proton du tétraméthylsilane comme référence primaire. Les données sont rapportées comme suit : déplacement chimique, multiplicité (br = large, s = singulet, d = doublet, t = triplet, q = quartet, p = quintet, m = multiplet), constante de couplage (Hz), et intégration.

Des mesures infrarouges (IR) in situ et en temps réel ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre Mettler-Toledo ReactIR™ équipé d'une sonde en silicium SiComp immergée dans le mélange réactionnel. Les solutions analysées ont été refroidies dans la boîte à gants à l'aide d'un doigt froid rempli de billes d'acier et la température a été contrôlée à l'aide

d'un thermocouple. Les données ont été acquises et traitées avec le logiciel iCIR développé par la même société. Les spectres infrarouges de routine ont été enregistrés soit dans une boîte à gants remplie d'azote sur un spectrophotomètre Agilent Cary 630 FT-IR équipé de modules ATR ou de transmission, soit sur un spectrophotomètre PerkinElmer Frontier FT-IR avec cellule de transmission purgée à l'azote (CaF<sub>2</sub>, 0,1 mm) pour le suivi des réactions effectuées sur la ligne de Schlenk. Les données IR sont indiquées en nombres d'ondes (cm<sup>-1</sup>), (s), (m) et (w) indiquant respectivement une absorption forte, moyenne et faible.

Les analyses élémentaires ont été effectuées sur des échantillons scellés dans des capsules d'étain sous N<sub>2</sub> par le Service analytique du Laboratoire de Chimie de Coordination ; les résultats sont la moyenne de deux mesures indépendantes.

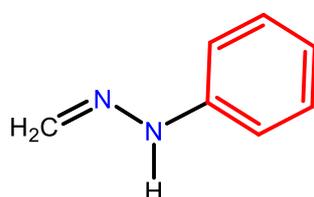
## II.4.2. Synthèse des complexes



Chemical Formula: C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>MnO<sub>4</sub>  
Molecular Weight: 368,3110

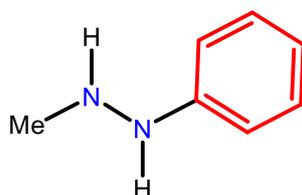
La réaction est suivie avec un ReactIR. Dans un schlenk spécifique pour accueillir le ReactIR, [CpMn(N<sub>2</sub>)(CO)<sub>2</sub>] (40 mg, 0,196 mmol, 1,0 éq.) est dissous dans 3 mL de THF puis la solution est refroidit à -40 °C. Phényllithium (20 mg, 0,238 mmol, 1,2 éq.) est dissous dans 3 mL de THF puis la solution est refroidit à -40 °C. La solution de phényllithium est ajoutée goutte à goutte sur la solution de [CpMn(N<sub>2</sub>)(CO)<sub>2</sub>] et le mélange est gardé à -40 °C. Une fois le complexe Li[CpMn(N<sub>2</sub>)(C(Ph)O)(CO)] totalement formé, MeOTf (27 µL, 39 mg, 0,238 mmol, 1,21 eq.) est ajouté. Après 10 min, la solution est séchée puis 4 mL de toluène est ajouté. La formation d'un précipité blanc est observée. La solution est filtrée puis le filtrat est séché pour obtenir **58** (42 mg, 0,114 mmol, 58 %) comme une huile orange.

**$^1\text{H}$  NMR** (400 MHz, *tol-d*<sub>8</sub>)  $\delta$  6,89 (t, 2H, *meta*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6,70 (d, 1H, *para*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6,65 (d, 2H, *ortho*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 4,23 (s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 3,98 (s, 3H, O-CH<sub>3</sub>), 3,08 (m, 4H, O-CH<sub>2</sub>), 1,42 (t, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** (100 MHz, *tol-d*<sub>8</sub>)  $\delta$  155,9 (*ipso*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 126,9 (*meta*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 126,4 (*para*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 122,4 (*ortho*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 87,1 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 76,2 (O-CH<sub>2</sub>), 62,5 (O-CH<sub>3</sub>), 26,4 (O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O). **IR** (THF)  $\nu/\text{cm}^{-1}$  = 1954, 1892. **HR-MS**  $m/z$  368,0845 (C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>MnO<sub>4</sub><sup>+</sup>) ; 312,0922 (C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>MnO<sub>2</sub><sup>+</sup>) ; 265,0065 (C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>MnO<sub>2</sub><sup>+</sup>). **Analyse Élémentaire** calculé pour C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>MnO<sub>4</sub>, C 61,96 ; H 5,75 ; Trouvé C 68,67 ; H 5,22.



Chemical Formula: C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>  
Molecular Weight: 120,1550

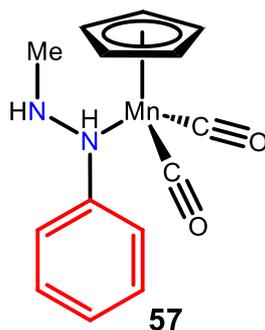
1-Phénylhydrazine (16,0 g, 0,148 mol, 1,3 eq) est ajouté dans une solution aqueuse de 50 mL contenant 3,0 g de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Formaldéhyde (3,44 g, 0,115 mol, 1,0 eq) est dissous dans 5 mL d'H<sub>2</sub>O puis est ajouté dans la solution aqueuse précédente. Le mélange est chauffé à 60 °C pendant 2 h. La solution est ensuite refroidie jusqu'à température ambiante puis la solution est lavée trois fois avec 20 mL d'éther diéthylique. Les phases organiques sont séchées avec du Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> puis filtrée. Le solvant est ensuite séché sous vide pour obtenir le formaldéhyde hydrazone (15,97 g, 0,133 mol, 90 %) comme une huile incolore.



Chemical Formula: C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>  
Molecular Weight: 122,1710

Formaldéhyde hydrazone (15,97 g, 0,133 mol, 1 eq) est solubilisé dans 130 mL d'éther diéthylique. LiAlH<sub>4</sub> (5,33 g, 0,140 mol, 1,05 eq) est ajouté dans 70 mL d'éther diéthylique. La première solution est ensuite ajoutée goutte à goutte dans la suspension précédente. Le mélange est alors chauffé à reflux pendant 1 h. 20 mL d'une solution saturée de KOH est ajoutée sur le

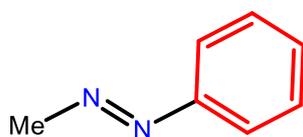
mélange précédant revenu à température ambiante. La solution est lavée trois fois avec 50 mL d'éther diéthylique puis les phases organiques sont réunies puis séchée avec Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Après filtration l'éther diéthylique est séché sous vide pour obtenir la 1-méthyle-2-phénylhydrazine comme une huile jaune. Cette huile est ensuite distillée sous vide pour obtenir la 1-méthyle-2-phénylhydrazine (12,0 g, 0,098 mol, 74 %) comme une huile incolore.



Chemical Formula: C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>MnN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>  
Molecular Weight: 298,2240

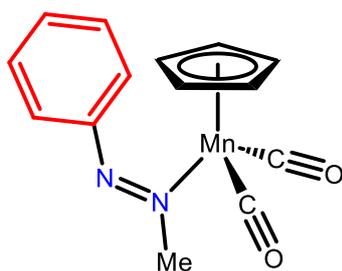
1-méthyle-2-phénylhydrazine (675 mg, 0,650 mL, 5,53 mmol, 4 éq) est ajoutée dans une solution de [Cp(CO)<sub>2</sub>Mn(MeCN)] (300 mg, 1,38 mmol, 1 éq) dissous dans 30 mL de THF. Cette solution est ensuite chauffée à 70 °C pendant 12 h. La solution est filtrée sur frittée sous atmosphère de N<sub>2</sub> puis 30 mL d'heptane dégazé par du N<sub>2</sub> est ajouté sur le filtrat. La solution est ensuite concentrée jusqu'à la formation d'un précipité. Après 24 h au congélateur (-21 °C), une poudre cristalline orange est obtenue. Le surnageant est ôté puis le solide obtenu est lavé avec 2 mL de pentane pour obtenir [CpMn(N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>MePh)(CO)<sub>2</sub>] **57** (240 mg, 0,80 mmol, 56 %) sous forme d'une poudre cristalline orange.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ 7,18 (t, 2H, *ortho*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 6,86 (d, 2H, *meta*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 6,77 (t, 1H, *para*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 4,42 (s, 1H, N-H); 4,10 (s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>); 2,89 (s, 1H, N-H); 2,24 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>).  
<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (100 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ 129,1 (s, *ortho*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 118,9 (s, *para*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 113,0 (s, *meta*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 82,2 (s, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>); 38,5 (s, CH<sub>3</sub>). IR (THF) v/cm<sup>-1</sup> = 1914, 1839.



Chemical Formula: C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>  
Molecular Weight: 120,1550

1-méthyle-2-phénylhydrazine (2 g, 1,92 mL, 0,016 mol, 1 éq) est dissous dans 33 mL de d'éther diéthylique. L'oxyde de mercure (3,47 g, 0,016 mol, 1 éq) et Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (4,4 g) sont ajoutés dans la solution précédente. Le mélange est agité pendant 16 h. La solution obtenue est filtrée puis le mercure formé pendant la réaction est séparé du filtrat. La solution est séchée sous vide pour retirer l'éther diéthylique puis l'huile jaune obtenue est distillée sous vide. Cette distillation permet d'obtenir le 1-méthyle-2-phényldiazène (1,18 g, 1,2 mL, 9,8 mmol, 60 %) comme une huile jaune.

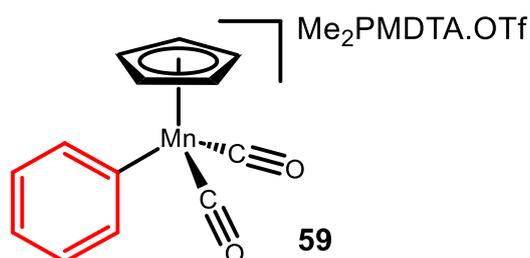


**58**

Chemical Formula: C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>MnN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>  
Molecular Weight: 296,2080

[CpMn(CO)<sub>3</sub>] (676 mg, 3,33 mmol, 1 éq) est dissous dans un réacteur photochimique dans 100 mL de THF. La solution est refroidie à -40 °C puis une lampe à mercure est allumée. La solution devient bleu foncé puis la réaction est suivie par IR pour observer la disparition du complexe [CpMn(CO)<sub>3</sub>] et la formation du complexe [CpMn(CO)<sub>2</sub>(THF)]. Une fois la conversion optimale obtenue, la lampe est éteinte puis le 1-méthyle-2-phényldiazène (400 mg, 3,33 mmol, 1 éq) est ajouté sur la solution bleu. La solution est alors réchauffé jusqu'à -20 °C puis le mélange est agité pendant 2 h. La solution est ensuite filtrée sur Schlenck filtrant puis 50 mL d'heptane dégazé est ajouté. La solution est concentré jusqu'à l'apparition d'un précipité puis laissé 1 jour dans un congélateur à -21 °C. La poudre cristalline obtenue est alors filtrée, lavée avec du pentane puis séchée pour obtenir [CpMn(CO)<sub>2</sub>(MeN=NPh)] **58** (110 mg, 0,56 mmol, 29 %). Pour obtenir des cristaux le solide a été solubilisé dans de l'éther diéthylique puis la solution a été concentrée jusqu'à la saturation du complexe **58**. Du pentane a alors été ajouté sur la solution d'éther diéthylique pour former deux phases différentes. La solution a été placée dans un congélateur à -40 °C pendant 2 jours permettant de former des cristaux oranges de qualités suffisantes pour être analysés par DRX.

IR (THF) v/cm<sup>-1</sup> = 1936, 1874.



Chemical Formula:  $C_{26}H_{39}F_3MnN_3O_5$   
 Molecular Weight: 585,5467

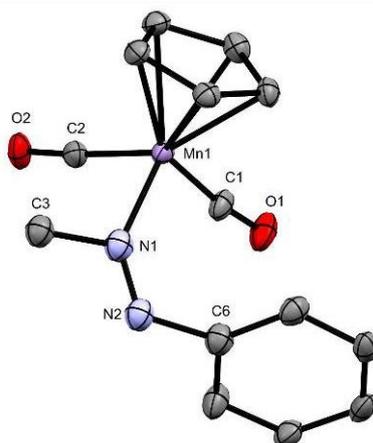
$[CpMn(CO)_2(N_2)]$  (30 mg, 0,147 mmol, 1 éq) est dissous dans 3 mL d'éther diéthylique. PhLi (12,3 mg, 0,147 mmol, 1éq) et PMDTA (30  $\mu$ L, 0,147 mmol, 1 éq) sont dissous dans 3 mL d'éther diéthylique. Les deux solutions sont refroidis à  $-40$  °C puis la solution de manganèse est introduite dans un Schlenck pouvant recevoir le spectrophotomètre IR. Toute la réaction est suivie par IR en temps réel. Une fois acquisition lancé, la solution du lithié est ajoutée sur la première solution. Une fois le complexe **36**•PMDTA complètement formé, MeOTf (48  $\mu$ L, 0,294 mmol, 1 éq) est ajouté sur la solution à  $-40$  °C. La solution est alors lentement réchauffé jusqu'à température ambiante. La solution est séchée sous vide puis le solide est lavé avec 5 mL de THF. Un précipité blanc n'est pas soluble dans le THF et une solution rouge est formée. Le mélange est filtré puis la solution est concentrée jusqu'à saturation puis du pentane est ajouté et la solution est refroidie dans un congélateur à  $-40$  °C. Après 1 jour dans le congélateur, des cristaux se sont déposés dans le pilulier, la solution a été retirée puis les cristaux ont été lavés avec du pentane puis séchés pour former le complexe **59** (60 mg, 0,103 mmol, 70 %) comme des cristaux rouges.

**IR** (THF)  $\nu/cm^{-1} = 1864, 1781$ .

### II.4.3. Cristallographie

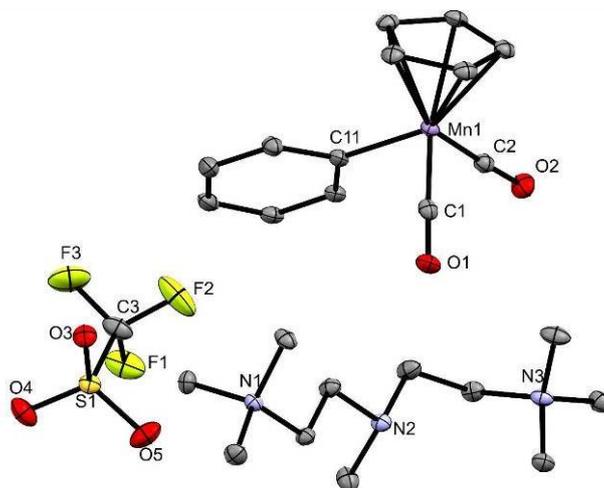
Les données pour les composés **58** et **59** ont été collectées à basse température (100 K) sur un diffractomètre Bruker Kappa Apex II utilisant une micro-source de rayonnement Mo-K $\alpha$  ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) et équipé d'un dispositif de refroidissement Oxford Cryosystems, ou sur un diffractomètre XtaLAB Synergy utilisant une micro-source de rayonnement Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$ ). Les structures ont été résolues par des méthodes directes et affinées au moyen de procédures des moindres carrés en utilisant le programme SHELXS97<sup>6</sup> inclus dans le progiciel WinGX version 1.637<sup>7</sup> ou à l'aide du progiciel Crystal.<sup>8</sup> Les facteurs de diffusion atomique ont été tirés des tables internationales de cristallographie à rayons X. Les atomes d'hydrogène ont été placés géométriquement et affinés à l'aide d'un modèle adapté. Tous les atomes autres que les atomes d'hydrogène ont été affinés de manière anisotrope. Les tracés ellipsoïdes dans les figures de la section cristallographie ont été générés à l'aide du logiciel Mercury (<https://www.ccdc.cam.ac.uk/solutions/software/mercury/>).

[CpMn(CO)<sub>2</sub>(MeNNPh)] **58** :



<b>Crystal Data</b>	
<u>C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>MnN<sub>2</sub>O<sub>2</sub></u>	
$M_r = 296.20$	$D_x = 1.496 \text{ Mg m}^{-3}$
Monoclinic, $P2_1/n$	
Hall symbol: -P 2yn	Cu $K\alpha$ radiation, $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$
$a = 10.0638 (4) \text{ \AA}$	Cell parameters from 6736 reflections
$b = 12.9069 (5) \text{ \AA}$	$\theta = 5.5\text{--}78.8^\circ$
$c = 10.1429 (3) \text{ \AA}$	$\mu = 8.16 \text{ mm}^{-1}$
$\beta = 93.258 (3)^\circ$	$T = 100 \text{ K}$
$V = 1315.36 (8) \text{ \AA}^3$	Platelet, orange
$Z = 4$	$0.12 \times 0.07 \times 0.02 \text{ mm}$
$F(000) = 608$	
<b>Data Collection</b>	
XtaLAB Synergy, Dualflex, HyPix	2286 independent reflections
Radiation source: micro-focus sealed X-ray tube, PhotonJet (Cu) X-ray Source	2056 reflections with $I > 2\sigma(I)$
Mirror monochromator	$R_{\text{int}} = 0.043$
Detector resolution: $10.0000 \text{ pixels mm}^{-1}$	$\theta_{\text{max}} = 66.6^\circ$ , $\theta_{\text{min}} = 5.6^\circ$
	$h = -10 \quad 11$
Absorption correction: multi-scan CrysAlis PRO 1.171.41.120a (Rigaku Oxford Diffraction, 2021). Empirical absorption correction using spherical harmonics, implemented in SCALE3 ABSPACK scaling algorithm.	$k = -15 \quad 15$
$T_{\text{min}} = 0.582$ , $T_{\text{max}} = 1.000$	$l = -12 \quad 11$
10712 measured reflections	
<b>Refinement</b>	
Refinement on $F^2$	
Least-squares matrix: full	Hydrogen site location: inferred from neighbouring sites
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.053$	H-atom parameters constrained
$wR(F^2) = 0.145$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0803P)^2 + 2.1508P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 1.09$	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} \leq 0.001$
2286 reflections	$\Delta\rho_{\text{max}} = 1.45 \text{ e \AA}^{-3}$
155 parameters	$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.49 \text{ e \AA}^{-3}$
0 restraints	Extinction correction: none

[CpMn(CO)<sub>2</sub>][Me<sub>2</sub>PMDTA]OTf **59** :



Crystal Data	
$C_{13}H_{10}MnO_2 \cdot C_{11}H_{29}N_3 \cdot CF_3O_3S$	
$M_r = 605.59$	
Triclinic, $P\bar{1}$	$D_x = 1.424 \text{ Mg m}^{-3}$
Hall symbol: $-P 1$	
$a = 10.4667 (2) \text{ \AA}$	Cu $K\alpha$ radiation, $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$
$b = 12.1608 (2) \text{ \AA}$	Cell parameters from 22756 reflections
$c = 13.3069 (2) \text{ \AA}$	$\theta = 3.9\text{--}76.0^\circ$
$\alpha = 114.437 (1)^\circ$	$\mu = 5.01 \text{ mm}^{-1}$
$\beta = 104.642 (1)^\circ$	$T = 100 \text{ K}$
$\gamma = 100.337 (1)^\circ$	Parallelepiped, yellow
$V = 1412.26 (5) \text{ \AA}^3$	$0.18 \times 0.08 \times 0.03 \text{ mm}$
Data Collection	
XtaLAB Synergy, Dualflex, HyPix	5763 independent reflections
Radiation source: micro-focus sealed X-ray tube, PhotonJet (Cu) X-ray Source	5385 reflections with $I > 2.0\sigma(I)$
Mirror monochromator	$R_{\text{int}} = 0.048$
Detector resolution: 10.0000 pixels $\text{mm}^{-1}$	$\theta_{\text{max}} = 77.7^\circ$ , $\theta_{\text{min}} = 3.9^\circ$
	$h = -13 \quad 8$
Absorption correction: multi-scan CrysAlisPro (Rigaku Oxford Diffraction, 2017)	$k = -15 \quad 15$
$T_{\text{min}} = 0.54$ , $T_{\text{max}} = 0.86$	$l = -16 \quad 16$
39529 measured reflections	
Refinement	
Refinement on $F^2$	
Least-squares matrix: full	Hydrogen site location: difference Fourier map
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.036$	H-atom parameters not refined
$wR(F^2) = 0.094$	Method = Modified Sheldrick $w = 1/[\sigma^2(F^2) + (0.05P)^2 + 1.31P]$ , where $P = (\max(F_o^2, 0) + 2F_c^2)/3$
$S = 0.99$	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.001$
5762 reflections	$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.72 \text{ e \AA}^{-3}$
343 parameters	$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.44 \text{ e \AA}^{-3}$
0 restraints	Extinction correction: None

#### II.4.4. Calculs DFT :

Les calculs ont été effectués à l'aide du progiciel Gaussian09 au niveau DFT au moyen de la fonctionnelle de densité hybride B3PW91. Des ensembles de base double-zeta 6-31G(d,p) polarisés pour tous les électrons ont été utilisés pour les atomes C, N, O et H, tandis qu'un ensemble de base triple-zeta 6-311G augmenté d'une fonction de polarisation et de diffusion a été utilisé pour l'atome Li. Pour l'atome de Mn, les pseudopotentiels de Stuttgart-Dresden ont été utilisés en combinaison avec leurs ensembles de base associés augmentés par un ensemble de fonctions de polarisation (exposants de polarisation de l'orbitale f de 2,195). La nature des points stationnaires optimisés a été vérifiée au moyen de calculs analytiques de fréquence à 298,15 K et 1 atm. Les optimisations de la géométrie ont été réalisées sans aucune contrainte géométrique et des calculs IRC ont été effectués afin de confirmer la connectivité entre le(s) réactif(s), l'état de transition et le(s) produit(s). Les profils calculés ont été simulés en incluant l'effet du solvant à l'aide du modèle continu SMD. Comme expérimentalement, le tétrahydrofurane a été utilisé comme solvant. Les données énergétiques sont rapportées en phase gazeuse. La densité électronique et la distribution des charges partielles ont été examinées en termes d'unités de liaison de paires d'électrons localisées à l'aide du programme NBO.

## II.5. Bibliographie

- (1) Sellmann, D.; Weiss, W. The First Reaction of the N<sub>2</sub> Ligand with Bases; Reduction of Coordinated Dinitrogen by Nucleophilic Attack. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16* (12), 880–881. <https://doi.org/10.1002/anie.197708801>.
- (2) Sellmann, D.; Weiss, W. Consecutive Nucleophilic and Electrophilic Attack on N<sub>2</sub> Ligands: Synthesis of Azo Compounds from Molecular Nitrogen. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17* (4), 269–270. <https://doi.org/10.1002/anie.197802691>.
- (3) Sellmann, D.; Klostermann, P. Darstellung Und Reaktivität Der Cyclopentadienyl-Dicarbonyl-Methyl-Mangan-Komplexe [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mn(CO)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)]-Und [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mn(CO)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] / Syntheses and Reactions of the Cyclopentadienyl-Dicarbonyl Methyl Manganese Complexes [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mn(CO)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)]-and [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mn(CO)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. *Z. Für Naturforschung B* **1983**, *38* (11), 1497–1500. <https://doi.org/10.1515/znb-1983-1129>.
- (4) Bock, H.; Berkner, B. Thermal and Heterogeneously Catalyzed N<sub>2</sub> Elimination of Azo-Compounds R–N=N–R (R = CH<sub>3</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). *Z. Für Naturforschung B* **1992**, *47* (11), 1551–1560. <https://doi.org/10.1515/znb-1992-1108>.
- (5) Kulai, I.; Karpus, A.; Soroka, L.; Valyaev, D. A.; Bourdon, V.; Manoury, E.; Poli, R.; Destarac, M.; Mazières, S. Manganese Phosphinocarbodithioate for RAFT Polymerisation with Sunlight-Induced Chain End Post-Treatment. *Polym. Chem.* **2018**, *10* (2), 267–277. <https://doi.org/10.1039/C8PY01279B>.
- (6) Sheldrick, R. K. SHELX-97.
- (7) Farrugia, L. J. WinGX Suite for Small-Molecule Single-Crystal Crystallography. *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32* (4), 837–838. <https://doi.org/10.1107/S0021889899006020>.
- (8) Betteridge, P. W.; Carruthers, J. R.; Cooper, R. I.; Prout, K.; Watkin, D. J. CRYSTALS Version 12: Software for Guided Crystal Structure Analysis. *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, *36* (6), 1487–1487. <https://doi.org/10.1107/S0021889803021800>.





*Chapitre III*  
Activation du diazote par des complexes  
hétérobimétalliques



## III.1. Introduction

Les complexes monométalliques avec un ligand diazote ont l'avantage d'avoir ce dernier disponible. Ceci est dû à un faible encombrement stérique autour de ce ligand. En contrepartie, dans ce mode de coordination le ligand diazote est peu activé. Ces complexes sont connus pour fonctionnaliser le diazote par réaction avec des électrophiles (alkyle<sup>1</sup>, acyle<sup>2</sup>, proton<sup>3</sup>, silane<sup>4</sup>, borane<sup>5</sup>).

Pour permettre une plus grande activation du diazote, les chimistes ont synthétisé des complexes de diazote bimétalliques. Ces composés peuvent avoir différents modes de coordination. Le plus fréquent est le mode terminal bimétallique. Dans ce mode de coordination, le ligand diazote est pontant entre deux métaux et chaque azote est coordonné à un métal ( $\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1$ ). La réduction de ce ligand dépend des métaux utilisés et du degré d'oxydation de ces derniers. Le diazote peut être  $\text{N}_2^0$ ,  $\text{N}_2^{-2}$  ou  $\text{N}_2^{-4}$  (Schéma III.1a), ce point sera développé dans la suite de ce chapitre.<sup>6,7</sup> Un autre mode de coordination est le mode latéral bimétallique. Dans ce cas, le ligand diazote est pontant entre les deux métaux et chaque azote est coordonné à chaque métal ( $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ ). Comme dans le cas précédent l'état d'oxydation du ligand diazote peut être de  $\text{N}_2^0$ ,  $\text{N}_2^{-2}$ ,  $\text{N}_2^{-3}$  ou  $\text{N}_2^{-4}$  (Schéma III.1b).<sup>8,9</sup> Un autre mode de coordination est le mode terminal-latéral bimétallique. Cette fois-ci, un azote est coordonné à un métal et l'autre est coordonné aux deux métaux ( $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^1$ ). L'état d'oxydation du ligand diazote est de  $-IV$  (Schéma III.1c).<sup>10</sup> Un dernier mode de coordination peut être discuté ici. Le mode terminal-terminal bimétallique, seulement un atome d'azote est coordonné aux deux métaux alors que l'autre atome d'azote n'est coordonné à aucun métal ( $\mu\text{-}\eta^2$ ) (Schéma III.1d).<sup>11</sup> Aucun complexe de ce type n'a été synthétisé mais ce mode de coordination a été proposé comme intermédiaire dans le mécanisme de la nitrogenase. Des débats sont en cours autour de son existence.<sup>12,13</sup>

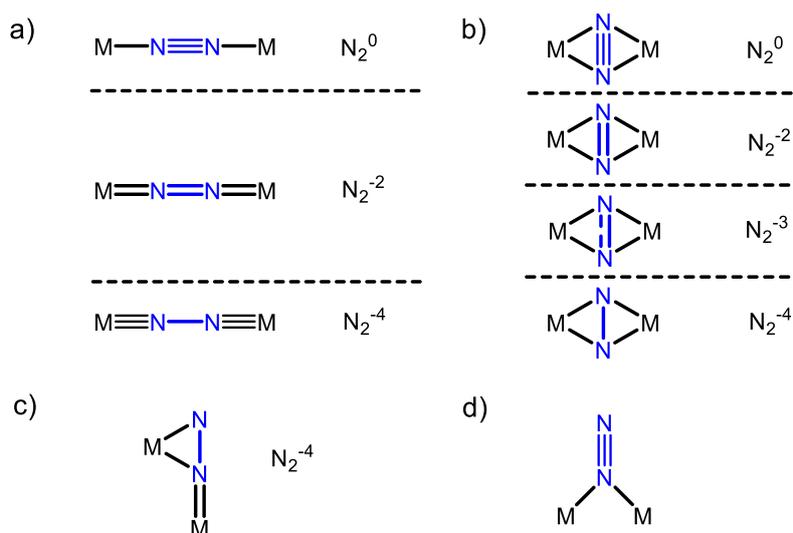


Schéma III.3 : Modes de coordination du ligand diazote sur des complexes bimétalliques.

Dans ce chapitre, nous allons nous concentrer sur les complexes bimétalliques terminaux. Ce type de complexes est connu pour la réduction du diazote en ammoniac. L'exemple le plus représentatif a été publié par le groupe de Nishibayashi en 2011.<sup>14</sup> Dans ce système un complexe bimétallique de molybdène, à l'état d'oxydation 0, avec un ligand diazote pontant **65**, permet la réduction catalytique du diazote en ammoniac (Schéma III.2a). Néanmoins, il semblerait, d'après les derniers travaux que ce soit un ligand diazote en mode de coordination terminal qui est réduit pour former l'ammoniac.<sup>15</sup>

Les complexes bimétalliques de diazote en mode terminal ont, également, montré être efficaces pour la rupture de la liaison N–N et la formation de nitrures. Le premier exemple de cette réactivité a été publié par le groupe de Cummins en 1995.<sup>16</sup> Le ligand diazote est scindé par un complexe de Mo(III). L'intermédiaire clé, dans cette réaction, est le complexe bimétallique Mo–N–N–Mo **66** (Schéma III.2b).<sup>17</sup> Depuis différents groupes de recherche ont montré d'autres systèmes permettant cette réactivité.<sup>18–20</sup>

Seulement 3 exemples, sur la formation de liaisons C–N à partir de ce type de complexes ont été publiés. Dans tous les cas, les métaux utilisés sont des métaux de la gauche (groupe 4 ou 5) et le ligand diazote est très activé ( $N_2^{4-}$ ).<sup>21–23</sup>

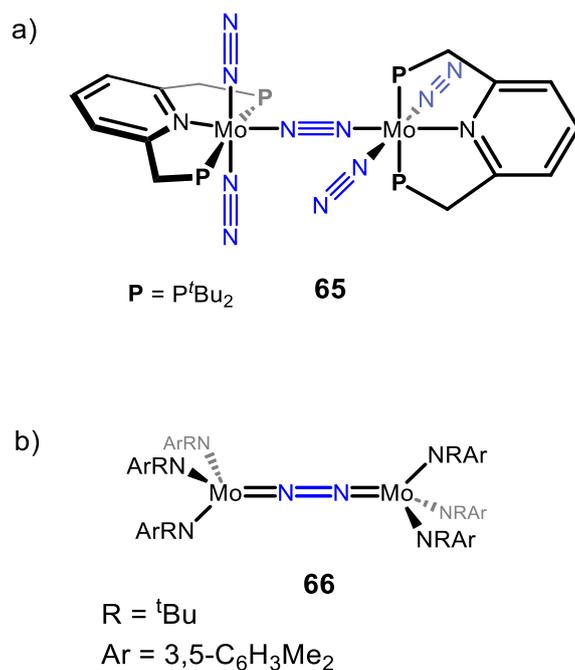


Schéma III.4 : a) Catalyseur pour la réduction du diazote en ammoniac, b) Intermédiaire clé pour la formation de nitrures à partir de diazote.

Pour l'instant, seul les complexes homobimétalliques de diazote ont été discutés, en effet ces complexes ont été beaucoup plus décrits que les complexes hétérobimétalliques du diazote en mode de coordination terminal. Malgré tout, quelques composés de ce type ont été synthétisés mais aucun n'a abouti à la fonctionnalisation du diazote. Au vue du peu d'études menées dans ce sens, nous voulons synthétiser de nouveaux complexes de diazote hétérobimétalliques, puis tirer parti de l'importante activation du diazote dans ces complexes pour pouvoir ensuite le fonctionnaliser.

Pour la synthèse de complexes de type  $M-N-N-M'$ , différentes voies de synthèse sont envisageables. Nous allons, maintenant, réaliser une étude bibliographique des voies de synthèse des complexes hétérobimétalliques avec un ligand diazote pontant et un métal du groupe 6. La synthèse des complexes de diazote du groupe 6 est connue dans notre équipe<sup>5,24-27</sup> et pourra nous servir de brique de départ pour la synthèse des complexes hétérobimétalliques.

### III.1.1. Addition 1,3 sur des complexes de diazote terminal

### III.1.1.1. Addition de métalloïde du groupe 14

La synthèse de complexes hétérobimétalliques avec un ligand diazote pontant par une addition 1,3 a été principalement étudiée, entre les années 80 et les années 2000, par le groupe d'Hidai. Leurs premières synthèses ont été réalisées avec des métalloïdes du groupe 14 et principalement le silicium. En 1983, la synthèse du complexe *cis*-[W(Me<sub>3</sub>SiN<sub>2</sub>)(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>4</sub>] **68** est réalisée en traitant [W(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>4</sub>(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] **67** avec de l'iodure de triméthylsilyle dans le benzène à 50 °C (Schéma III.3).<sup>4,28</sup> La liaison N–N dans ce complexe a une longueur de 1,24 Å ce qui est très proche d'une liaison double (1,25 Å). Dans la structure RX du complexe **68** la liaison Si–N a une longueur de 1,68 Å, ce qui est court et se rapproche de la liaison Si–N dans l'anion (SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>. D'après l'auteur, cette distance serait due à l'interaction entre le doublet non liant de l'azote et l'orbitale 3d vide du silicium (soit une interaction d<sub>π</sub>-p<sub>π</sub>). Les orbitales d du silicium n'étant pas accessible, une interaction entre le doublet non-liant de l'azote et l'orbitale σ\* d'une liaison Si–C semble être une explication plus plausible (une liaison Si–C est plus longue que les deux autres). L'angle N–N–Si est coudé (151,6°), cet angle vient d'une interaction entre une orbitale hybridée sp du silicium et l'orbitale π\* du diazote. D'autres complexes de diazote ont été testés, [W(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(dppe)<sub>2</sub>] et [W(N<sub>2</sub>)(NCPr)(dppe)<sub>2</sub>], et montrent la même réactivité avec l'iodure de triméthylsilyl que [W(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>4</sub>(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]. Par ailleurs, la réaction de l'équivalent de molybdène [Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(dppe)<sub>2</sub>] avec l'iodure de triméthylsilyl donne plusieurs produits non isolables et ne contenant pas d'atomes d'azotes.<sup>28</sup>

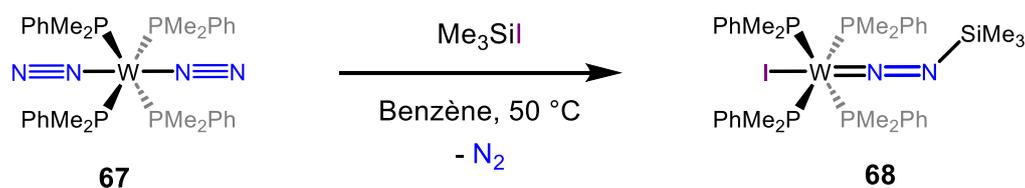


Schéma III.5 : Synthèse du complexe **68**.

Si le chlorure de triméthylsilyl est employé à la place de l'iodure de triméthylsilyl, la réaction est possible uniquement si un excès d'iodure de sodium (NaI) est ajouté pour donner le complexe **68**. Même en ajoutant un excès d'halogénure de triméthylsilyl, aucune double silylation de l'azote terminal n'est observée. En 1990, l'équipe d'Hidai a montré qu'en mélangeant le complexe **67** et le 1,2-bis(chlorodiméthylsilyl)éthane en présence d'un excès de

NaI, le complexe **69** disilylé est obtenu (Schéma III.4a).<sup>29</sup> La distance N–N est de 1,36 Å, ce qui représente un ordre de liaison de 1,5.<sup>30</sup> En absence de NaI la réaction n'a pas lieu, ce qui suggère que le composé 1,2-bis(iododimethylsilyl)ethane est formé de façon intermédiaire, comme proposé par les auteurs. L'addition 1,3 d'un halosilane sur un complexe de diazote au molybdène n'ayant pas fonctionné, un test a été réalisé avec un métallasilane. Hidai *et al.* ont montré que la réaction entre  $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})_2]$  **70** et le complexe  $[(\text{SiMePh}_2)\text{Co}(\text{CO})_4]$  donnait le complexe **71** (Schéma III.4b).<sup>31</sup>

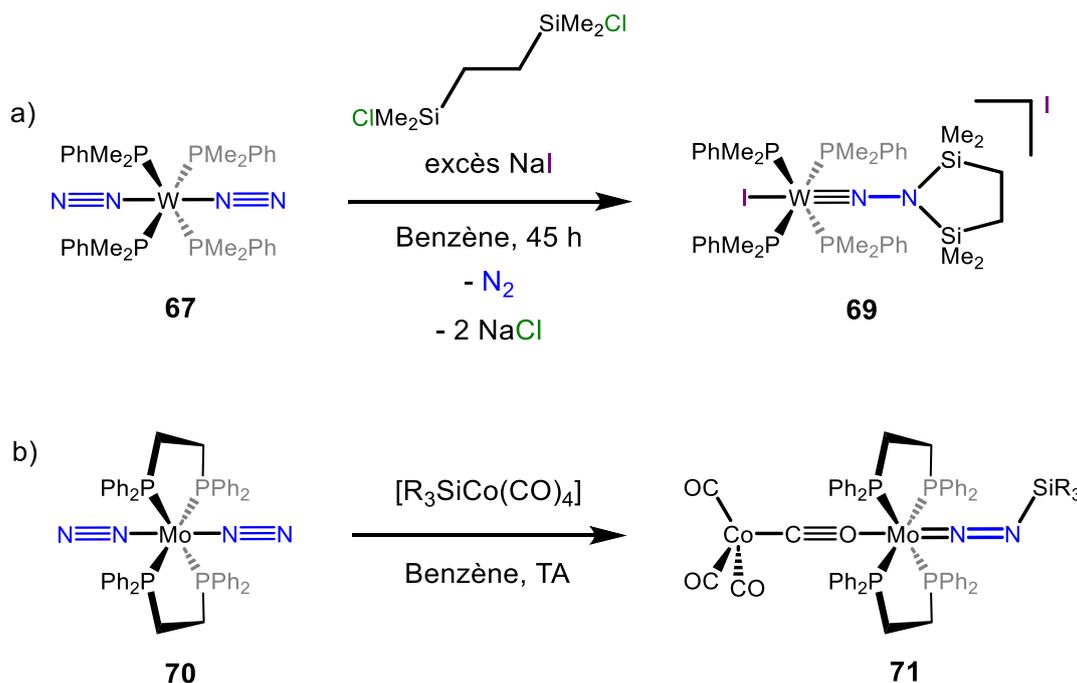


Schéma III.6 : Synthèse des complexes **69** et **71**.

Le groupe d'Hidai a également étudié la réactivité des complexes de diazote terminaux de tungstène avec des halogermanes. Pour cela ils ont traité le complexe **67** avec  $\text{R}_3\text{GeCl}$  en présence de NaI. Cette réaction conduit au complexe  $[\text{W}(\text{PMe}_2\text{Ph})_4\text{N}_2\text{GeR}_3]$  **72** (Schéma III.5). La présence de NaI est essentielle à la réussite de cette réaction. Une structure RX pour  $\text{R} = \text{Ph}$  a été obtenue et montre une liaison N–N de 1,25 Å, ce qui correspond à une liaison double, et une liaison W–N de 1,81 Å.<sup>32</sup>

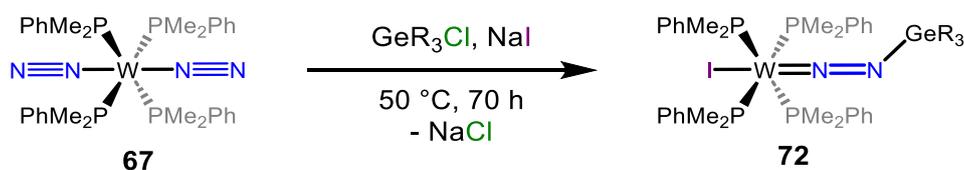


Schéma III.7 : Synthèse du complexe **72**.

### III.1.1.2. Addition de métaux du groupe 13

Hidai et son équipe ont testé le même type de réaction sur des composés du groupe 13. Une addition 1,3 est observée lors du mélange du complexe **67** et de trichlorure d'aluminium ( $\text{AlCl}_3$ ) pour donner un complexe de type  $[\text{WCl}(\text{PMe}_2\text{Ph})_4(\text{NNAI}(\text{Cl})_2)]$ . Celui-ci dimérise par formation d'une paire de Lewis impliquant deux interactions acide-base de Lewis pour former le dimère  $[\text{WCl}(\text{PMe}_2\text{Ph})_4(\mu_3\text{-N}_2)(\text{AlCl}_2)]_2$ .<sup>33</sup> Dans cet exemple, l'addition 1,3 peut s'effectuer avec des électrophiles chlorés. L'ajout de pyridine permet de substituer deux ligands phosphines pour donner le complexe  $[\text{WCl}(\text{py})(\text{PMe}_2\text{Ph})_3(\mu_3\text{-N}_2)(\text{AlCl}_2)]_2$  dont la structure a pu être déterminée par diffraction des rayons X. Celle-ci montre une liaison N–N longue de 1,46 Å, ce qui implique un ordre de liaison de 1, bien que l'agitation thermique de l'azote  $\alpha$  rende la discussion de ces distances trop ambiguë. Cependant, toutes les distances Al–N sont identiques ce qui implique que le dimère peut être décrit comme une combinaison de deux structures de résonances.

Suite à ces résultats le groupe d'Hidai a réalisé des réactions comparables avec le trichlorure de gallium ( $\text{GaCl}_3$ ). La réaction entre le complexe **67** et  $\text{GaCl}_3$  donne le dimère  $[\text{WCl}(\text{PMe}_2\text{Ph})_4(\mu_3\text{-N}_2)(\text{GaCl}_2)]_2$  **73** (Schéma III.6).<sup>34</sup> Une structure RX plus précise que précédemment a pu être obtenue. La liaison N–N trouvée est longue de 1,31 Å, ce qui correspond à un ordre de liaison de 1,5. L'interaction acide-base de Lewis entre un métal et un azote a pour conséquence un allongement de la liaison N–N.

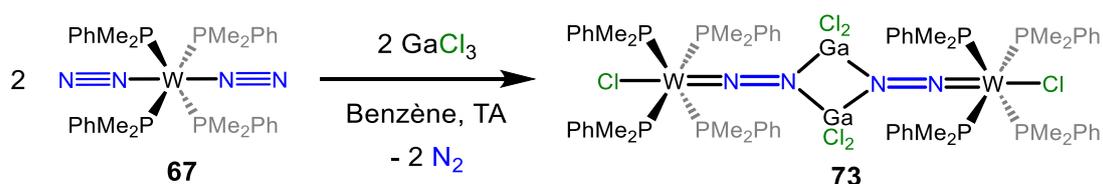


Schéma III.8 : Synthèse du complexe **73**.

### III.1.1.3. Addition de métaux des groupes 4 et 5

L'équipe d'Hidai s'est ensuite intéressée à la préparation de complexes hétérobimétalliques avec un ligand diazote pontant entre différents métaux du bloc d. En utilisant des complexes de diazote du groupe 6 et en employant une stratégie de synthèse

comparable à celle décrite ci-dessus, ils sont parvenus à isoler plusieurs complexes dinucléaires incorporant des métaux des groupes 4 et 5. La réaction entre le complexe **67** et le  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  a été réalisée pour synthétiser le complexe hétérobimétallique  $[\text{WCl}(\text{PMe}_2\text{Ph})_4(\mu\text{-N}_2)\text{TiCp}_2\text{Cl}]$  **76** (Schéma III.7 en bas).<sup>35</sup> L'ajout de deux équivalents de méthyllithium ( $\text{MeLi}$ ) sur le complexe hétérobimétallique de titane **76** permet d'échanger les deux ligands chlorures du titane par des méthyles. Un excès de  $\text{MeLi}$  a été ensuite ajouté pour permettre l'échange du ligand chlorure porté par le tungstène.<sup>36</sup> Les mêmes réactions avec  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  et  $\text{Cp}_2\text{HfCl}_2$  ont été tentées mais dans ces cas les composés attendus n'ont pu être obtenus. Cependant, l'ajout d'un excès de  $\text{NaI}$  permet d'obtenir les complexes hétérobimétalliques  $[\text{WI}(\text{PMe}_2\text{Ph})_4(\mu\text{-N}_2)\text{MCp}_2\text{Cl}]$  ( $\text{M} = \text{Zr}$ , **74** ;  $\text{M} = \text{Hf}$ , **75**). Une structure RX a été obtenue pour le complexe **74**, la distance  $\text{N-N}$  est de 1,24 Å et la distance  $\text{W-N}$  est de 1,80 Å soit des valeurs très proches des complexes silylés décrits dans les parties précédentes. L'angle  $\text{N-N-Zr}$  est presque linéaire ( $175^\circ$ ) contrairement aux complexes de silicium, germanium, aluminium et gallium précédents qui étaient couvés. Cela s'explique par l'interaction entre l'orbitale  $\pi^*$  du diazote et l'orbitale  $d_{yz}$  vide du zirconium.

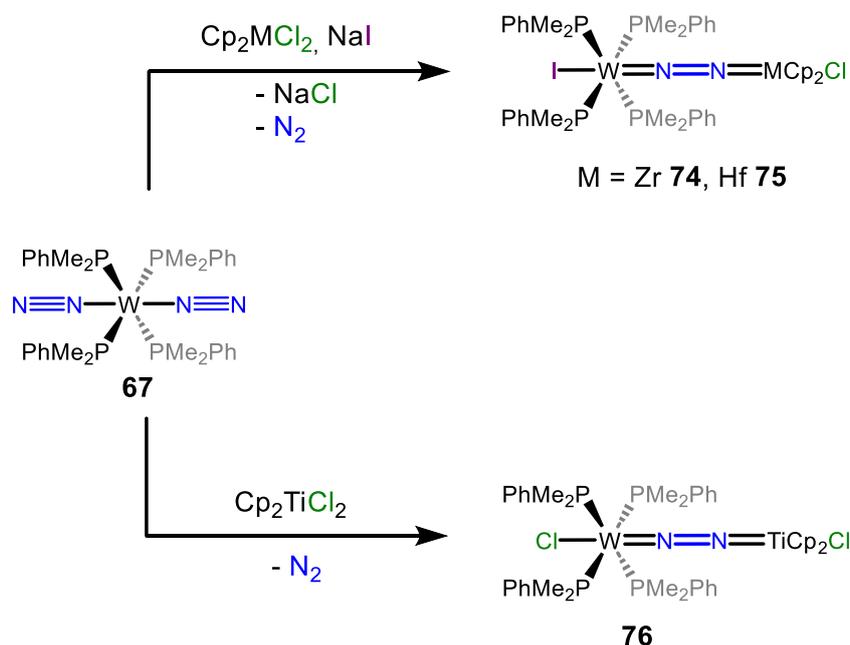


Schéma III.9 : Synthèses des complexes **74**, **75** et **76**.

Des travaux similaires ont été réalisés avec des complexes du groupe 5 ( $\text{Nb}$  et  $\text{Ta}$ ). Les réactions entre le complexe **67** et  $\text{CpNbCl}_4$  ou  $\text{CpTaCl}_4$  sont possibles sans ajouts de  $\text{NaI}$  et donnent les complexes  $[\text{WCl}(\text{PMe}_2\text{Ph})_4(\mu\text{-N}_2)\text{MCpCl}_3]$  ( $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ).<sup>37</sup> La structure RX du

complexe de tantale montre une légère élongation de la liaison N–N par rapport au complexe de zirconium,  $d_{\text{N-N}} = 1,28 \text{ \AA}$  et  $d_{\text{W-N}} = 1,78 \text{ \AA}$ . Le complexe alkyle de tantale triméthyledichlorotantale ( $\text{Me}_3\text{TaCl}_2$ ) réagit également avec le complexe **67** pour former le complexe **77** (Schéma III.8),<sup>37</sup> la réaction s'opère comme précédemment et aucun transfert d'un groupement méthyle vers l'azote n'est observé. L'angle N–N–M est linéaire pour les mêmes raisons qu'évoquées précédemment.

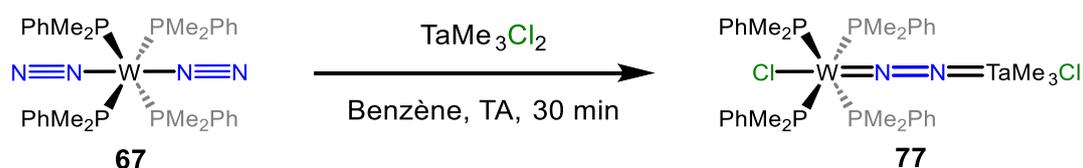


Schéma III.10 : Synthèse du complexe **77**.

### III.1.2. Transmétallation

Une autre voie de synthèse de complexes hétérobiméalliques avec un ligand diazote pontant a été étudiée par le groupe de Schrock *via* des réactions de transmétallation entre un atome de magnésium et un métal du bloc d. Le précurseur **78** a été utilisé, sa synthèse a été réalisée par réduction d'un complexe chloro de  $\text{Mo}^{\text{IV}}$  par un excès de poudre de magnésium, sous une atmosphère de diazote (Schéma III.9).<sup>38</sup>

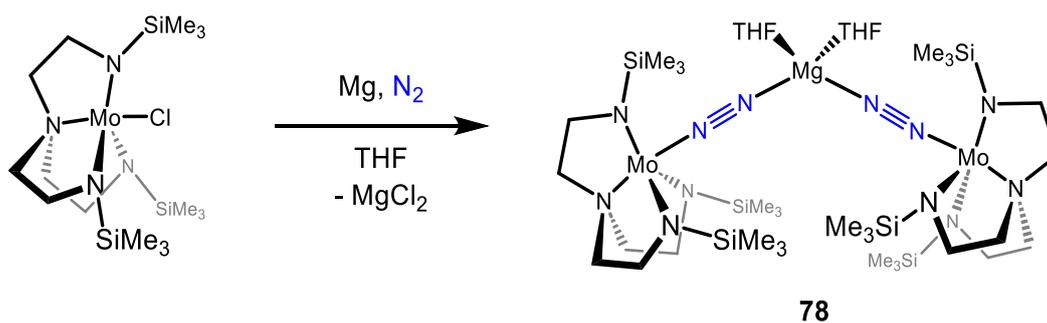


Schéma III.9 : Synthèse du complexe **78**.

En présence de  $\text{FeCl}_2$ , le complexe **78** réagit pour former le complexe **79**. Il s'agit d'un complexe tétraméallique avec trois atomes de molybdène et un atome de fer. Dans le complexe **79** un ligand coordonné à l'atome de fer est différent des deux autres. En effet deux unités

anioniques  $[\text{N}_3\text{NMoN}_2]^-$  sont présentes alors qu'une unité neutre  $[\text{N}_3\text{NMoN}_2]$  issue d'une oxydation au cours de la réaction est également coordonnée à l'atome de fer. Cette différence est également visible dans la structure RX, un angle Fe–N–N mesure  $156^\circ$  alors que les deux autres ont un angle proche de  $180^\circ$ . Cela implique que le degré d'oxydation du fer dans ce complexe est de +II. Les liaisons N–N ont une distance moyenne de  $1,24 \text{ \AA}$ , correspondant à une liaison double (dans le complexe **78** la liaison N–N est de  $1,18 \text{ \AA}$ ). Un équilibre existe entre le complexe **79** et le complexe **80**, un complexe trimétallique avec deux ligands  $[\text{N}_3\text{NMoN}_2]^-$ , dans des solvants coordonnants comme le THF (Schéma III.10).<sup>38</sup>

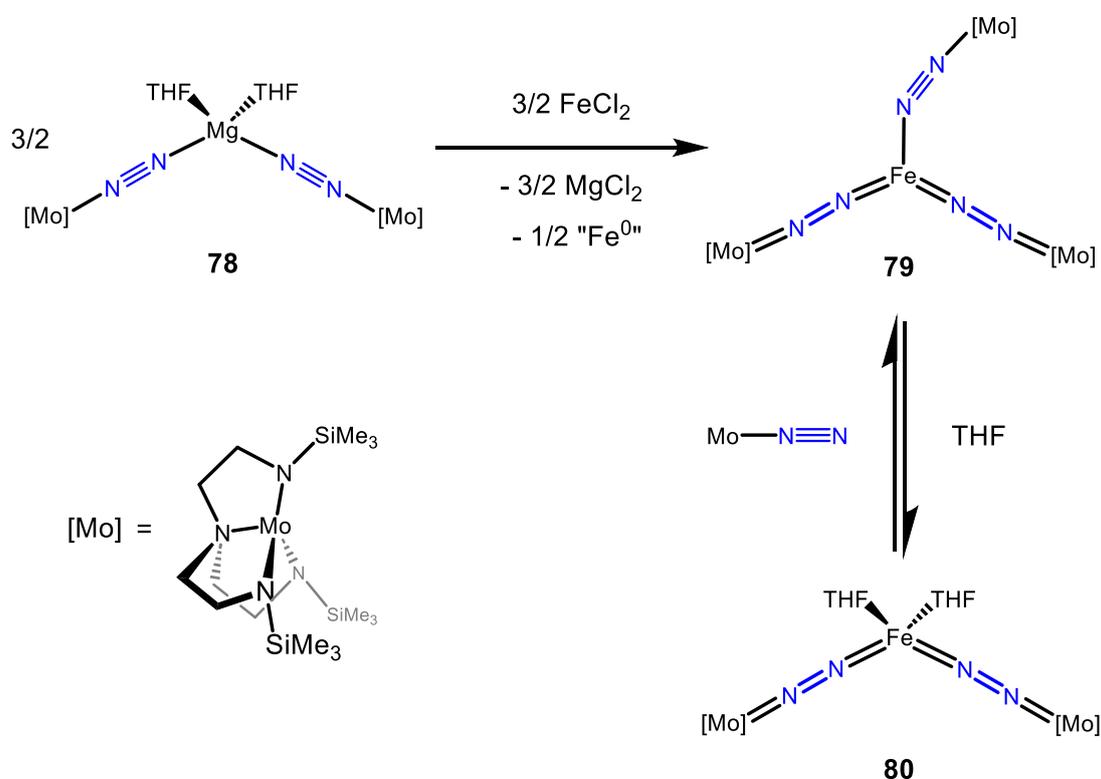


Schéma III.10 : Synthèse des complexes **79** et **80**.

En 1999, des réactions similaires ont été réalisées avec du vanadium et du zirconium. Le trichlorure de vanadium ( $\text{VCl}_3$ ) a un comportement très semblable au complexe de  $\text{FeCl}_2$ . En effet la réaction entre  $\text{VCl}_3$  et le complexe **78** donne un complexe tétramétallique analogue au complexe **79**, en équilibre avec le complexe trimétallique, analogue au complexe **80**.<sup>39</sup> Le tétrachlorure de zirconium ( $\text{ZrCl}_4$ ) a un comportement légèrement différent des complexes précédant. En effet, le produit obtenu est très dépendant du nombre d'équivalents de tétrachlorure de zirconium ajouté. L'ajout de deux équivalents sur le complexe **79** permet

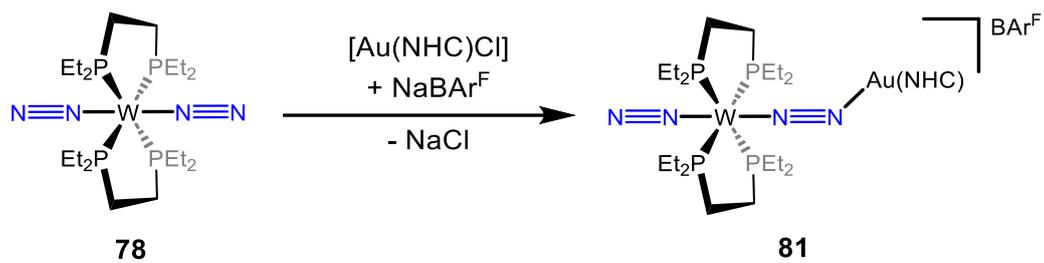
d'obtenir le complexe bimétallique  $\{[N_3N]Mo(N_2)ZrCl_3(THF)_2\}$ . Avec un équivalent de  $ZrCl_4$  le complexe trimétallique  $\{[N_3N]Mo(N_2)_2ZrCl_2\}$  analogue à **80** est obtenu. Enfin l'ajout de 0,67 équivalent permet d'obtenir le complexe tétramétallique  $\{[N_3N]Mo(N_2)_3ZrCl\}$  analogue au complexe **79**.<sup>39</sup>

### III.1.3. Formation d'adduits

Dans les complexes monométalliques de diazote coordonné en mode terminal, l'azote  $\beta$  possède une charge partielle négative. Cette caractéristique lui permet d'être considéré comme une base de Lewis, et, par conséquent, lui permet d'interagir avec un acide de Lewis pour former des paires de Lewis. Quelques études ont permis la synthèse de complexe hétérobimétalliques avec un diazote pontant en coordination terminale par cette voie.

Le premier exemple a été publié par J. Chatt en 1973.<sup>40</sup> Dans cet article, la formation d'adduits entre des complexes de type  $[M(N_2)_2(P)_4]$  ( $M = Mo$  ou  $W$  et  $P = PMe_2Ph$  ou  $\frac{1}{2} dppe$ ) et un acide de Lewis,  $AlR'_3$  ( $R' = Me, Ph$  ou  $Cl$ ) a été étudiée. Un déplacement de la fréquence correspondant à la liaison N–N vers les plus basses fréquences a été observé, montrant qu'un adduit entre le complexe de diazote et l'acide de Lewis est créé. En 2013, le groupe de Tuzcek a, également, montré une interaction entre un complexe de diazote de molybdène et le triméthylaluminium.<sup>41</sup>

Les métaux du block d peuvent également être utilisés comme des acides de Lewis. Un adduit entre le complexe  $[(toluène)Mo(PPh_3)_2(N_2)]$  et  $[CpFe(dmpe)-Me_2CO]BF_4$  permet de synthétiser le complexe hétérobimétallique  $[(toluène)Mo(PPh_3)_2-(\mu-N_2)-CpFe(dmpe)]BF_4$ . Le spectre IR de ce composé possède une fréquence pour la liaison N–N de  $1945\text{ cm}^{-1}$ , montrant une faible activation de cette liaison. Les atomes de molybdène et de fer ont, respectivement, des degrés d'oxydation de 0 et +II.<sup>42</sup> Le groupe de Szymczak a publié un article sur la synthèse d'un complexe avec un ligand diazote pontant deux atomes de fer.<sup>43</sup> Ces métaux sont à des états d'oxydation différents, l'un est à l'état d'oxydation 0 alors que l'autre est +II. Cette différence permet de considérer l'atome de fer +II comme un acide de Lewis interagissant avec le ligand diazote. Récemment, notre équipe a synthétisé un adduit entre les complexes  $[W(depe)_2(N_2)_2]$  et  $[Au(NHC)]$  (Schéma III.11).<sup>25</sup> La structure obtenue par DRX, du complexe **81**, montre une légère augmentation de la longueur de la liaison N–N ( $1,179(8)\text{ \AA}$  dans l'adduit vs  $1,123(2)\text{ \AA}$  dans le complexe  $[W(depe)_2(N_2)_2]$ ).



*Schéma III.11 : Synthèse du complexe 81.*

## III.2. Résultats et discussion

Nous nous sommes intéressés à la synthèse de complexes hétérobimétalliques avec un ligand diazote pontant pour essayer de comprendre quelle est l'influence des métaux et des ligands utilisés sur l'activation du ligand diazote. Pour cela, des réactions entre le complexe  $[\text{Mo}(\text{depe})_2(\text{N}_2)_2]$  (complexe dont la synthèse est maîtrisée dans l'équipe et qui nous permettra d'avoir accès à la RMN du phosphore pour suivre les réactions) et différents chlorures métalliques ont été menées pour synthétiser des complexes hétérobimétalliques par addition 1,3 comme décrit précédemment. Une fois ces complexes synthétisés, nous avons envisagé d'étudier leur réactivité pour fonctionnaliser le ligand diazote.

### III.2.1. Synthèse des complexes hétérobimétalliques

#### III.2.1.1. Addition de $[\text{ZrCp}_2\text{Cl}_2]$

La réaction entre le complexe  $[\text{Mo}(\text{depe})_2(\text{N}_2)_2]$  **82** et le complexe  $[\text{ZrCp}_2\text{Cl}_2]$  a été réalisée dans le toluène. À température ambiante, aucune réaction n'est observée. Le mélange est alors chauffé à 60 °C. Après 1 h de chauffage, la solution passe d'orange à violet. En RMN  $^{31}\text{P}$ , le signal correspondant au  $[\text{Mo}(\text{depe})_2(\text{N}_2)_2]$  disparaît et un seul signal apparaît à 51,3 ppm. La solution est ensuite concentrée puis du pentane est ajouté. Après une nuit, des cristaux, analysables par DRX, se sont déposés dans le pilulier. La structure obtenue correspond à l'addition 1,3 de  $[\text{ZrCp}_2\text{Cl}_2]$  sur  $[\text{Mo}(\text{depe})_2(\text{N}_2)_2]$  (Schéma III.12). Le complexe **83** cristallise dans le groupe d'espace P-1 avec deux molécules par unité asymétrique (Figure III.1). Les liaisons N–N ont une longueur de 1,208(7) et 1,229(9) Å, correspondant à des longueurs légèrement inférieures à une liaison double N–N (1,25 Å). Les longueurs des liaisons Zr–N sont de 2,009(4) et 1,992(6) Å et les liaisons Mo–N ont des longueurs de 1,820(6) et 1,806(6) Å. Les angles Mo–N–N et N–N–Zr sont, respectivement, de 173,9(5) et 176,8(4) °, ces quatre atomes sont donc proches d'être linéaire. Le composé **83** peut être comparé à son analogue  $[\text{W}(\text{PMe}_2\text{Ph})_3(\text{py})(\mu\text{-N}_2)\text{ZrCp}_2\text{Cl}]$ , publié par le groupe d'Hidai.<sup>35</sup> Dans ce complexe la liaison N–N mesure 1,24 (2) Å, une distance légèrement supérieure à celle observée dans le complexe **83** (1,207–1,230 Å). Cette différence peut être due à une plus grande rétrodonation venant du tungstène. La longueur de la liaison Zr–N est de 1,98(1) Å, ce qui est proche des longueurs observées pour cette liaison dans le complexe **83** (2,009-1,991 Å).

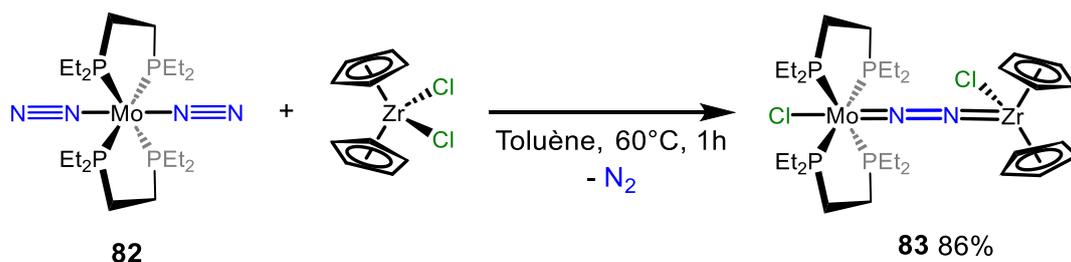


Schéma III.12 : Synthèse du complexe **83**.

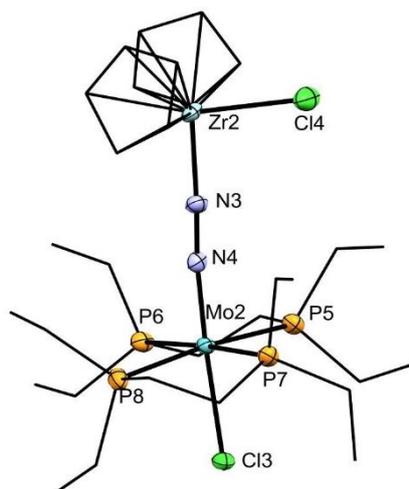


Figure III.1 : Structure du complexe **83**. Les ellipsoïdes sont représentés à 30 % de probabilité. Les hydrogènes sont omis pour plus de clarté. Longueurs de liaison [Å] et angles [°] les plus pertinents : N3–N4 1,208(7) ; N4–Mo2 1,820(6) ; N3–Zr2 2,009(4) ; Mo2–Cl3 2,550(2) ; Zr2–Cl4 2,440(4) ; Cl4–Zr2–N3 101,21(15) ; Zr2–N3–N4 176,9(4) ; N3–N4–Mo2 173,9(4) ; N4–Mo2–Cl3 174,69(15).

### III.2.1.2. Addition de métaux du groupe 5

#### III.2.1.2.1. Addition de chlorures métalliques à l'état d'oxydation

+V

La réaction équimolaire entre  $[\text{Mo}(\text{depe})_2(\text{N}_2)_2]$  **82** et des chlorures métalliques du groupe 5 à l'état d'oxydation +V ( $\text{TaCl}_5$  et  $\text{NbCl}_5$ ) a été réalisée dans le THF. Dans les deux cas, un dégagement gazeux est rapidement observé, accompagné par un changement de couleur, de l'orange vers le noir. Après 5 minutes de réaction, à température ambiante, le signal correspondant au  $[\text{Mo}(\text{depe})_2(\text{N}_2)_2]$  en RMN  $^{31}\text{P}$  a disparu et un nouveau signal est apparu (43,6 ppm et 43,8 ppm pour les réactions avec, respectivement,  $\text{TaCl}_5$  et  $\text{NbCl}_5$ ). Les solutions sont ensuite concentrées puis du pentane est ajouté. Après 1 nuit à température ambiante, des cristaux se sont formés dans les piluliers. Ces cristaux ont pu être analysés par DRX.

Pour la réaction entre  $[\text{Mo}(\text{depe})_2(\text{N}_2)_2]$  et  $\text{TaCl}_5$  la structure obtenue correspond au complexe **84**, résultant de l'addition 1,3 du pentachlorure de tantale sur le complexe de molybdène (Schéma III.13). Le composé **84** cristallise dans le groupe d'espace  $C2/c$  avec une molécule par unité asymétrique (Figure III.2 à gauche). La liaison N–N a une longueur de 1,258(4) Å, ce qui correspond à un ordre de liaison azote-azote de 2. Les liaisons Mo–N et N–Ta sont, respectivement, de 1,778(3) et 1,822(3) Å. Une parfaite linéarité est observée dans ce composé sur l'axe Cl–Mo–N–N–Ta–O, en effet les angles Cl–Mo–N, Mo–N–N, N–N–Ta et N–Ta–O sont de 180 °. Cette linéarité s'explique par le fait que ces six atomes ont été trouvés sur un miroir du groupe d'espace  $C2/c$  avec une demi-occupation dans la maille.

Dans le cas de la réaction entre  $[\text{Mo}(\text{depe})_2(\text{N}_2)_2]$  et  $\text{NbCl}_5$ , une structure analogue au complexe **84** a été obtenue, synthétisée, également, par l'addition 1,3 du chlorure métallique sur le complexe de molybdène. Le complexe **85** cristallise dans le groupe d'espace  $P2_1/n$  avec un complexe par unité asymétrique (Figure III.2 à droite). Dans ce complexe la liaison N–N a une longueur de 1,254(5) Å, et les liaisons Mo–N et Zr–N ont une longueur de, respectivement, 1,803(4) and 1,834(4) Å. Les angles Mo–N–N et Nb–N–N sont, respectivement, de 172,8(3) et 176,6(3) °. En comparant les distances dans les complexes **84** et **85**, il est observé que les liaisons N–N sont comparables (1,258 et 1,254 Å).

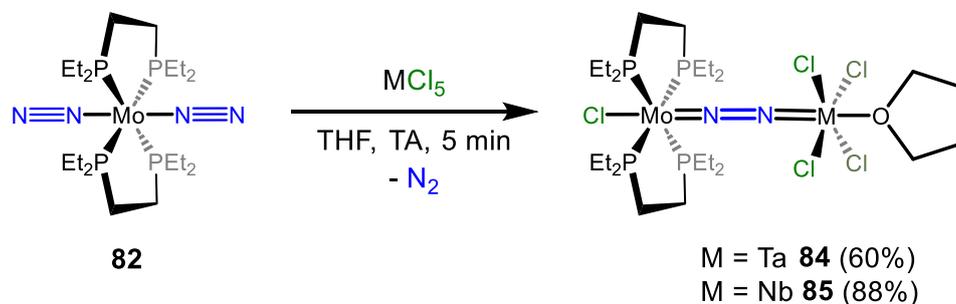


Schéma III.13 : Synthèse des complexes **84** et **85**.

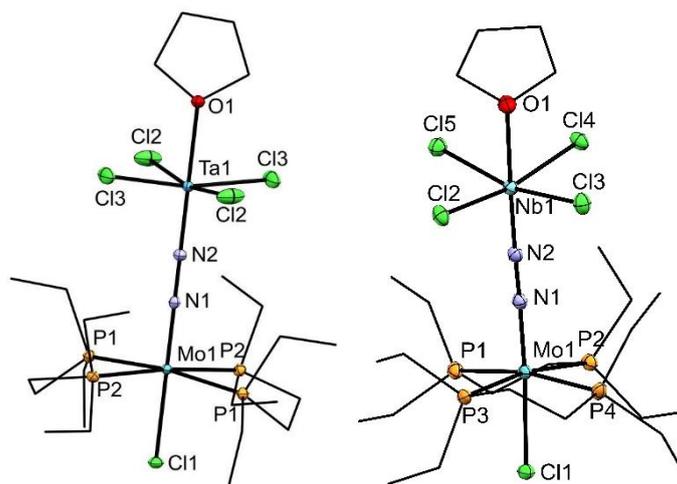


Figure III.2 : Structures des complexes **84** (à gauche) et **85** (à droite). Les ellipsoïdes sont représentés à 30 % de probabilité. Les hydrogènes sont omis pour plus de clarté. Longueurs de liaison [Å] et angles [°] les plus pertinents : pour **84** : O1–Ta1 2,254(3) ; Ta1–N2 1,822(3) ; N2–N1 1,258(4) ; N1–Mo1 1,778(3) ; Mo1–Cl1 2,4779(9) ; O1–Ta1–N2 180,0 ; Ta1–N2–N1 180,0, N2–N1–Mo1 180,0 ; N1–Mo1–Cl1 180,0. Pour **85** : O1–Nb1 2,307(3) ; Nb1–N2 1,834(4) ; N2–N1 1,254(5) ; N1–Mo1 1,803(4) ; Mo1–Cl1 2,4778(11) ; O1–Nb1–N2 177,97(15) ; Nb1–N2–N1 176,6(3), N2–N1–Mo1 172,9(3) ; N1–Mo1–Cl1 173,72(12).

Pour avoir accès à des composés plus complexes, nous avons synthétisé au préalable un chlorure métallique contenant des liaisons métal-carbones. Le composé  $[\text{Ta}(\text{Cl})_3(\text{C}_4\text{H}_2\text{tBu}_2)]$  **86** a été synthétisé suivant la procédure déjà publiée.<sup>44,45</sup> Le complexe **86** a, ensuite, été mélangé avec un équivalent de  $[\text{Mo}(\text{depe})_2(\text{N}_2)_2]$  dans le toluène à température ambiante. Un dégagement gazeux et un changement de couleur sont immédiatement observés. Le mélange est alors concentré puis du pentane est ajouté pour cristalliser le complexe obtenu. L'analyse par DRX de ces cristaux a permis d'obtenir la structure du complexe **87** (Figure III.3). Ce complexe correspond à l'addition 1,3 du complexe **86** sur le  $[\text{Mo}(\text{depe})_2(\text{N}_2)_2]$  (Schéma III.14). Une géométrie bipyramide trigonale ( $\tau_5 = 0,71$ ) est constatée autour du tantale avec le ligand diazote en position trans d'un ligand chlorure, un autre ligand chlorure et les deux carbones sont sur le plan équatorial. La longueur de la liaison N–N est de 1,25(1) Å, les liaisons Mo–N et Ta–N ont des distances de, respectivement, 1,82(1) Å et 1,870(9) Å.

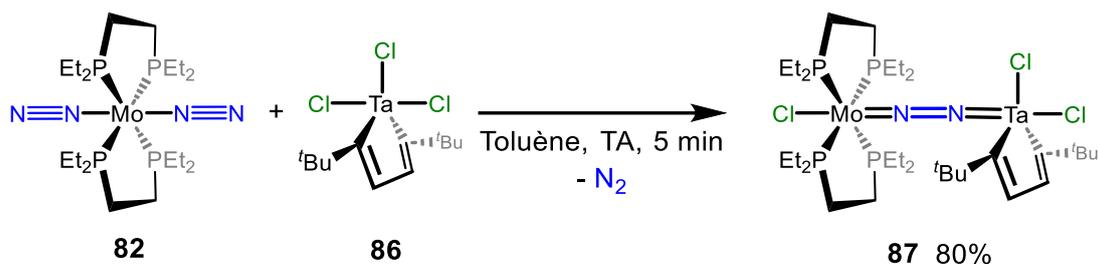


Schéma III.14 : Synthèse du complexe 87.

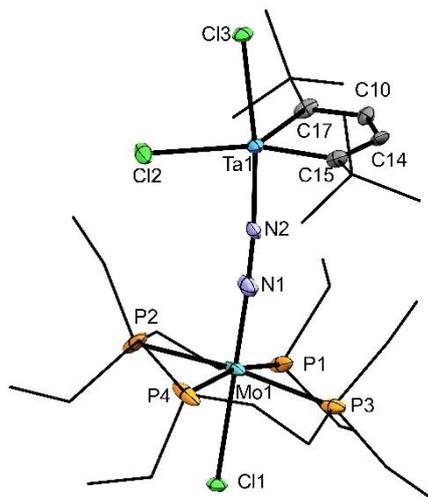


Figure III.3 : Structure du complexe 87. Les ellipsoïdes sont représentés à 30 % de probabilité. Les hydrogènes sont omis pour plus de clarté. Longueurs de liaison [Å] et angles [°] les plus pertinents : Cl2-Ta1 2,388(3) ; Cl3-Ta1 2,459(2) ; Ta1-C15 2,101(11) ; Ta1-C17 2,098(11) ; C15-C14 1,355(14) ; C14-C10 1,470(15) ; C10-C17 2,371(14) ; Ta1-N2 1,870(9) ; N2-N1 1,249(11) ; N1-Mo1 1,819(9) ; Mo-Cl1 2,508(2) ; C15-Ta1-C17 95,3(4) ; Cl3-Ta1-N2 173,0(3) ; Ta1-N2-N1 175,5(8) ; N2-N1-Mo1 175,5(8) ; N1-Mo1-Cl1 175,9(3).

### III.2.1.2.1. Addition de chlorures métalliques à l'état d'oxydation +III

Précédemment, des métaux du groupe 5 à l'état d'oxydation +V ont été discutés ( $\text{TaCl}_5$ ,  $\text{NbCl}_5$  et **86**). Nous avons par la suite envisagé d'étudier l'effet du degré d'oxydation de ces chlorures métalliques sur leur réactivité avec le  $[\text{Mo}(\text{depe})_2(\text{N}_2)_2]$  et sur l'activation de la liaison N-N. Pour cela la réaction entre un demi équivalent du complexe de niobium(III)  $[\text{Nb}_2\text{Cl}_6(\text{THT})_3]^{46}$  (THT = tétrahydrothiophène) et un équivalent de  $[\text{Mo}(\text{depe})_2(\text{N}_2)_2]$  a été réalisée dans le THF. Quand ces deux composés ont été mélangés, un dégagement gazeux et un changement de couleur d'orange vers le noir sont observés. En RMN  $^{31}\text{P}$ , un seul signal est présent à 45,3 ppm, le signal correspondant au  $[\text{Mo}(\text{depe})_2(\text{N}_2)_2]$  a disparu. La solution a, alors, été concentrée puis du pentane a été ajouté. Après 2 mois de cristallisation, des cristaux de

qualités suffisantes pour être analysés en DRX sont constatés dans le pilulier. Suite à l'analyse par DRX, la structure du complexe **88** a été obtenue (Figure III.4). Le complexe **88** correspond à un complexe trimétallique, Mo–Nb–Mo, où l'atome de niobium a un degré d'oxydation +V, il a donc été oxydé (Schéma III.15). Le complexe **88** peut être vu comme l'addition 1,3 du complexe **84** sur un équivalent de  $[\text{Mo}(\text{depe})_2(\text{N}_2)_2]$ . Le complexe **88** ne peut pas être le seul produit de cette réaction, étant donné qu'il est nécessaire d'avoir deux équivalents de  $[\text{Mo}(\text{depe})_2(\text{N}_2)_2]$  et un demi équivalent du complexe  $[\text{Nb}_2\text{Cl}_6(\text{THT})_3]$  pour former le complexe **88**. Il est donc envisageable que le complexe  $[\text{Nb}_2\text{Cl}_6(\text{THT})_3]$  ait subi une dismutation pour former un complexe de Nb(V), complexe **88**, et un complexe de Nb(I). Malgré nos tentatives, aucun sous-produit de réaction n'a pu être caractérisé. Dans la structure, obtenue par DRX, du complexe **88** les liaisons N–N ont une longueur de 1,225(10) et 1,253(11) Å, des distances correspondantes à des liaisons N–N doubles. La différence des longueurs de liaisons N–N entre les deux ligands diazotes sera expliquée ultérieurement. Les liaisons Mo–N ont des longueurs de 1,826(7) et 1,790(7) Å et les liaisons Nb–N ont des longueurs de 1,887(7) et 1,899(9) Å.

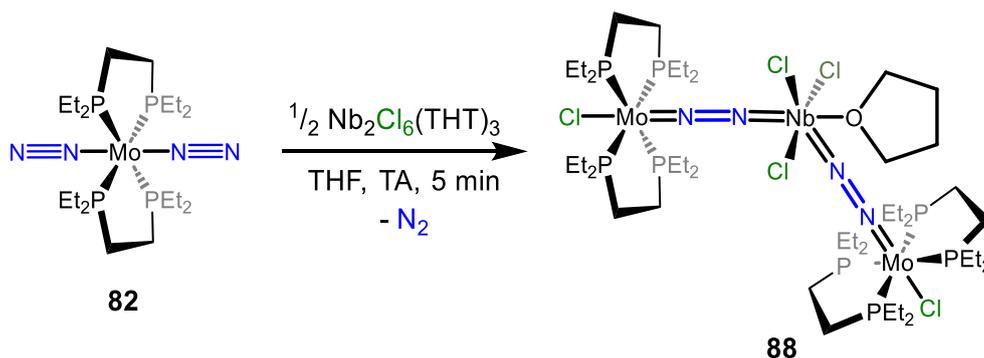


Schéma III.15 : Synthèse du complexe **88**.

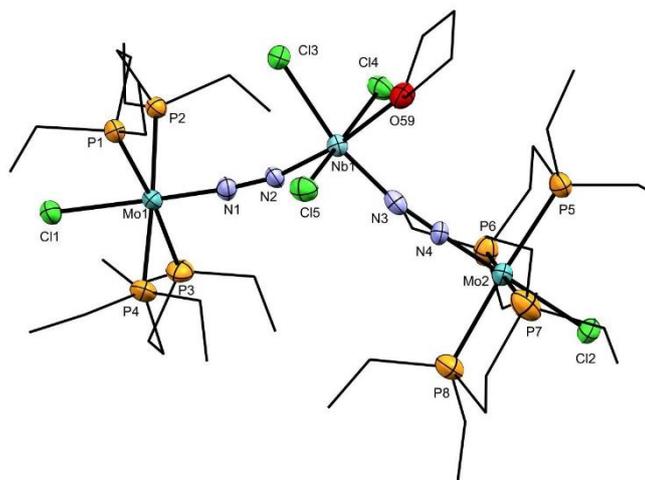


Figure III.4 : Structure du complexe **88**. Les ellipsoïdes sont représentés à 30 % de probabilité. Les hydrogènes sont omis pour plus de clarté. Longueurs de liaison [Å] et angles [°] les plus pertinents : Cl1–Mo1 2,499(2) ; Mo1–N1 1,826(7) ; N1–N2 1,225(10) ; N2–Nb1 1,887(7) ; Nb1–N3 1,899(9) ; N3–N4 1,253(11) ; N4–Mo2 1,790(7) ; Mo2–Cl2 2,501(3) ; Cl1–Mo1–N1 178,7(2) ; Mo1–N1–N2 174,6(7) ; N1–N2–Nb1 164,3(7) ; N2–Nb1–N3 101,8(3) ; Nb1–N3–N4 170,4(7) ; N3–N4–Mo2 175,5(7) ; N4–Mo2–Cl2 174,23(13).

Ensuite la réaction équimolaire du complexe  $[\text{Mo}(\text{depe})_2(\text{N}_2)_2]$  et du complexe  $[\text{V}(\text{Cl})_3(\text{THF})_3]$  a été conduite dans le THF. Quand ces deux composés sont mélangés, un dégagement gazeux et un changement de couleur de l'orange vers le noir sont observés, comme dans la réaction précédente. En RMN  $^{31}\text{P}$ , le signal correspondant au complexe  $[\text{Mo}(\text{depe})_2(\text{N}_2)_2]$  a disparu et aucun autre signal n'est apparu, ce qui peut signifier qu'un ou plusieurs composés paramagnétiques ont été formés. La solution a été concentrée puis du pentane a été ajouté pour cristalliser le produit de la réaction. Malheureusement, aucun cristal n'a pu être obtenu même en tentant la cristallisation avec d'autres solvants comme l'hexane ou le HMDSO.

### III.2.1.3. Addition de chlorures métalliques du groupe 6

Le même type de réaction a été réalisé avec des métaux du groupe 6 avec différents états d'oxydation. Un équivalent de  $\text{MoCl}_5$  et un équivalent de  $[\text{Mo}(\text{depe})_2(\text{N}_2)_2]$  ont été mélangés dans une solution de THF. Un dégagement gazeux est immédiatement observé et après 5 minutes de réaction le signal correspondant au  $[\text{Mo}(\text{depe})_2(\text{N}_2)_2]$  a disparu en RMN  $^{31}\text{P}$ . Contrairement aux réactions réalisées avec les métaux du groupe 5 ( $\text{TaCl}_5$  et  $\text{NbCl}_5$ ), aucun

nouveau signal en RMN  $^{31}\text{P}$  n'est observé. Comme précédemment, la solution est ensuite concentrée puis du pentane est ajouté. Après une nuit à température ambiante, des cristaux sont présents dans le pilulier. Ces cristaux ont été analysés par DRX, et la structure du complexe **89** a été obtenue (Figure III.5). Ce composé est le produit de l'addition 1,3 du  $\text{MoCl}_5$  sur le  $[\text{Mo}(\text{depe})_2(\text{N}_2)_2]$  (Schéma III.16). Le complexe **89** cristallise dans le groupe d'espace  $\text{P}2_1/\text{n}$  avec une molécule par unité asymétrique. La longueur de la liaison N–N est de 1,257(6) Å, correspondant à une liaison N–N double. Les liaisons Mo–N ont des longueurs de 1,816(4) Å (pour le Mo(II)) et 1,786(5) Å (pour le Mo(V)).

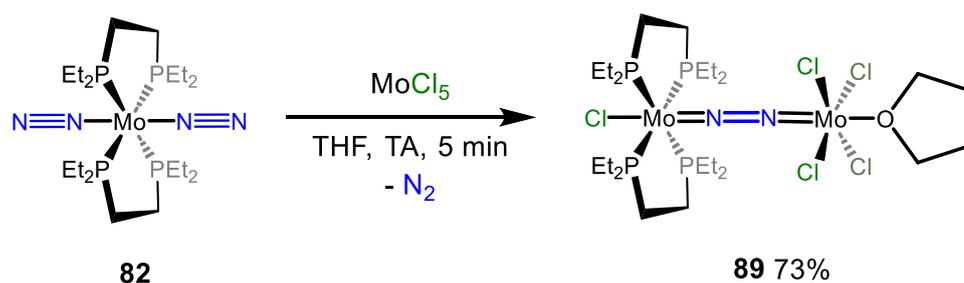


Schéma III.16 : Synthèse du complexe **89**.

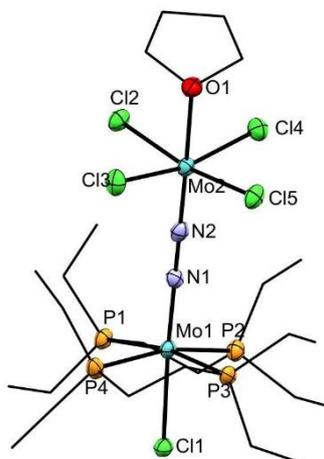


Figure III.5 : Structure du complexe **89**. Les ellipsoïdes sont représentés à 30 % de probabilité. Les hydrogènes sont omis pour plus de clarté. Longueurs de liaison [Å] et angles [°] les plus pertinents :  $\text{Cl1-Mo1}$  2,4517(12) ;  $\text{Mo1-N1}$  1,816(4) ;  $\text{N1-N2}$  1,257(6) ;  $\text{N2-Mo2}$  1,786(5) ;  $\text{Mo2-O1}$  2,230(4) ;  $\text{Cl1-Mo1-N1}$  173,77(12) ;  $\text{Mo1-N1-N2}$  173,0(3) ;  $\text{N1-N2-Mo2}$  177,0(4) ;  $\text{N2-Mo2-O1}$  177,91(17).

Ensuite des chlorures métalliques avec d'autres états d'oxydation ont été évalués. Premièrement, la réaction équimolaire entre le complexe  $[\text{Mo}(\text{depe})_2(\text{N}_2)_2]$  et le  $\text{WCl}_4$  a été réalisée dans le THF. Après le mélange, un dégagement gazeux et un changement de couleur sont observés. En RMN  $^{31}\text{P}$ , le signal correspondant au  $[\text{Mo}(\text{depe})_2(\text{N}_2)_2]$  a disparu, mais contrairement à nos suppositions aucun nouveau signal n'est présent. Cela peut impliquer que

le produit formé est un composé paramagnétique. Comme pour les réactions précédentes, la solution est concentrée puis du pentane est ajouté pour essayer de cristalliser le composé obtenu. Après une nuit à température ambiante, des cristaux sont observés dans le pilulier. Ces cristaux ont été analysés par DRX et la structure du composé **90** a été obtenue (Figure III.6). Le complexe **90** cristallise dans le groupe d'espace  $P2_1/n$  avec une molécule par unité asymétrique. Dans cette structure, la distance de la liaison N–N est de 1,262(4) Å et les liaisons Mo–N et W–N ont des distances de, respectivement, 1,801(3) et 1,784(3) Å. Dans le complexe **90**, l'atome de tungstène est au degré d'oxydation +V, cela signifie que le tungstène a été oxydé durant la réaction (Schéma III.17). Il est possible que le tungstène ait subi une dismutation, pour former le complexe **90** et un complexe de W(III). Le groupe de Cummins a montré que le complexe  $[WCl_3(THF)_3]$  pouvait être synthétisé à partir du complexe  $[WCl_4(DME)]$ , grâce au transfert d'un atome de chlore du W(IV) vers le Ti(III).<sup>47</sup> Le complexe  $[WCl_3(THF)_3]$  peut donc être un sous-produit de notre réaction. En RMN  $^1H$ , aucun signal paramagnétique pouvant correspondre au complexe  $[WCl_3(THF)_3]$  n'est observé. Néanmoins, l'analyse élémentaire du solide obtenu est proche d'une formulation  $90.WCl_3.1,7THF$ .

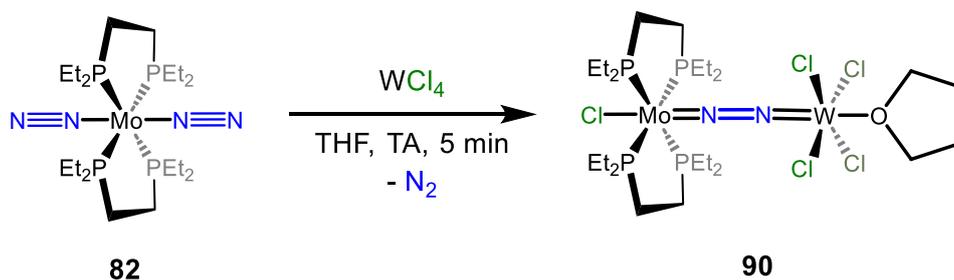


Schéma III.17 : Synthèse du complexe **90**.

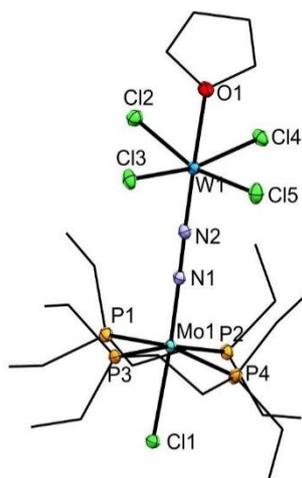


Figure III.6 : Structure du complexe **90**. Les ellipsoïdes sont représentés à 30 % de probabilité. Les hydrogènes sont omis pour plus de clarté. Longueurs de liaison [Å] et angles [°] les plus pertinents :

*Cl1-Mo1 2,4707(8) ; Mo1-N1 1,801(3) ; N1-N2 1,262(4) ; N2-W1 1,784(3) ; W1-O1 2,243(2) ; Cl1-Mo1-N1 173,63(8) ; Mo1-N1-N2 172,4(2) ; N1-N2-W1 177,4(2) ; N2-W1-O1 178,15(11).*

D'autres chlorures métalliques ont été testés comme le  $WCl_6$  et le  $CrCl_2$  (bas degré d'oxydation). Dans le cas de la réaction équimolaire entre le  $WCl_6$  et le  $[Mo(depe)_2(N_2)_2]$ , un dégagement gazeux est observé et en RMN  $^{31}P$  plusieurs nouveaux composés sont présents. Aucun de ces produits n'a pu être caractérisé. Pour la réaction entre le  $CrCl_2$  et le  $[Mo(depe)_2(N_2)_2]$ , aucune transformation n'a été observée même quand le mélange est chauffé. Cela peut indiquer que le chlorure de chrome(II) n'est pas suffisamment acide de Lewis pour réagir avec le  $[Mo(depe)_2(N_2)_2]$ .

## III.2.2. Discussion

### III.2.2.1. Comparaison des complexes synthétisés

Dans le tableau suivant, les distances et les angles les plus pertinents des complexes décrits précédemment sont comparés.

Liaison (Å) ou angle (°)	<b>83</b>	<b>84</b>	<b>85</b>	<b>87</b>	<b>88</b>	<b>89</b>	<b>90</b>
Mo–N	1,820 (6)	1,803(4)	1,778(3)	1,81(1)	1,826(7) 1,790(7)	1,816(4)	1,801(3)
N–N	1,208(7)	1,254(5)	1,258(4)	1,25(1)	1,225 (10) 1,253(11)	1,257(6)	1,262(4)
M'–N	2,009(4)	1,834(4)	1,822(3)	1,870(9)	1,887(7) 1,899(9)	1,786(5)	1,784(3)
Mo–N–N	173,9(5)	172,8(3)	180,0	175,5(8)	174,6(7) 175,5(7)	173,0(3)	172,4(2)
N–N–M'	176,8(4)	176,6(3)	180,0	175,1(8)	164,3(7) 170,4(7)	177,0(4)	177,4(2)

*Tableau III.1 : Comparaison des liaisons et des angles les plus représentatifs des complexes synthétisés précédemment.*

Dans tous les complexes présentés précédemment, une ou plusieurs (deux pour le complexe **88**) entités [MoCl(depe)<sub>2</sub>N<sub>2</sub>] sont présentes. L'atome de molybdène est au degré d'oxydation +II et a une géométrie octaédrique. Le ligand diazote est en position trans par rapport au ligand chlorure et les ligands depe occupent le plan xy. La partie [MoCl(depe)<sub>2</sub>] est équivalente dans tous les complexes présentés et ne sera donc pas discutée dans la suite de cette partie.

Dans les complexes hétérobimétalliques groupe 6-groupe 5 (**84**, **85**, **87** et **90**), tous les métaux du groupe V ont un degré d'oxydation +V, donc ce sont des métaux  $d^0$ . Dans les complexes **84**, **85** et **87**, les longueurs de liaison N–N sont très proches (1,254(5), 1,258(4) et 1,25(1) Å), et montre un ordre de liaison de 2 et une double réduction du ligand diazote ( $N_2^{2-}$ ). Le complexe **88** a une longueur de liaison N–N de 1,225(10) Å (cette distance a été choisie pour la comparaison car elle a le même ligand en position trans de la liaison N–N que dans les complexes discutés précédemment), cette longueur est inférieure à celle observée dans les complexes **84**, **85** et **87**. Cette diminution peut être due à la différence du nombre de ligand diazote entre ces complexes. Les angles Mo–N–N et N–N–M' sont tous proches de 180°, seul l'angle N–N–Nb dans le complexe **88** est plutôt bas (164,3(7) °). Cette différence peut être due à un encombrement stérique entre les ligands depe.

Dans les complexes hétérobimétalliques groupe 6-groupe 6 (**89** et **90**), les centres  $M'Cl_4$  ont des degrés d'oxydation +V. Ces métaux possèdent donc un électron célibataire ( $d^1$ ). Les complexes **89** et **90** ont des liaisons N–N, Mo–N et M'–N très proches. Ces distances de liaisons sont également proches de celles observées dans les complexes du groupe V (**84**, **85** et **87**). Cela suggère que l'électron célibataire présent dans les complexes **89** et **90** n'influe pas sur les longueurs de liaisons. Il semblerait donc que cet électron soit localisé sur le métal M' et non sur des orbitales liantes ou anti-liantes du système  $\pi$  du complexe.

La longueur de la liaison N–N dans le complexe **83**, 1,208(7) Å, est plus basse que dans les autres complexes. Cette différence peut être due à l'acidité de Lewis des chlorures métalliques utilisés. En effet, l'entité  $[ZrCp_2Cl]$  est plus riche en électron que les entités  $[M'Cl_4THF]$ . Cela implique que ces dernières seront plus acides de Lewis que  $[ZrCp_2Cl]$ . Plus le métal sera acide de Lewis plus il aura la capacité de « tirer » les électrons vers lui. Ceci va donc augmenter la rétrodonation des électrons du molybdène vers l'orbitale  $\pi^*$  du ligand diazote et donc augmenter la longueur de la liaison N–N. Ce raisonnement peut être comparée à l'effet « push-pull », un effet qui a déjà permis d'expliquer l'augmentation de la longueur de liaison N–N d'un ligand diazote en fonction de l'acide de Lewis utilisé.<sup>5,40,43</sup>

### III.2.2.2. Détermination de la formule de Lewis

Depuis le début de ce chapitre tous les complexes bimétalliques synthétisés sont représentés avec des liaisons doubles dans le système Mo–N–N–M'. Ce choix de représentation

a été arrêté pour deux raisons. La première est due à la distance N–N observée dans les structures RX, proche d'un ordre de liaison de 2 (autour de 1,25 Å). La deuxième raison se base sur les degrés d'oxydations des métaux. Dans une représentation Mo=N=N=M', chaque azote est un ligand XL, ceci permet à l'atome de molybdène d'avoir un degré d'oxydation +II, donc diamagnétique, et aux métaux M' d'être +IV (**83**) ou +V (**84, 85, 87, 88, 89** et **90**). Au niveau du nombre d'électrons de valence autour de chaque métal, la situation est plus mitigée. En effet, l'atome de molybdène a un nombre d'électron de valence de 18. Dans le complexe **83**, l'atome de zirconium a, lui, aussi 18 électrons de valence. Par contre, dans les autres complexes, le nombre d'électrons de valence autour des métaux M' n'est pas de 18. Dans le complexe **87** le métal M' a 12 électrons de valence, le métal M' a 14 électrons de valence dans les complexes **84** et **85**, 15 électrons pour les complexes **89** et **90** et 16 électrons pour le complexe **90**.

Récemment, une méthode permettant de dessiner la formule de Lewis la plus pertinente pour des complexes bimétalliques avec un ligand diazote pontant, a été publiée.<sup>48</sup> Premièrement, les auteurs nous expliquent que la longueur de liaison N–N observée dans les structures RX de ce type de complexe et la représentation de cette liaison en formule de Lewis ne correspondent pas avec les longueurs de liaisons N–N acceptées dans les molécules organiques. Dans notre cas, une longueur de liaison N–N de 1,25 Å ne correspond pas, forcément, à une liaison N–N double ( $d_{N-N} = 1,255$  Å dans PhN=NPh<sup>30</sup>). Ensuite, il est expliqué dans l'article que la représentation du système M–N–N–M dépend fortement du nombre d'électrons présent dans le système  $\pi$ . Pour déterminer le nombre d'électrons  $\pi$  dans nos complexes synthétisés précédemment, nous allons déterminer le diagramme d'orbitale moléculaire du système  $\pi$  de ces complexes.

Pour commencer, nous allons nous concentrer sur les complexes de type [Mo(Cl)(depe)<sub>2</sub>( $\mu$ -N<sub>2</sub>)M'(Cl)<sub>4</sub>(THF)] (**84, 85, 89** et **90**). Pour cela, ces complexes ont été scindés en deux parties. La première est [Mo(Cl)(depe)<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>)]<sup>-</sup> et la deuxième est [M'(Cl)<sub>4</sub>(THF)]<sup>+</sup>, ces deux fragments présentent une symétrie C<sub>4v</sub>. Le fragment [Mo(Cl)(depe)<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>)]<sup>-</sup> possède sept orbitales impliquées dans le système  $\pi$ , résultant de l'interaction  $\pi$  entre le diazote et le fragment [Mo(Cl)(depe)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>. Le fragment [Mo(Cl)(depe)<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>)]<sup>-</sup> possède dix électrons  $\pi$ , six venants du molybdène (orbitales d<sub>xz</sub>, d<sub>yz</sub> et d<sub>xy</sub>) et quatre venants du ligand diazote. Le fragment [M'(Cl)<sub>4</sub>(THF)]<sup>+</sup> participe au système  $\pi$  par ses orbitales d<sub>xz</sub>, d<sub>yz</sub> et d<sub>xy</sub> et possède soit zéro électron  $\pi$  (**84** et **85**) soit 1 électron  $\pi$  (**89** et **90**). Les interactions entre ces deux fragments permettent de former dix orbitales, quatre liantes et quatre anti-liantes (Schéma III.18). Entre ces orbitales deux orbitales non-liantes sont

présentes et correspondes aux orbitales  $d_{xy}$  des métaux. En plaçant les électrons sur ces orbitales, on peut s'apercevoir que huit électrons sont localisés sur des orbitales liantes et deux ou trois électrons (en fonction du complexe étudié) sont localisés sur des orbitales non-liantes. Précédemment, nous avons émis l'hypothèse, en nous basant sur les données RX, que l'électron célibataire dans les complexes **89** et **90** soit sur une orbitale centrée sur le métal  $M'$ . Cette hypothèse est validée grâce au diagramme d'orbitale moléculaire de ces complexes (Schéma III.18 électron rouge).

Pour vérifier que notre méthodologie est correcte, le complexe **84** a été simulé par calcul DFT et ses orbitales moléculaires sont représentées dans la figure III.8 (voir Annexes). Les résultats sont en adéquations avec le diagramme d'orbitales moléculaires qualitatif représenté dans le Schéma III.18. En effet, toutes les orbitales du système  $\pi$  correspondent, seul les coefficients des lobes sur chaque atome diffèrent.

En nous basant sur les travaux de Hasanayn *et al.*<sup>48</sup> on peut en déduire un  $BO^{\pi}_{tot}$  de 4 ( $BO^{\pi}_{tot}$  = ordre de liaison  $\pi$  du complexe), il correspond aux nombres d'électrons positionnés sur une orbitale  $\pi$  liante moins le nombre d'électrons présents sur une orbitale  $\pi$  anti-liante, le tout divisé par deux. Dans notre cas, on a 8 électrons  $\pi$  et 0 électron  $\pi^*$  donc  $BO^{\pi}_{tot} = (8-0)/2 = 4$ . Ce résultat implique que dans les complexes **84**, **85**, **89** et **90**, quatre liaisons  $\pi$  sont présentes et doivent être représentés dans la formule de Lewis de ces complexes. Pour satisfaire cette observation ces complexes doivent être dessinés avec une triple liaison entre les azotes et les métaux et une liaison simple entre les azotes (Schéma III.19). Cette représentation implique que chaque azote soit un ligand  $X_2L$ . Par conséquence le degré d'oxydation de l'atome de molybdène devient +III et son nombre d'électrons de valence est de 19. Pour les métaux  $M'$ , leur degré d'oxydation est de +VI, cela impliquerait que dans les complexes **84** et **85** les atomes de tantale et de niobium aient perdu un électron dans une couche électronique interne. Pour pallier ce problème, les auteurs de l'article précédemment cité, propose d'ajouter une charge positive sur l'atome de molybdène et une charge négative sur le métal  $M'$ . Ce changement engendre un degré d'oxydation du molybdène de +IV, et de +V pour les métaux  $M'$ . Le nombre d'électrons de valence est maintenant de 18 électrons pour le molybdène, de 16 électrons pour  $M'$  dans les complexes **84** et **85** et de 17 électrons pour  $M'$  dans les complexes **89** et **90** (Schéma III.19). Cette dernière représentation permet i) de prendre en compte la distribution de liaisons  $\pi$  la plus adéquate des complexes et ii) d'avoir des degrés d'oxydation et des nombres d'électrons de valence (NEV) cohérents. Il semble donc que cette formule de Lewis permet au mieux de représenter la configuration du système  $\pi$  des complexes **84**, **85**, **89** et **90**.

Le diagramme d'orbitale moléculaire du complexe **87** est représenté Schéma III.30 et figure III.9 (voir Annexes). Pour simplifier la situation, la contribution  $\pi$  du métallacycle n'a pas été prise en compte. Le résultat montre un  $\text{BO}^{\pi}_{\text{tot}}$  de 4, la formule de Lewis de ce complexe sera donc équivalente à celle des complexes discutés précédemment (Schéma III.31, Annexes).

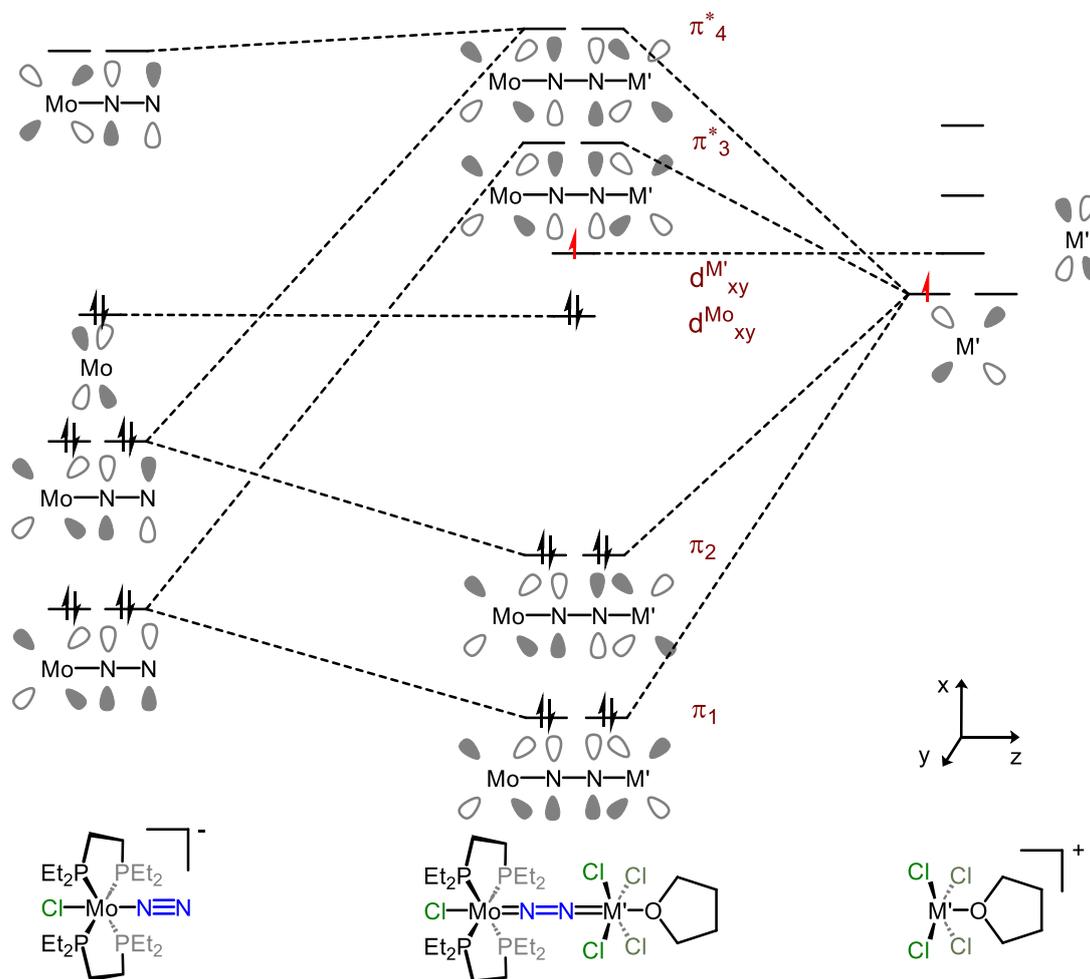
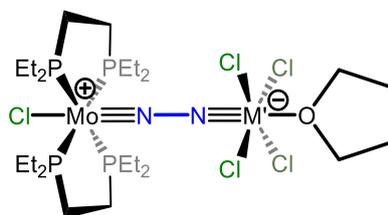


Schéma III.18 : Diagramme d'orbitale moléculaire qualitatif des complexes **84**, **85**, **89** et **90**. L'électron représenté en rouge correspond à l'électron supplémentaire présent dans les complexes **89** et **90**, il n'est présent dans les complexes **84** et **85**.



Mo(IV), NEV = 18  
M'(V), NEV = 16 (**84** et **85**) ou 17 (**89** et **90**)

Schéma III.19 : Formule de Lewis correcte des complexes **84**, **85**, **89** et **90**.

La réflexion se complexifie en étudiant le complexe **83**. Ce complexe a été, comme précédemment, scindé en deux fragments. Le fragment  $[\text{Mo}(\text{Cl})(\text{depe})_2(\text{N}_2)]^-$ , dont les orbitales ont été discutés dans le paragraphe précédent, et le fragment  $[\text{Zr}(\text{Cl})(\text{Cp})_2]^+$  (groupe de symétrie  $C_s$ ). Les orbitales frontières de ce dernier ont été déterminées à partir des travaux de J. W. Lauher et de R. Hoffmann.<sup>49</sup> Cet article nous indique que ce fragment a, comme orbitales frontières, une orbitale  $1a'$ , une orbitale  $2a'$  et enfin une orbitale  $1a''$  (voir Schéma III.20 à droite). En positionnant adéquatement ces orbitales par rapport au premier fragment, on peut s'apercevoir que seulement l'orbitale  $2a'$  peut se recouvrir avec le système  $\pi$  du fragment  $[\text{Mo}(\text{Cl})(\text{depe})_2(\text{N}_2)]^-$ . L'orbitale  $2a'$  interagit alors avec trois orbitales  $\pi$  de  $[\text{Mo}(\text{Cl})(\text{depe})_2(\text{N}_2)]^-$ . Ces interactions nous permettent de dessiner le diagramme d'orbitale moléculaire du complexe **83** (Schéma III.20, au centre). Ce diagramme a ensuite été vérifié par DFT en optimisant la structure du complexe **83** et en comparant ses orbitales avec celles déterminées avec le diagramme représenté Schéma III.20. Les orbitales obtenues sont représentées Figure III.10 (voir Annexes) et sont en adéquations avec le diagramme d'orbitales moléculaires qualitatif.

Dans ce diagramme, on peut identifier trois orbitales liantes, quatre orbitales non-liantes et trois orbitales anti-liantes. Dans les orbitales non-liantes, une provient d'une orbitale du fragment  $[\text{Mo}(\text{Cl})(\text{depe})_2(\text{N}_2)]^-$  qui n'a pas interagit avec le deuxième fragment,  $\pi_4$ . Cette orbitale est considérée comme non-liante car elle est composée d'une interaction liante (entre le molybdène et l'azote) et d'une interaction anti-liante (entre les deux azotes). Après l'ajout des 10 électrons  $\pi$  du système dans le diagramme d'orbitales moléculaires, on peut s'apercevoir qu'il y a 6 électrons positionnés dans des orbitales liantes et aucun dans des orbitales anti-liantes. Cela implique un  $\text{BO}^{\pi}_{\text{tot}}$  de 3, et donc la formule de Lewis de ce complexe devra être composée de trois liaisons  $\pi$ . Le complexe **83** doit être représenté avec des doubles liaisons entre les atomes  $\text{Mo}-\text{N}-\text{N}-\text{Zr}$  (Schéma III.21). Cette formulation permet d'avoir un atome de molybdène à un état d'oxydation +II et avec 18 électrons de valence et un atome de zirconium à un état d'oxydation de +IV et 18 électrons de valence. Si la même formule de Lewis pour que les complexes **84**, **85**, **89** et **90** avait été utilisée ( $\text{Mo}^+ \equiv \text{N}-\text{N} \equiv \text{Zr}^-$ ), l'atome de zirconium aurait eu 20 électrons de valence, et n'aurait donc pas satisfait la règle des 18 électrons.

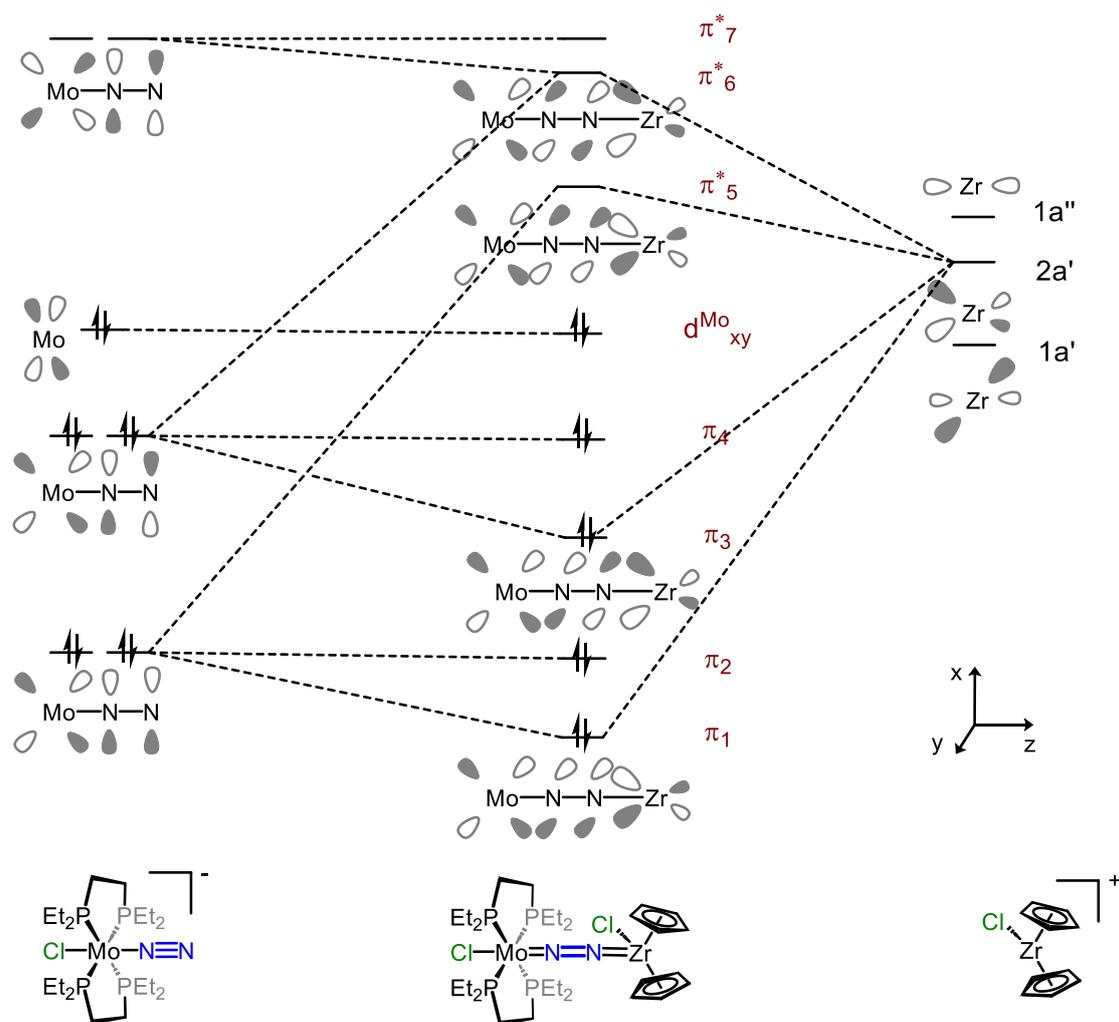


Schéma III.20 : Diagramme d'orbitale moléculaire qualitatif du complexe **83**.

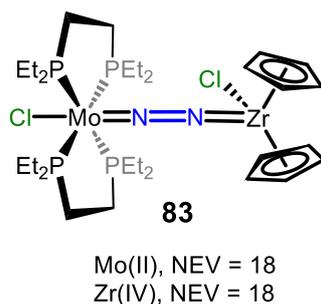


Schéma III.21 : Formule de Lewis correcte du complexe **83**.

Pour finir cette étude, nous nous sommes intéressés au complexe **89**. Dans ce complexe, deux entités  $[\text{Mo}(\text{Cl})(\text{depe})_2(\text{N}_2)]$  sont présentes et sont orthogonales. Pour cette étude nous allons considérer l'interaction entre un fragment  $[\text{Mo}(\text{Cl})(\text{depe})_2(\text{N}_2)]^-$  et le fragment  $[\text{Mo}(\text{Cl})(\text{depe})_2(\mu\text{-N}_2)\text{Nb}(\text{Cl})_3(\text{THF})]^+$ . Pour simplifier la discussion nous allons considérer le deuxième fragment comme ayant le même diagramme d'orbitale moléculaire que le complexe

**86.** Les diagrammes moléculaires des deux fragments ont donc déjà été discutés. Les atomes Mo–N–N dans le premier fragment seront considérés comme étant sur l’axe x alors que les atomes Mo–N–N–Nb du deuxième fragment seront considérés comme étant sur l’axe z. Le diagramme d’orbitale moléculaire du complexe **88** a été représenté dans le Schéma III.22. Les orbitales du fragment  $[\text{Mo}(\text{Cl})(\text{depe})_2(\text{N}_2)]^-$  sont situés soit sur le plan xy soit sur le plan xz. Dans le cas du deuxième fragment les orbitales sont situés soit sur le plan xz soit sur le plan yz. Les orbitales du plan yz de ce deuxième fragment interagissent avec aucune orbitale du premier fragment ( $\pi_3$ ,  $\pi_5$ ,  $\pi^*_8$  et  $\pi^*_9$ , Schéma III.22 pointillés violets). Sur le plan xy, les orbitales du fragment  $[\text{Mo}(\text{Cl})(\text{depe})_2(\text{N}_2)]^-$  ne peuvent interagir qu’avec l’orbitale  $d_{xy}$  du niobium. Ces interactions sont semblables à celles décrites dans le diagramme d’orbitales moléculaires des complexes **84**, **85**, **89** et **90** et permettent de former les orbitales  $\pi_3$ ,  $\pi_5$ ,  $\pi^*_8$  et  $\pi^*_9$  (Schéma III.22 pointillés rouges). Toutes les orbitales des deux fragments positionnées sur l’axe xz ont la bonne symétrie pour interagir entre elles. Les interactions entre ces sept orbitales ont permis de former les orbitales  $\pi_1$ ,  $\pi_2$ ,  $\pi_4$ ,  $\pi_6$ ,  $\pi^*_7$ ,  $\pi^*_{10}$  et  $\pi^*_{11}$  (Schéma III.22 pointillés noirs). Comme précédent, ce diagramme a été vérifié en le comparant avec les orbitales obtenues suite à l’optimisation du complexe **88**, en DFT. Les résultats sont représentés Figure III.11 (voir Annexes) et sont en accords avec le diagramme dessiné Schéma III.22.

Les 20 électrons du système  $\pi$ , 10 venant de chaque fragment, sont ajoutés dans les orbitales du complexe **88**. Sur ces 20 électrons, 14 électrons sont sur des orbitales liantes et aucun électron est sur une orbitale anti-liante. L’orbitale  $\pi_6$  est considérée comme une orbitale non-liante étant donnée qu’il y a deux interactions liantes et deux interactions anti-liantes (Schéma III.34 Annexe). Le  $\text{BO}^{\pi}_{\text{tot}}$  de ce complexe est donc de 7, cela implique que sept liaisons  $\pi$  doivent être présentes dans la formule de Lewis du complexe **88**. Pour satisfaire cette observation, il est possible de différencier les deux entités  $[\text{Mo}(\text{Cl})(\text{depe})_2(\text{N}_2)]$ . L’une peut être représentée avec une triple liaison entre les azotes et les métaux et une simple liaison entre les azotes, comme dans les complexes **84**, **85**, **87**, **89** et **90**, et la deuxième peut être représentée avec des doubles liaisons entre chaque atome, comme dans le complexe **83**. En ajoutant une charge négative sur le niobium et une charge positive sur l’atome de molybdène (ayant une triple liaison avec l’azote), comme dans les complexes **84**, **85**, **87**, **89** et **90**, le niobium a un degré d’oxydation de +V et 18 électrons de valence alors que les atomes de molybdène ont un degré d’oxydation de +II et +IV et ont 18 électrons de valence (Schéma III.23). Cette différence de liaison entre les deux entités  $[\text{Mo}(\text{Cl})(\text{depe})_2(\text{N}_2)]$  est confirmée par la structure RX du complexe **88**. En effet, une liaison N–N est plus longue, 1,253(11) Å, que l’autre, 1,225(10) Å.

La première se rapproche des longueurs de liaison N–N observées dans les complexes **84**, **85**, **87**, **89** et **90** (1,254-1,262 Å), alors que la deuxième se rapproche de la longueur de liaison N–N observée dans le complexe **83** (1,208 Å).

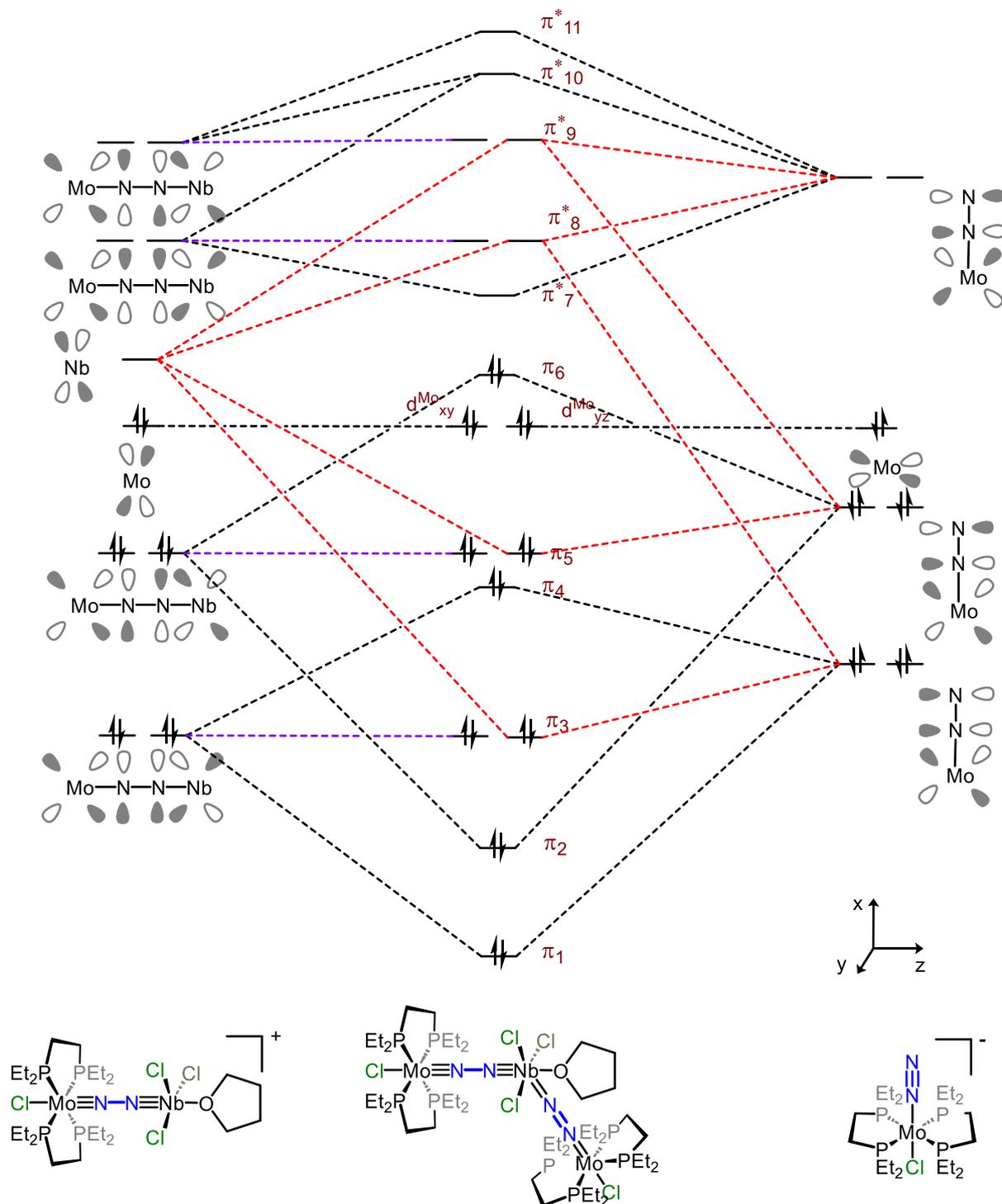
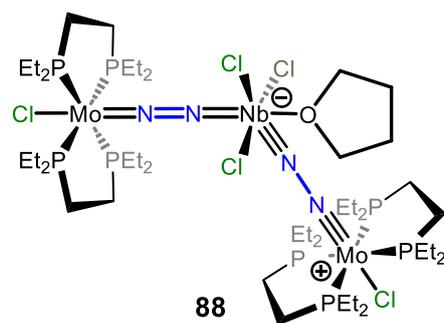


Schéma III.22 : Diagramme d'orbitale moléculaire qualitatif du complexe **88**.



Mo(II) et Mo(IV), NEV = 18  
 Nb(V), NEV = 18

Schéma III.23 : Formule de Lewis correcte du complexe **88**.

### III.2.3. Réactivité :

Depuis le début de ce chapitre, la synthèse de complexes hétérobiméalliques avec un ligand diazote pontant a été décrite. Grâce à cette approche, le ligand diazote a pu être plus ou moins activé en fonction des chlorures métalliques utilisés. À partir de ces composés, nous souhaiterions tirer parti de cette activation pour former des liaisons C–N. Dans cette optique, différents tests de réactivités ont été menés sur les complexes précédemment synthétisés.

Dans les complexes synthétisés précédemment, une liaison triple est représentée entre le métal M' et l'azote montrant une liaison forte entre l'azote et le métal. Les composés imidures sont également représentés avec une triple liaison entre le métal et l'azote et pourraient être comparés aux complexes précédents. Ces composés sont connus pour former des composés organo-azotés en réagissant avec un équivalent d'alcyne.<sup>50</sup> Un système catalytique a également été développé pour former un pyrrole à partir de deux équivalents d'alcyne, un demi-équivalent de diazène et un complexe de titane comme catalyseur.<sup>51</sup> Dans ces réactions la première étape est une cycloaddition [2+2] entre l'alcyne et l'imidure de titane. Suite à ces travaux, nous souhaitons appliquer cette réactivité sur les complexes hétérobiméalliques synthétisés précédemment.

Pour cela, un alcyne, le 3,3 diméthyl-1-butyne, a été ajouté sur le complexe [MoCl(depe)<sub>2</sub>(μ-N<sub>2</sub>)TaCl<sub>4</sub>(THF)] **84** dans le toluène. Aucune réaction n'a été observée, même quand la solution a été chauffée. L'absence de réactivité peut être due à l'impossibilité pour l'alcyne de se coordonner au tantale car aucun site de coordination vacant n'est présent. Pour

rendre un site de coordination vacant, l'abstraction d'un ligand chlorure de l'atome de tantale a été effectuée. Pour cela, un équivalent de TIBAr<sup>F</sup> (BAr<sup>F</sup> = Tetrakis(3,5-bis(trifluorométhyl)phényl)borate) a été ajouté sur une solution du complexe **84** dissous dans le toluène. Après un jour sous agitation, le signal correspondant au complexe **84**, en RMN <sup>31</sup>P, a disparu et un nouveau signal est présent à 42,7 ppm. La formation d'un précipité blanc est observée pendant la réaction, correspondant vraisemblablement à du chlorure de thallium. À partir de ces observations, nous avons conclu que le complexe [MoCl(depe)<sub>2</sub>(μ-N<sub>2</sub>)TaCl<sub>3</sub>(THF)][BAr<sup>F</sup>] **91** a été synthétisé suite à l'abstraction d'un ligand chlorure sur le complexe **84** (Schéma III.24). Sur le complexe **91**, un site de coordination est vacant, le 3,3 diméthyl-1-butyne a alors été ajouté sur ce complexe dans le toluène. Comme dans la réaction avec le complexe **84**, aucune réaction n'est observée, même quand le mélange est chauffé au reflux du toluène.

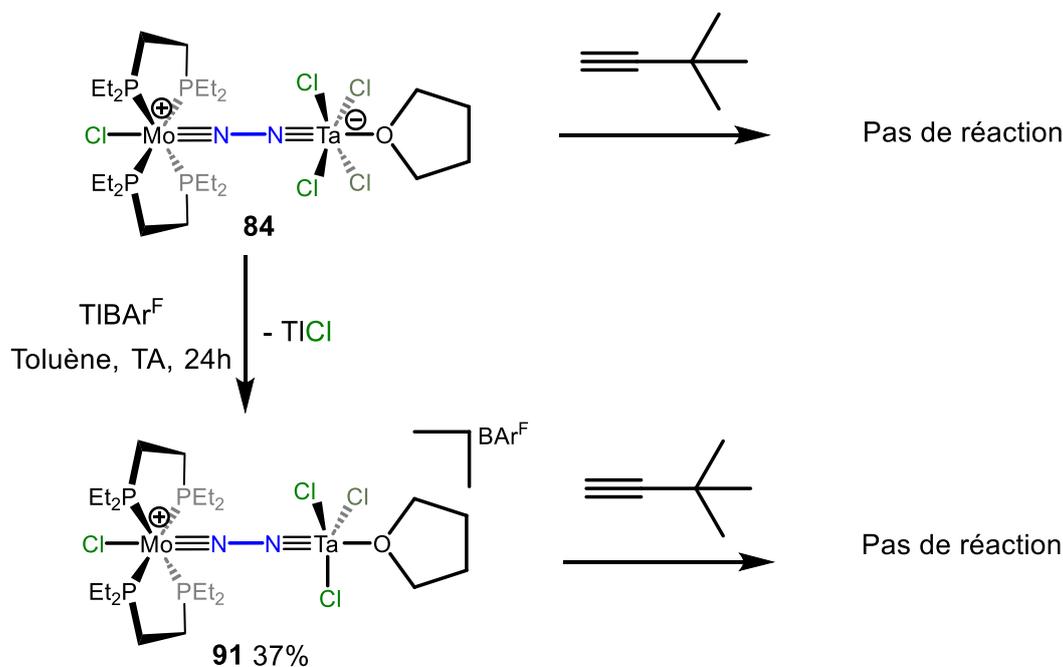


Schéma III.24 : Réactivité des complexes **84** et **91** avec le 3,3 diméthyl-1-butyne.

Au vue du manque de réactivité pour la réaction entre un alcyne et les complexes **84** et **91**, nous nous sommes tournés vers le complexe **87**. En effet, dans ce composé deux liaisons Ta-C sont présentes. Nous envisageons, donc, de pouvoir transférer ces carbones vers le ligand diazote pour former une ou plusieurs liaisons C-N. Dans cette optique, la réduction du complexe **87** avec du graphite de potassium a été étudiée. Différents nombres d'équivalents de KC<sub>8</sub> ont été testés. Quand quatre équivalents ont été ajoutés dans une solution du complexe **87**

dissous dans le THF, seul le complexe  $[\text{Mo}(\text{depe})_2(\text{N}_2)_2]$  est observé comme produit en RMN  $^{31}\text{P}$  après 24 h de réaction (Schéma III.25). Il est important de noter que cette réaction a été réalisée sous une atmosphère de diazote. En RMN  $^1\text{H}$ , les signaux correspondants au métallacycle ne sont plus présents. Il est possible qu'un complexe paramagnétique de tantale se soit formé, mais il n'a pas été déterminé. Les réactions avec d'autres stœchiométries de  $\text{KC}_8$  ( $n = 1, 2$  ou  $3$ ) ont montré la formation de plusieurs produits, en RMN  $^{31}\text{P}$ , qui n'ont pas été identifiés.

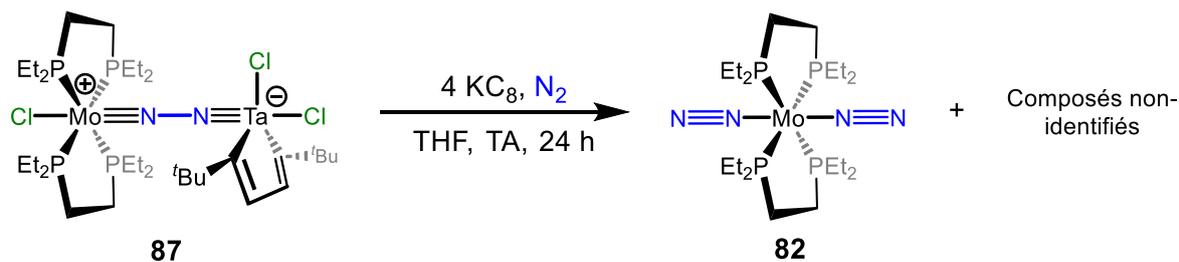


Schéma III.25 : Réduction du complexe **87** avec 4 équivalents de graphite de potassium.

De même que pour le complexe **84**, l'abstraction d'un chlorure sur le complexe **87** par le  $\text{TlBAR}^{\text{F}}$  a été réalisée. Le chlorure de thallium a été ajouté sur le complexe **87**. Après 24 h d'agitation, un nouveau signal en RMN  $^{31}\text{P}$  est observé et est le seul signal présent sur le spectre. Comme dans la réaction avec le complexe **84**, un précipité blanc se dépose durant la réaction et a été attribué au sel  $\text{TlCl}$ . À partir de ces observations, nous avons conclu que le complexe **92** se forme (Schéma III.26). Des tentatives de cristallisation de ce composé ont été menées mais n'ont pas été concluantes.

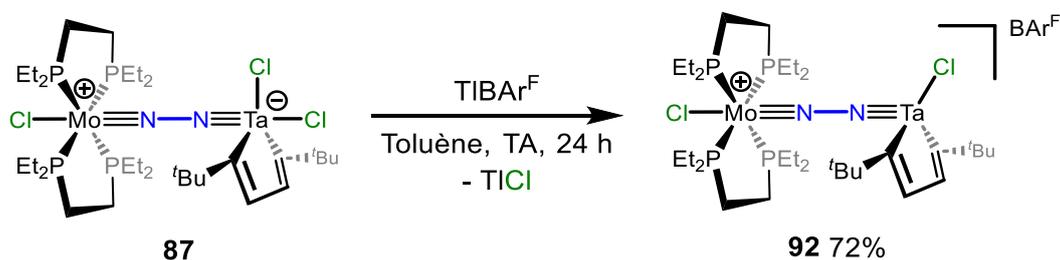
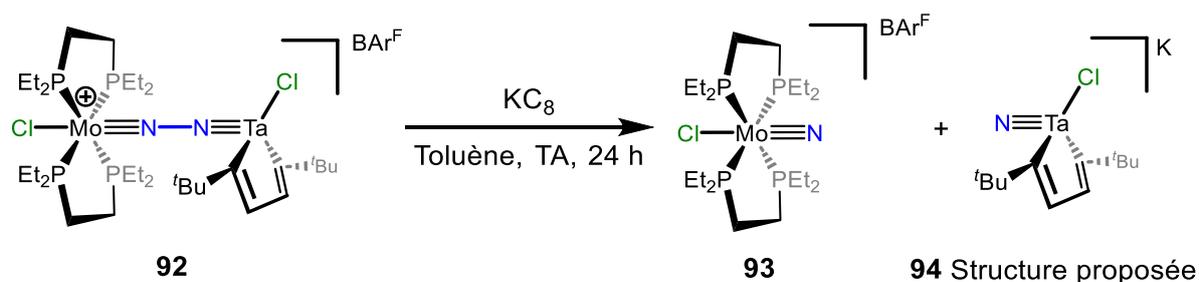


Schéma III.26 : Abstraction d'un ligand chlorure du complexe **87** par le sel de thallium ( $\text{TlBAR}^{\text{F}}$ ).

Une fois le complexe **92** synthétisé, nous l'avons fait réagir avec 1 équivalent de  $\text{KC}_8$ . Après 24 h de réaction, le signal correspondant au complexe **92** a disparu en RMN  $^{31}\text{P}$  et aucun nouveau signal n'est apparu. La solution est alors filtrée pour retirer le graphite puis concentrée.

Quelques millilitres de pentane ont été ajoutés puis, après 1 jour, des cristaux incolores sont présents dans le pilulier. Ces cristaux ont été analysés par DRX. Cette analyse a permis d'obtenir la structure du complexe **93** (Figure III.7). Ce composé est un nitrure de molybdène à l'état d'oxydation +V. Le molybdène a, alors, 1 électron d ( $d^1$ ) donc le complexe **92** est paramagnétique, ce qui explique pourquoi il n'a pas été observé en RMN du phosphore. La formation du nitrure **93** implique qu'une rupture de la liaison N–N dans le complexe **92** a eu lieu (Schéma III.27). Pour déterminer la structure du composé possédant la partie tantale, le surnageant a été analysé par RMN  $^1\text{H}$ . Cette analyse n'a pas permis d'observer des signaux pouvant correspondre aux protons positionnés sur le métallacycle.

En 2005, le groupe de Cummins a publié un article où la rupture de la liaison N–N, dans un complexe hétérobimétallique avec un ligand diazote pontant, est décrite.<sup>52</sup> Dans cet exemple, il s'agit d'un complexe bimétallique Mo–Nb, le molybdène et le niobium ont des degrés d'oxydation de, respectivement, +VI et +IV (en suivant la formule de Lewis proposée par Hasanayn *et al.*<sup>48</sup>). Après l'ajout d'un équivalent de  $\text{KC}_8$ , deux produits se forment, un nitrure de Mo(VI) et un nitrure anionique de Nb(V), résultant de la rupture de la liaison N–N. En comparant cet exemple avec notre réaction précédente, on peut proposer le complexe **94** comme produit de cette réaction. Le complexe **94** correspond à un nitrure anionique de Ta(V) (Schéma III.27). Malheureusement aucune preuve expérimentale de la formation de ce complexe n'a pu être obtenue.



*Schéma III.27 : Réduction du complexe 92.*

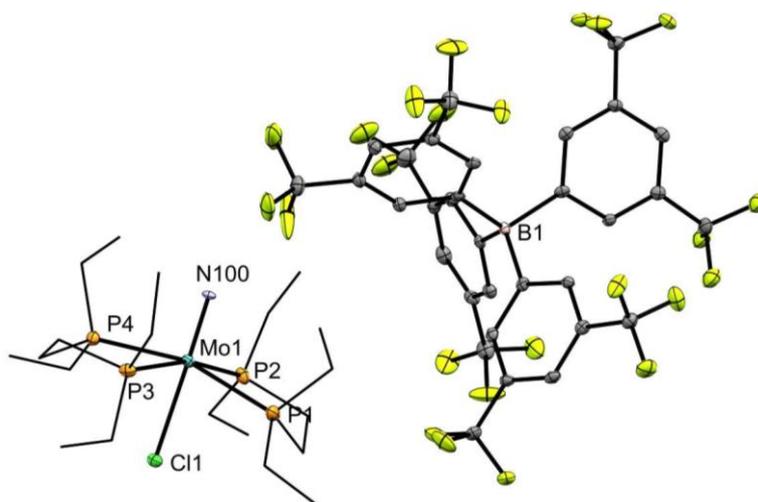


Figure III.7 : Structure du complexe **93**. Les ellipsoïdes sont représentés à 30 % de probabilité. Les hydrogènes sont omis pour plus de clarté. Longueurs de liaison [Å] et angles [°] les plus pertinents : Cl1–Mo1 2,5554(12) ; Mo–N100 1,683(3) ; Cl1–Mo1–N100 178,35(12).

### III.3. Conclusion

Dans ce chapitre, la synthèse de 7 nouveaux complexes hétérobimétalliques avec un ligand diazote pontant a été décrite (Schéma III.28). Ces composés ont été synthétisés par l'addition 1,3 d'un chlorure métallique sur le complexe  $[\text{Mo}(\text{depe})_2(\text{N}_2)_2]$ . La structure de ces complexes a pu être déterminée par des analyses DRX sur monocristal, ces données ont permis de comparer les longueurs de liaisons et les angles des complexes. Tous ces composés ont une entité identique,  $[\text{Mo}(\text{Cl})(\text{depe})_2(\text{N}_2)]$  (deux pour le complexe **88**), et une entité qui les différencie. Cette dernière est composée d'un métal (Groupe 4, 5 ou 6) coordonné par plusieurs ligands. Il a été démontré que la nature de cette deuxième entité a une influence importante sur l'activation du ligand diazote. En effet plus le métal sera acide de Lewis, plus le ligand diazote sera activé. En nous basant sur les travaux de Hasanayn *et al.*,<sup>48</sup> la formule de Lewis des complexes synthétisés a pu être déterminée. Cette étude a démontré une situation différente en fonction du complexe considéré. Pour déterminer la formule de Lewis des complexes, leurs diagrammes d'orbitales moléculaires ont dû être dessinés pour définir l'ordre de liaison  $\pi$  du complexe.

Ici, des complexes hétérobimétalliques ont été synthétisés en faisant varier la partie acide de Lewis. Il serait maintenant intéressant de modifier la partie riche en électrons (fragment  $[\text{Mo}(\text{Cl})(\text{depe})_2(\text{N}_2)]$  dans notre cas). Des complexes hétérobimétalliques pourraient être synthétisés à partir de complexes de diazote de tungstène, de fer, de ruthénium, etc... Ce changement pourrait, potentiellement, permettre d'accéder à des composés où le ligand diazote pourra être fonctionnalisé.

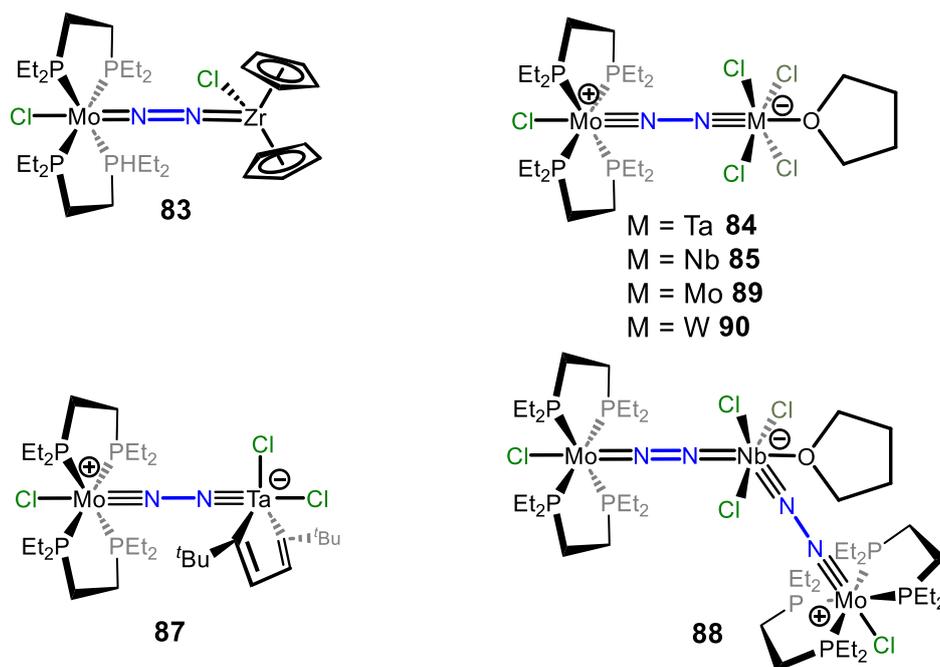


Schéma III.28 : Résumé des complexes hétérobimétalliques synthétisés dans ce chapitre.

Ensuite, des tests de réactivité sur les complexes synthétisés ont été conduits (cycloaddition, abstraction d'un chlorure, réduction). Il semblerait qu'une rupture de la liaison N–N a eu lieu quand le complexe **87** est traité successivement par du TIBAr<sup>F</sup> et du KC<sub>8</sub>. Mais les preuves expérimentales obtenues ne sont pas suffisantes pour l'affirmer. Aucune des réactions réalisées n'ont permis de fonctionnaliser le ligand diazote et de former une liaison C–N.

D'autres réactifs insaturés pourraient être utilisés pour tenter de fonctionnaliser le ligand diazote, comme des allènes,<sup>21</sup> des isocyanates,<sup>21,53</sup> du monoxyde ou dioxyde de carbone<sup>54,55</sup> ou encore des cétones<sup>23</sup>.

### III.4. Annexes

#### III.4.1. Orbitales moléculaires

Complexe **84** :

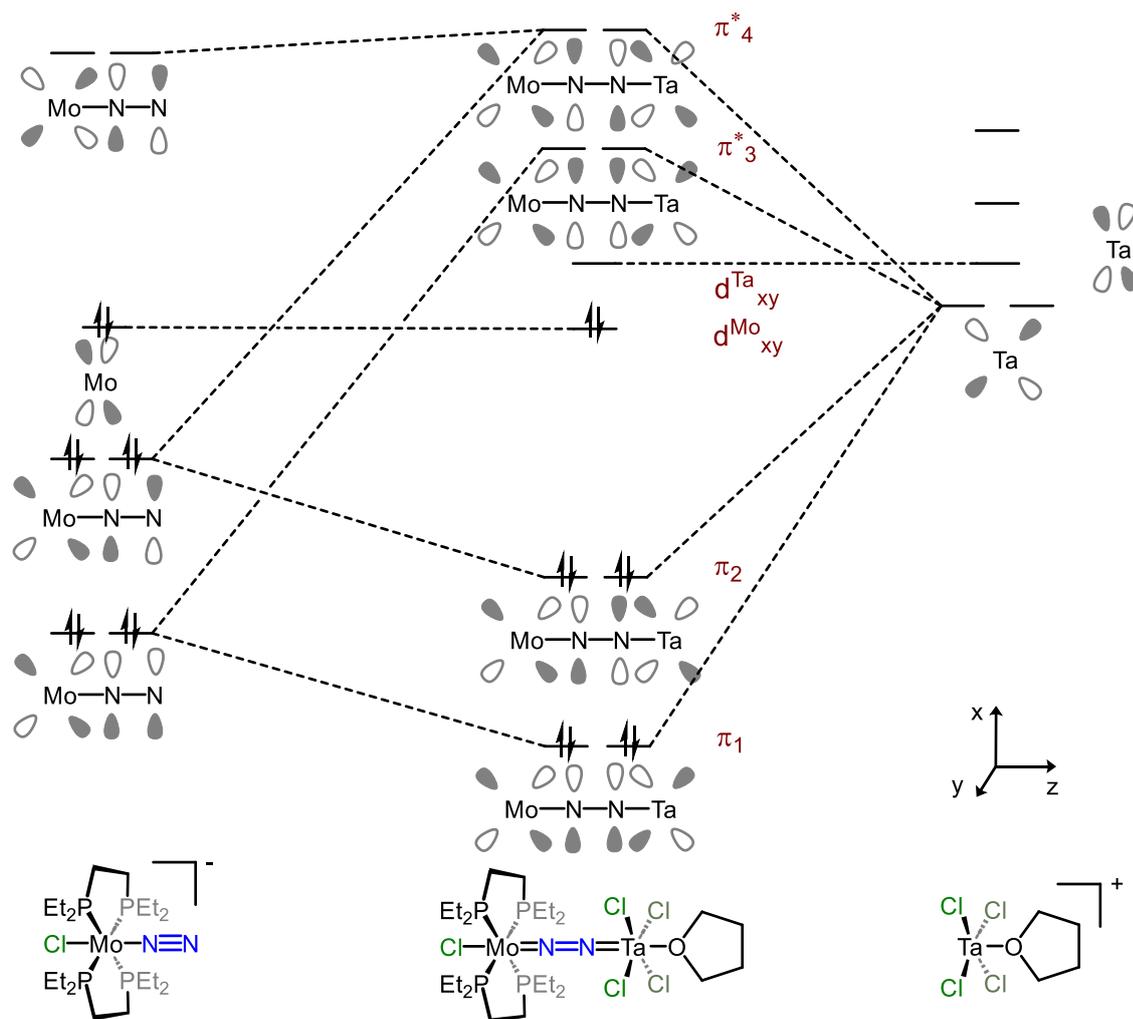


Schéma III.29 : Diagramme d'orbitale moléculaire qualitative du complexe **84**.

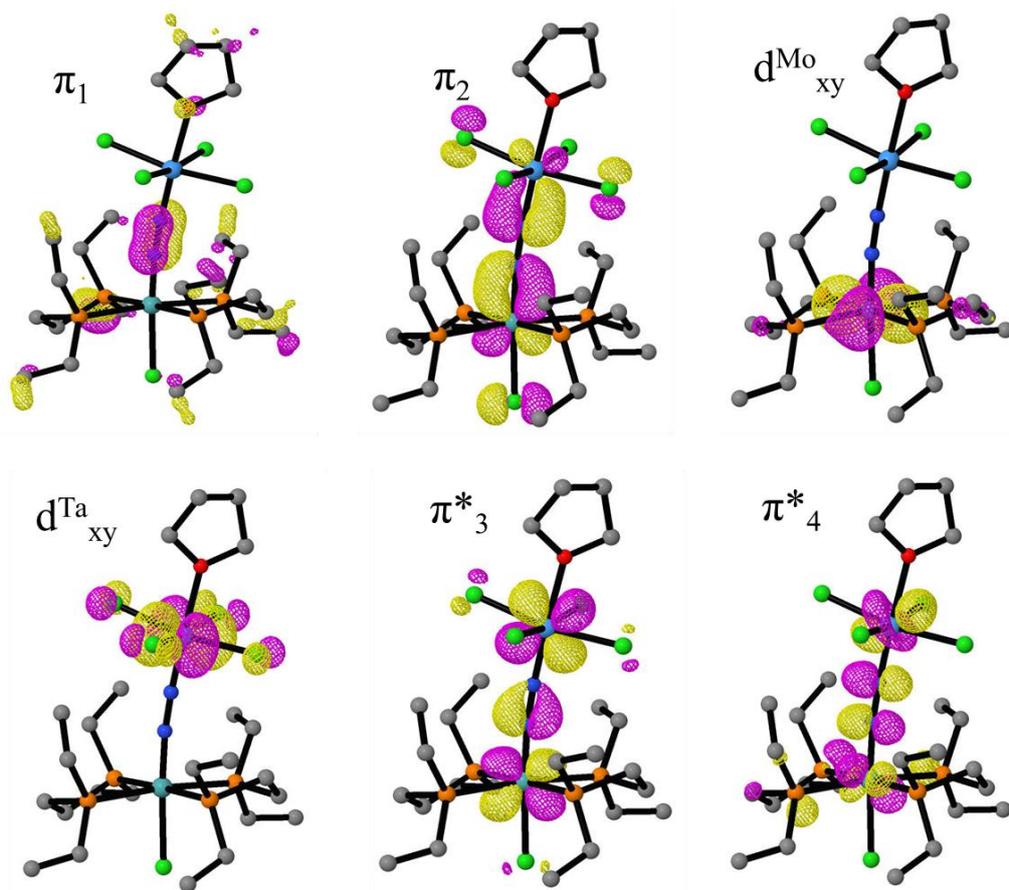


Figure III.8 : Orbitales calculées par DFT (fonctionnelle : B3PW91 ; base : 6-31G\*\*) pour le complexe 84.

Complexe **87** :

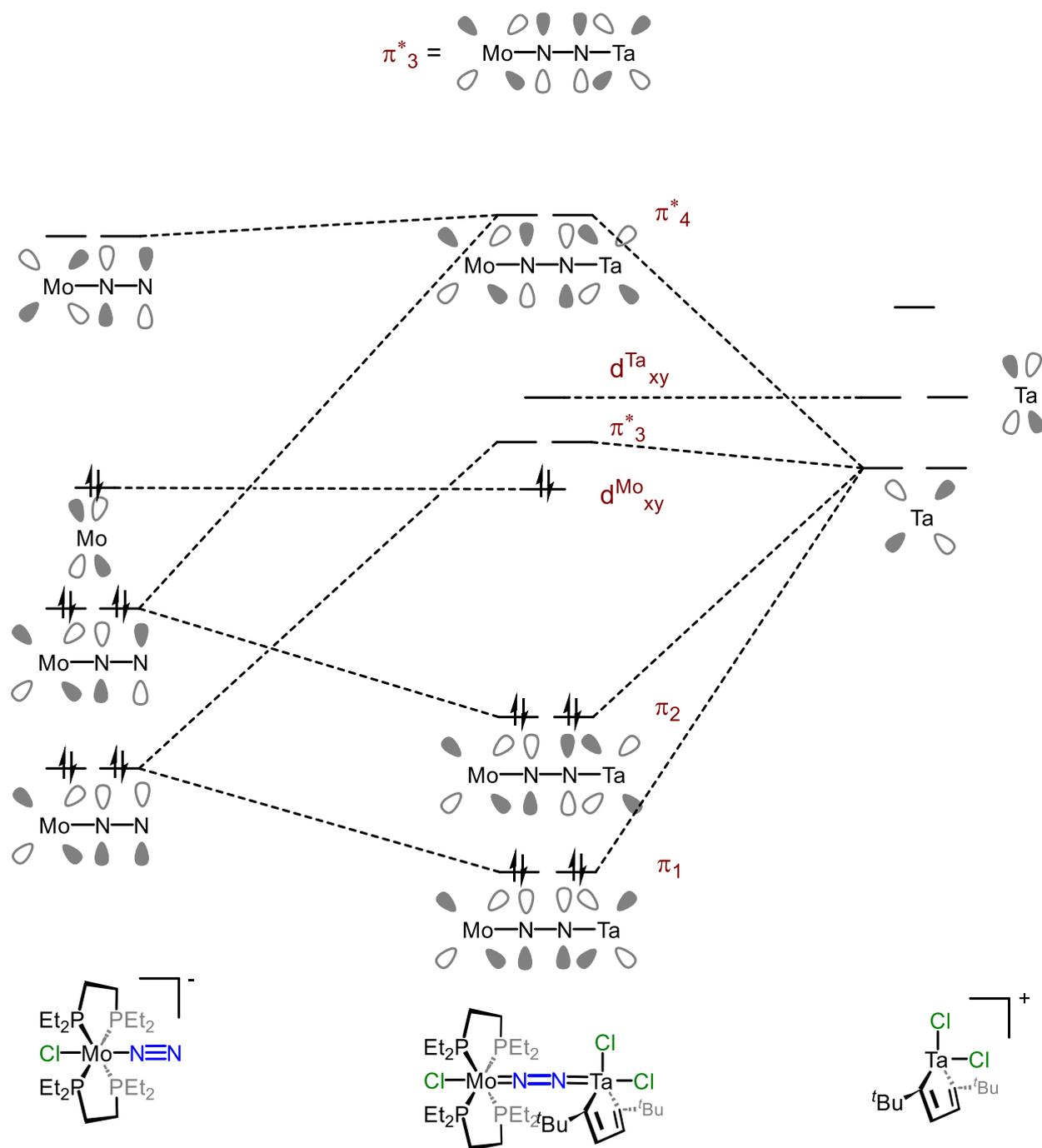
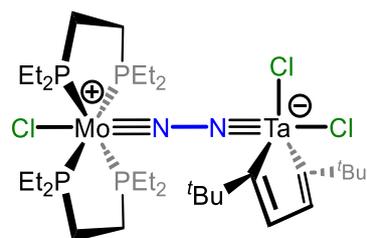


Schéma III.30 : Diagramme d'orbitale moléculaire qualitatif du complexe **87**.



**87**

Mo(IV), NEV 18

Ta(V), NEV 14

Schéma III.31 : Représentation de Lewis du complexe 87.

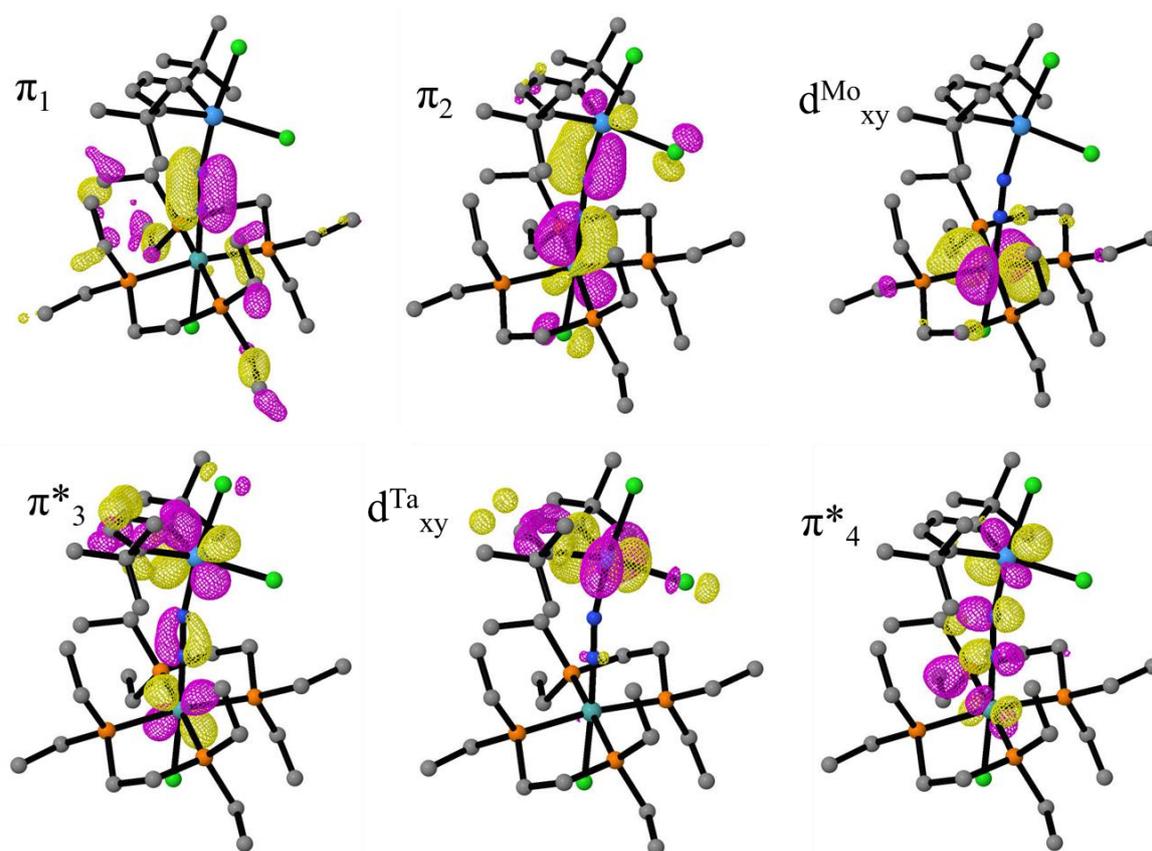


Figure III.9 : Orbitales calculées par DFT (fonctionnelle : B3PW91 ; base : 6-31G\*\*) pour le complexe 87.

Complexe **83** :

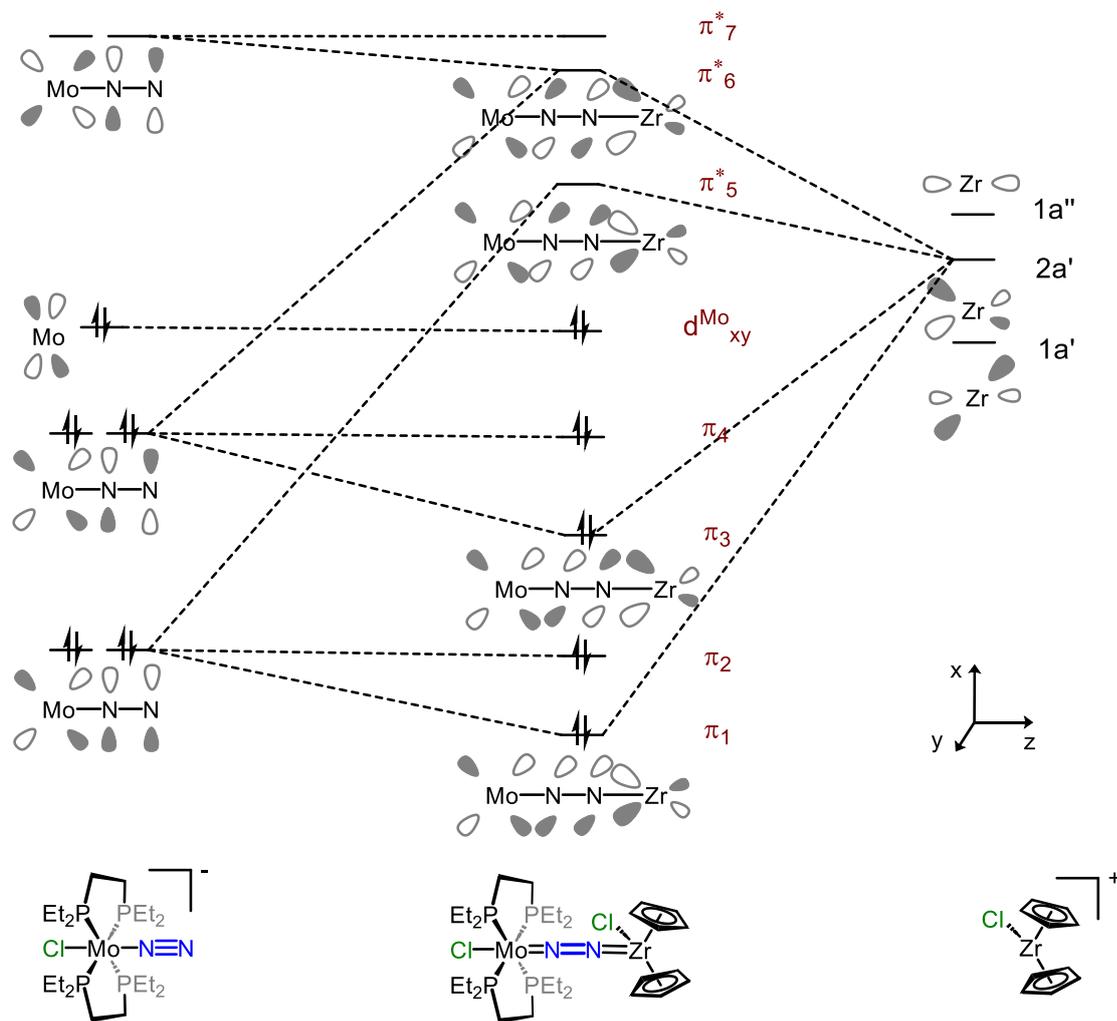


Schéma III.32 : Diagramme d'orbitale moléculaire qualitative du complexe 83.

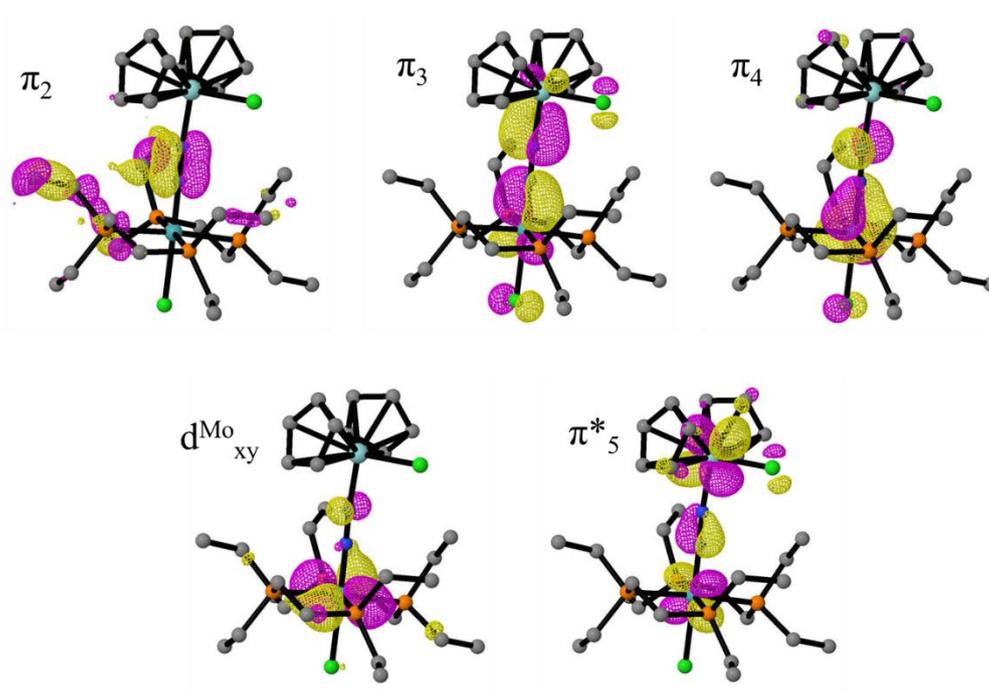


Figure III.10 : Orbitales calculées par DFT (fonctionnelle : B3PW91 ; base : 6-31G\*\*) pour le complexe 83.

Complexe **88** :

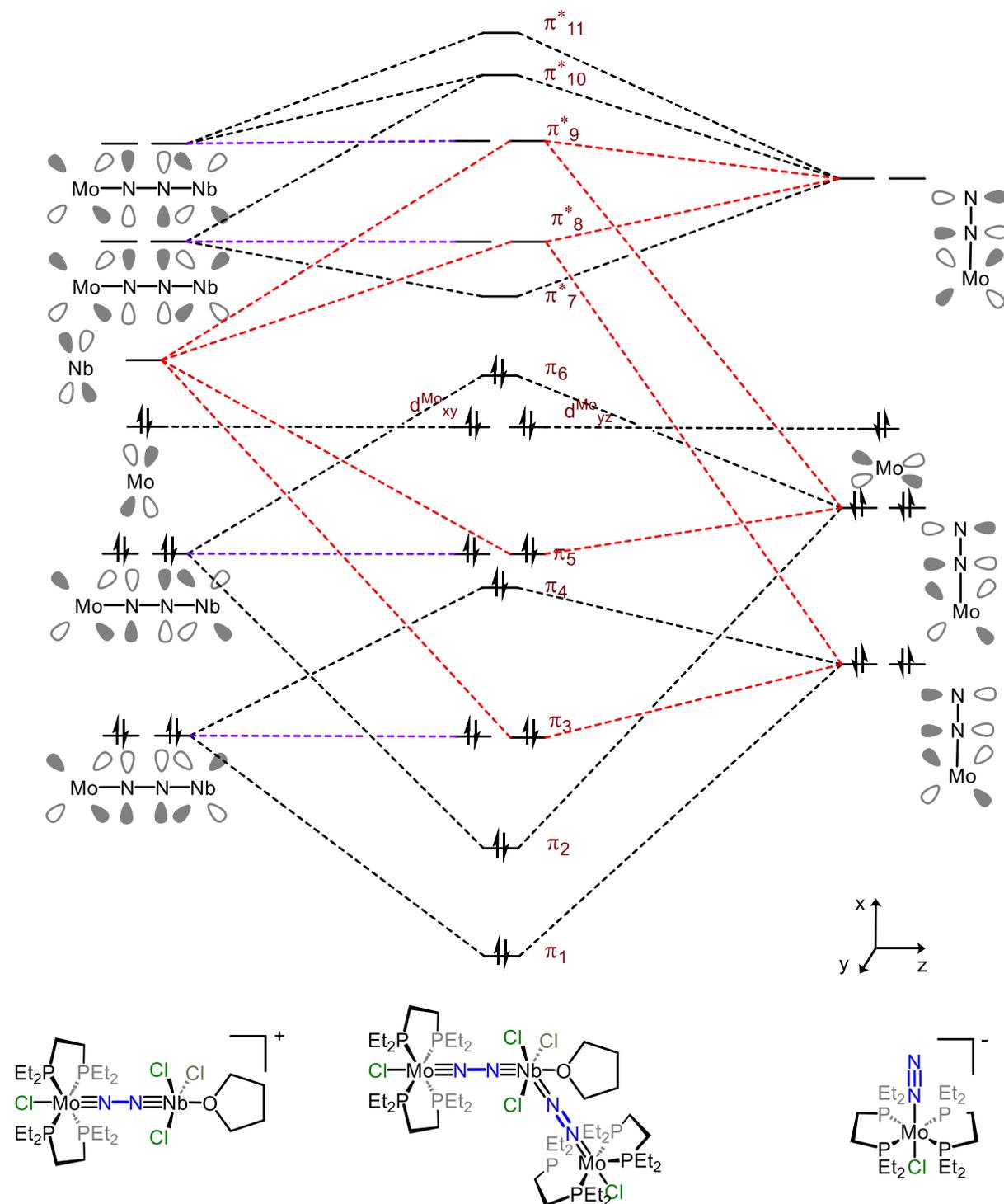


Schéma III.33 : Diagramme d'orbitale moléculaire qualitative du complexe 88.

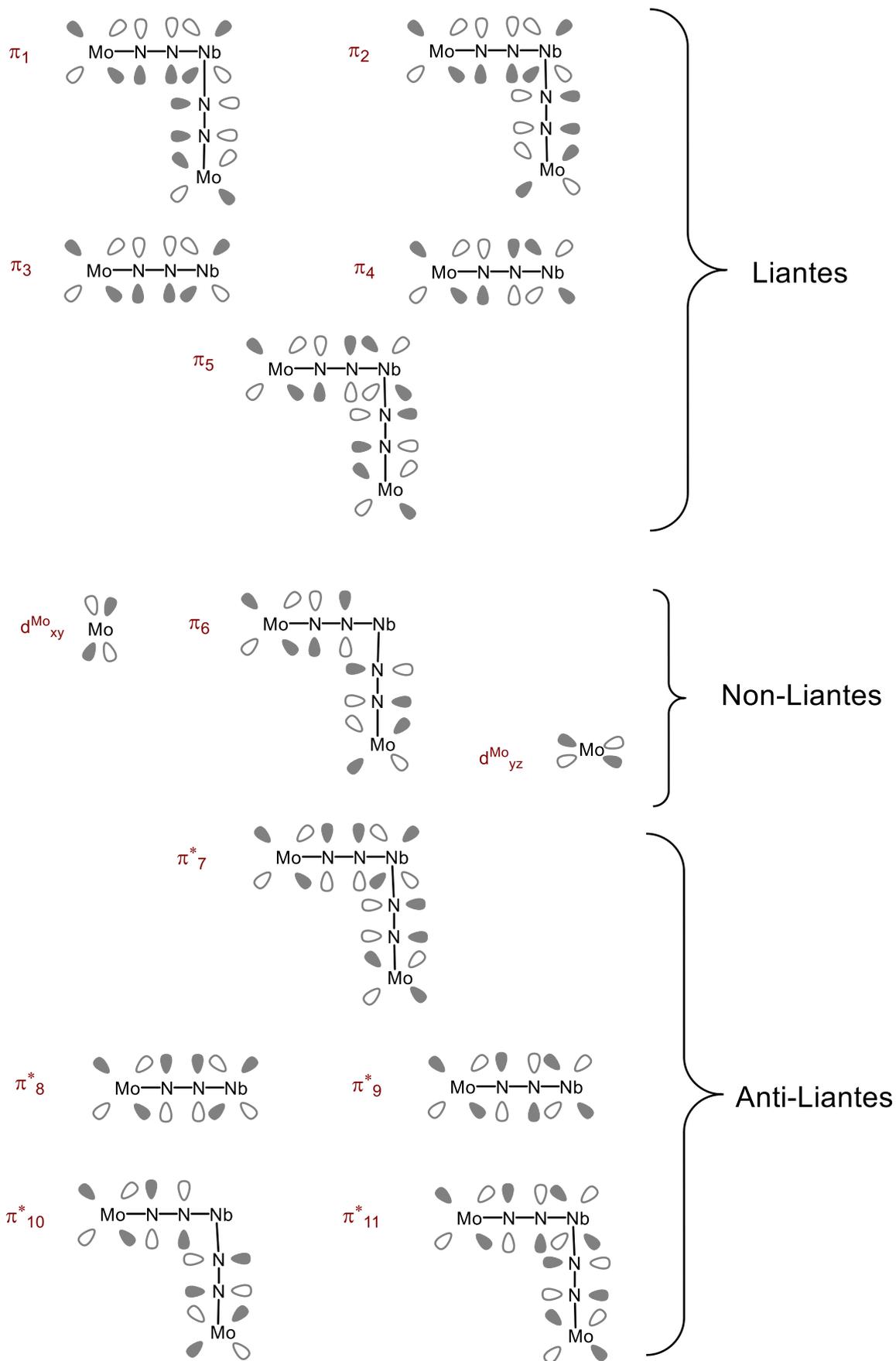


Schéma III.34 : Orbitale moléculaire du complexe 88.

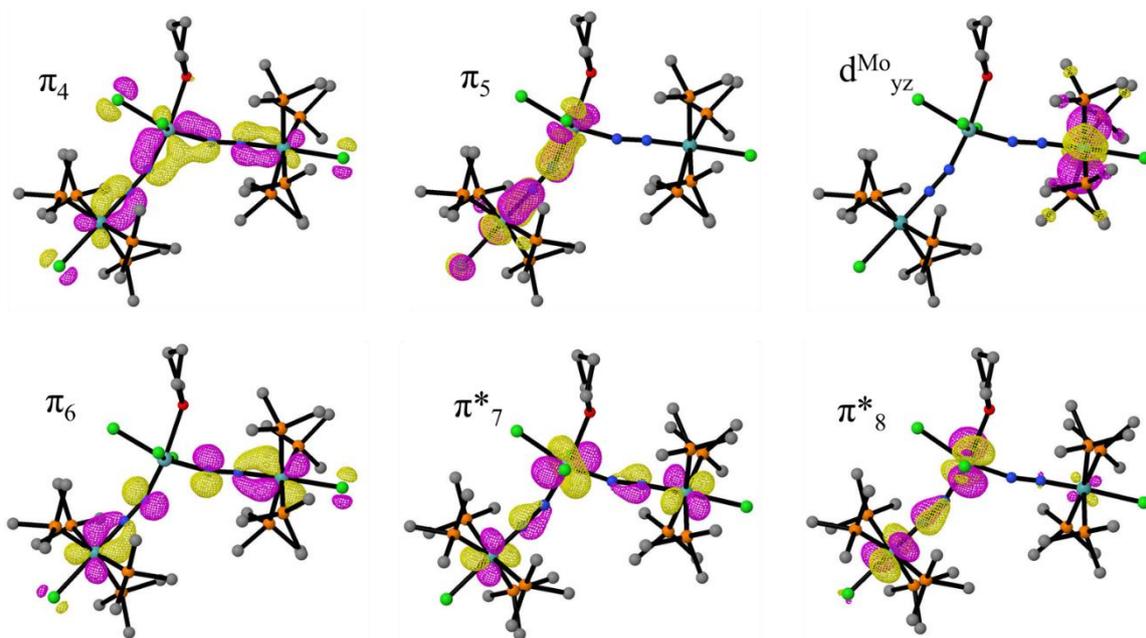


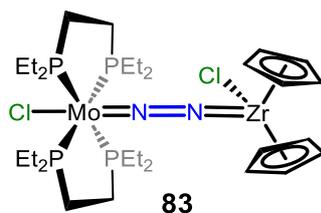
Figure III.11 : Orbitales calculées par DFT (fonctionnelle : B3PW91 ; base : 6-31G\*\*) pour le complexe 88.

### III.4.2. Informations générale :

Toutes les réactions ont été effectuées dans de la verrerie séchée au four avec une exclusion rigoureuse de l'air et de l'humidité, en utilisant une boîte à gants Jacomex remplie d'azote ( $O_2 < 2$  ppm,  $H_2O < 1$  ppm) équipée d'une ligne de vide. Les solvants utilisés ont été pré-séchés (toluène, tétrahydrofurane et pentane par passage dans une machine de purification de solvants Puresolv MD 7) dégazés par des cycles de congélation-pompage-décongélation, séchés sur des tamis moléculaires et stockés dans la boîte à gants. Le THF- $d^8$  (acheté à Eurisotop) a été dégazé par des cycles de congélation-pompage-décongélation, séché sur des tamis moléculaires et conservé dans la boîte à gants.  $MoCl_5$ ,  $NbCl_5$ ,  $TaCl_5$  et  $[Cp_2ZrCl_2]$  ont été achetés chez Strem, ce dernier a été recristallisé à partir de dichlorométhane.  $WCl_4$  a été acheté chez Sigma-Aldrich.  $trans-[Mo(depe)_2(N_2)_2]$  a été préparé à partir de  $MoCl_5$ .<sup>56</sup>  $[Nb_2Cl_6(THT)_3]$  a été synthétisé suivant une procédure déjà publiée.<sup>46</sup> Les spectres RMN  $^1H$ ,  $^{13}C$  et  $^{31}P$  ont été enregistrés dans du THF- $d^8$  en utilisant des tubes RMN équipés de valves J. Young sur un spectromètre Bruker Avance III 400. Les déplacements chimiques sont exprimés en parties par million (ppm) en aval du tétraméthylsilane et sont référencés par rapport aux résonances du solvant résiduel comme étalon interne ( $C_4H_7O$  :  $\delta$  rapporté = 3,58 et 1,72 ppm pour la RMN du  $^1H$ ). Les spectres RMN  $^{13}C$  et  $^{31}P$  ont été calibrés conformément à la recommandation de l'IUPAC en utilisant une échelle de déplacement chimique unifiée basée sur la résonance du proton du tétraméthylsilane comme référence primaire.<sup>57</sup> Les données sont présentées comme suit : déplacement chimique, multiplicité (s = singulet, t = triplet, q = quartet, quint. = quintet, m = multiplet) et intégration. Les spectres infrarouges (IR) ont été enregistrés dans une boîte à gants Jacomex remplie d'azote ( $O_2 < 2$  ppm,  $H_2O < 1$  ppm) sur un spectrophotomètre FT-IR Agilent Cary 630 équipé d'un ATR et sont indiqués en nombres d'ondes ( $cm^{-1}$ ). Les analyses élémentaires ont été effectuées sur des échantillons scellés dans des capsules d'étain sous  $N_2$  par le service analytique du Laboratoire de Chimie de Coordination ; les résultats sont la moyenne de deux mesures indépendantes.

### III.4.3. Synthèse

Synthèse de  $[MoCl(depe)_2(\mu-N_2)ZrCp_2Cl]$  :

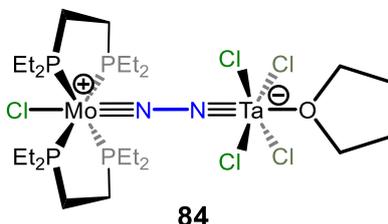


Chemical Formula:  $C_{30}H_{68}Cl_2MoN_2P_4Zr$   
Molecular Weight: 838,86

[Mo(depe)<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (20,0 mg, 35,4 μmol, 1 équiv.) a été dissous dans 2 mL de toluène. Une solution de toluène (2 mL) de [Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>] (10,2 mg, 35,4 μmol, 1 équiv.) a été ajoutée à la première solution. Le mélange a ensuite été agité et chauffé à 60°C pendant 1 h, temps pendant lequel la solution est devenue violette. Le mélange a été concentré sous vide jusqu'à environ 2 mL et du pentane (4 mL) a été ajouté. Après une nuit à -40°C, des cristaux ont été séparés du surnageant et lavés avec du pentane. Après séchage sous vide, le complexe [MoCl(depe)<sub>2</sub>(μ-N<sub>2</sub>)ZrCp<sub>2</sub>Cl] a été obtenu sous forme de cristaux violets (25,2 mg, 30,4 μmol, 86%).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, THF-d<sup>8</sup>) δ 6,01 (s, 10H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 2,01 (m, 8H, P-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-P), 1,92 (m, 8H, P-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1,79 (m, 8H, P-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1,23 (t, 12H, P-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1,14 (t, 12H, P-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>). **<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, THF-d<sup>8</sup>) δ 110,8 (s, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 21,7 (quint., P-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-P), 18,5 (quint., P-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 17,9 (quint., P-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 8,1 (s, P-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 7,5 (s, P-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>). **<sup>31</sup>P-NMR** (162 MHz, THF-d<sup>8</sup>) δ 51.3 (s). **Elem. Anal.** Calculé pour C<sub>30</sub>H<sub>58</sub>Cl<sub>2</sub>MoN<sub>2</sub>P<sub>4</sub>Zr: C 43,48; H 7,05; N 3,38. Trouvé: C 42,77; H 6,76; N 2,65. **IR (ATR)** ν = 2931, 2896, 2875, 1543, 1457, 1407, 1305, 1232, 1182, 1118, 981, 863, 786, 730.

Synthèse de [MoCl(depe)<sub>2</sub>(μ-N<sub>2</sub>)TaCl<sub>4</sub>(THF)] :



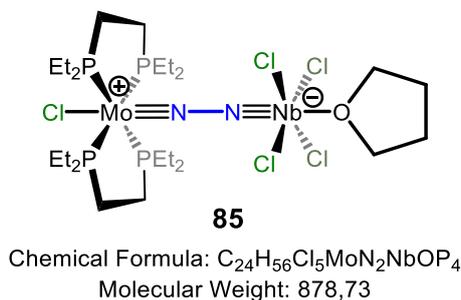
Chemical Formula:  $C_{24}H_{56}Cl_5MoN_2OP_4Ta$   
Molecular Weight: 966,77

[Mo(depe)<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (30,0 mg, 53,2 μmol, 1 équiv.) a été dissous dans 3 mL de THF. Une solution de THF (3 mL) de TaCl<sub>5</sub> (19,1 mg, 53,2 μmol, 1 équiv.) a été ajoutée à la première solution, et un dégagement gazeux a été immédiatement observé. Le mélange a été agité pendant 5 min à

température ambiante, puis concentré sous vide jusqu'à environ 3 mL. La solution de THF résultante a ensuite été recouverte de 4 mL de pentane. Après une nuit à température ambiante, des cristaux ont été séparés du surnageant et lavés avec du pentane. Après séchage sous vide, le complexe  $[\text{MoCl}(\text{depe})_2(\mu\text{-N}_2)\text{TaCl}_4(\text{THF})]$  a été obtenu sous forme de cristaux orange (30,8 mg, 31,9  $\mu\text{mol}$ , 60 %).

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, THF- $d^8$ )  $\delta$  2,16 (q, 8H, P- $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-P}$ ), 1,94 (m, 16H, P- $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_3$ ), 1,29 (t, 12H, P- $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 1,21 (t, 12H, P- $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz, THF- $d^8$ )  $\delta$  21,1 (quint., P- $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-P}$ ), 20,0 (quint., P- $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_3$ ), 17,7 (quint., P- $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_3$ ), 8,1 (s, P- $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 7,0 (s, P- $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ).  $^{31}\text{P-NMR}$  (162 MHz, THF- $d^8$ )  $\delta$  43,6 (s). **Elem. Anal.** Calculé pour  $\text{C}_{24}\text{H}_{55}\text{Cl}_5\text{MoN}_2\text{OP}_4\text{Ta}$  : C 29,85; H 5,74; N 2,90. Trouvé : C 30,07; H 5,66; N 2,40. **IR (ATR)**  $\nu = 2969, 2937, 2907, 1879, 1602, 1577, 1495, 1480, 1454, 1409, 1379, 1252, 1129, 1082, 1029, 1003, 982, 946, 896, 867, 842, 813, 785, 729, 695$ .

Synthèse de  $[\text{MoCl}(\text{depe})_2(\mu\text{-N}_2)\text{NbCl}_4(\text{THF})]$  :

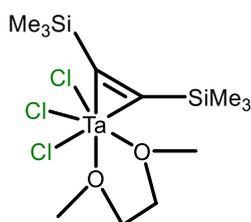


$[\text{Mo}(\text{depe})_2(\text{N}_2)_2]$  (30,0 mg, 53,2  $\mu\text{mol}$ , 1 equiv.) a été dissous dans 3 mL de THF. Une solution de THF (3 mL) de  $\text{NbCl}_5$  (14,4 mg, 53,2  $\mu\text{mol}$ , 1 equiv.) a été ajoutée à la première solution, et un dégagement gazeux a été immédiatement observé. Le mélange a été agité pendant 5 min à température ambiante, puis concentré sous vide jusqu'à environ 3 mL. La solution de THF résultante a ensuite été recouverte de 4 mL de pentane. Après une nuit à température ambiante, des cristaux ont été séparés du surnageant et lavés avec du pentane. Après séchage sous vide, le complexe  $[\text{MoCl}(\text{depe})_2(\mu\text{-N}_2)\text{NbCl}_4(\text{THF})]$  a été obtenu sous forme de cristaux orange (41 mg, 46,7  $\mu\text{mol}$ , 88 %).

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, THF- $d^8$ )  $\delta$  2,20 (m, 8H, P- $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-P}$ ), 2,01 (m, 16H, P- $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_3$ ), 1,31 (t, 12H, P- $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 1,22 (t, 12H, P- $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz, THF- $d^8$ )  $\delta$  21,7 (quint., P- $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-P}$ ), 20,5 (quint., P- $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_3$ ), 18,1 (quint., P- $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_3$ ), 8,5 (s, P- $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-}$

$\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 7.4 (s,  $\text{P}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ).  $^{31}\text{P-NMR}$  (162 MHz,  $\text{THF-d}^8$ )  $\delta$  43.8 (s). **Elem. Anal.** Calculé pour  $\text{C}_{24}\text{H}_{55}\text{Cl}_5\text{MoN}_2\text{OP}_4\text{Nb}$  : C 32.80; H 6.42; N 3.19. Trouvé : C 32.52; H 6.56; N 2.43. **IR (ATR)**  $\nu = 2935, 2874, 1456, 1410, 1352, 1243, 1111, 1031, 869, 837, 817, 759, 734, 673$ .

### Synthèse de $[\text{TaCl}_3(\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3)(\text{dme})]$

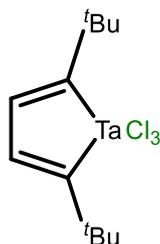


Chemical Formula:  $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{Cl}_3\text{O}_2\text{Si}_2\text{Ta}$   
Molecular Weight: 547,82

La DME (12 mL) est ajouté goutte à goutte sur une suspension de  $\text{TaCl}_5$  (800 mg, 2,23 mmol, 1 eq) dissous dans le toluène (8 mL). La poudre de zinc (200 mg, 1,2 eq) est ajouté sur la solution. Après 45 minutes, la solution est devenue bleu puis le bis(trimethylsilyl)acétylène (0,48 mL, 2,23 mmol, 1 eq) est ajouté, la solution prend alors une couleur brune. La solution est agitée 24 heures. La solution est filtrée pour retirer la poudre de zinc restante et le chlorure de zinc formé. La solution est alors filtrée sous vide pour retirer les volatiles. Le solide est dissous dans 5 mL de toluène puis 10 mL de pentane est ajouté, un précipité blanc est formé. La solution est filtrée pour retirer le précipité puis la solution est cristallisée à  $-40^\circ\text{C}$  pendant une nuit. Le surnageant est retiré pour récupérer les cristaux.  $[\text{TaCl}_3(\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3)(\text{dme})]$  est obtenu comme des cristaux bruns (790 mg, 1,44 mmol, 65%).

**RMN  $^1\text{H}$**  (400 MHz, Toluène- $\text{d}^8$ )  $\delta$  3,56 (s, 3H,  $\underline{\text{C}}\text{H}_3-\text{O}$ ), 3,14 (s, 3H,  $\underline{\text{C}}\text{H}_3-\text{O}$ ), 3,85 (m, 4H,  $\text{O}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{O}$ ), 0,50 (s, 18H,  $\text{Si}-(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ). **RMN  $^{29}\text{Si}$**  (79,5 MHz, Toluène- $\text{d}^8$ )  $\delta$  4,75.

## Synthèse de $[\text{TaCl}_3(\text{C}_4\text{H}_2\text{tBu}_2)]$

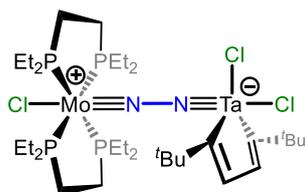


Chemical Formula:  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{Cl}_3\text{Ta}$   
Molecular Weight: 451,59

Le 3,3-diméthyl-1-butyne (0,96 mL, 7,91 mmol, 5,5 éq.) est ajouté dans une solution, thermostatée à 0°C, du complexe  $[\text{TaCl}_3(\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3)(\text{dme})]$  (790 mg, 1,44 mmol, 1 éq.) dissous dans du toluène (17 mL). Ensuite, le trichlorure d'aluminium (237 mg, 1,78 mmol, 1,2 éq.) est ajouté sur la solution de toluène. Le mélange est agité pendant 1 h. La solution orange obtenue est filtrée puis le filtrat est séché sous vide. Le solide est lavé avec 5 mL de pentane pour obtenir  $[\text{TaCl}_3(\text{C}_4\text{H}_2\text{tBu}_2)]$  (560 mg, 1,03 mmol 72 %) comme un solide orange.

**RMN 1H** (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  7,76 (s, 2H,  $\text{HC}=\text{CH}$ ); 1,15 (s, 18H,  $\text{C}-(\text{CH}_3)_3$ ). **IR (ATR)**  $\nu$  2959, 2925, 2860, 1545, 1557, 1457, 1362, 1278, 1200, 1077, 1028, 1012, 987, 832.

## Synthèse de $[\text{MoCl}(\text{depe})_2(\mu\text{-N}_2)\text{TaCl}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{tBu}_2)]$



**87**

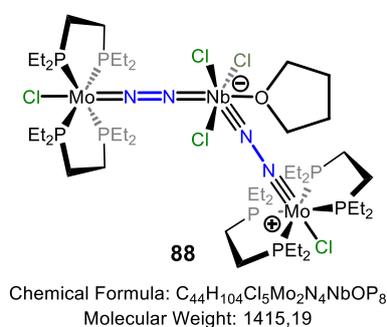
Chemical Formula:  $\text{C}_{32}\text{H}_{68}\text{Cl}_3\text{MoN}_2\text{P}_4\text{Ta}$   
Molecular Weight: 988,05

$[\text{Mo}(\text{depe})_2(\text{N}_2)_2]$  (30,0 mg, 53,2  $\mu\text{mol}$ , 1 equiv.) a été dissous dans 3 mL de THF. Une solution de THF (3 mL) de  $[\text{TaCl}_3(\text{C}_4\text{H}_2\text{tBu}_2)]$  (24,0 mg, 53,2  $\mu\text{mol}$ , 1 equiv.) a été ajoutée à la première solution, et un dégagement gazeux a été immédiatement observé. Le mélange a été agité pendant 5 min à température ambiante, puis concentré sous vide jusqu'à environ 3 mL. La solution de THF résultante a ensuite été recouverte de 4 mL de pentane. Après une nuit à température ambiante, des cristaux ont été séparés du surnageant et lavés avec du pentane.

Après séchage sous vide, le complexe  $[\text{MoCl}(\text{depe})_2(\mu\text{-N}_2)\text{TaCl}_2(\text{C}_4\text{H}_2'\text{Bu}_2)]$  a été obtenu sous forme de cristaux orange (42,1 mg, 42,6  $\mu\text{mol}$ , 80 %).

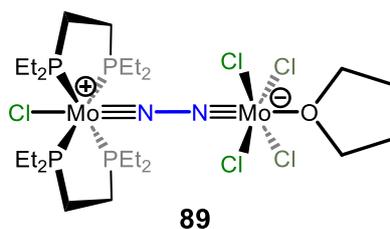
**RMN  $^1\text{H}$**  (400 MHz, THF- $d^8$ )  $\delta$  7,03 (s, 2H,  $\underline{\text{HC}}=\underline{\text{CH}}$ ) ; 2,03 (m, 24H,  $\underline{\text{CH}}_2$ ) ; 1,25 (t, 12H,  $\text{CH}_2-\underline{\text{CH}}_3$ ) ; 1,18 (t, 12H,  $\text{CH}_2-\underline{\text{CH}}_3$ ) ; 1,07 (s, 18H,  $\text{C}-(\underline{\text{CH}}_3)_3$ ). **RMN  $^{31}\text{P}$**  (162 MHz, THF- $d^8$ ) : 45,56 (s). **Elem. Anal.** Calculé pour  $\text{C}_{32}\text{H}_{68}\text{Cl}_3\text{MoN}_2\text{P}_4\text{Ta}$  : C 38,90 ; H 6,94 ; N 2,84 Trouvé : C 39,12 ; H 6,81 ; N 2,77. **IR (ATR)**  $\nu$  2934, 2898, 2874, 1455, 1426, 1409, 1377, 1356, 1274, 1233, 1028, 982, 862, 808.

Synthèse de  $[(\text{MoCl}(\text{depe})_2(\mu\text{-N}_2))_2\text{NbCl}_3(\text{THF})]$  :



$[\text{Mo}(\text{depe})_2(\text{N}_2)_2]$  (30,0 mg, 53,2  $\mu\text{mol}$ , 1 équiv.) a été dissous dans 3 mL de THF. Une solution de THF (3 mL) de  $[\text{Nb}_2\text{Cl}_6(\text{THT})_3]$  (17,6 mg, 26,6  $\mu\text{mol}$ , 0,5 équiv.) a été ajoutée à la première solution, et un dégagement gazeux a été immédiatement observé. Le mélange a été agité pendant 5 min à température ambiante, puis concentré sous vide jusqu'à environ 3 mL. La solution de THF résultante a ensuite été recouverte de 4 mL de pentane. Après une nuit à température ambiante, des cristaux oranges ont été séparés du surnageant et lavés avec du pentane. Après séchage sous vide, le solide cristallin pesait 28,5 mg. L'analyse DRX-monocristal a révélé un complexe de Nb(+V) qui ne pouvait pas être obtenu quantitativement avec la stœchiométrie appliquée.

Synthèse de  $[\text{MoCl}(\text{depe})_2(\mu\text{-N}_2)\text{MoCl}_4(\text{THF})]$  :



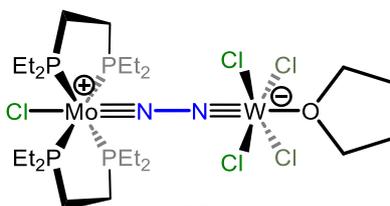
**89**

Chemical Formula:  $\text{C}_{24}\text{H}_{56}\text{Cl}_5\text{Mo}_2\text{N}_2\text{OP}_4$   
Molecular Weight: 881,77

$[\text{Mo}(\text{depe})_2(\text{N}_2)_2]$  (30,0 mg, 53,2  $\mu\text{mol}$ , 1 équiv.) a été dissous dans 3 mL de THF. Une solution de THF (3 mL) de  $\text{MoCl}_5$  (14,5 mg, 53,2  $\mu\text{mol}$ , 1 équiv.) a été ajoutée à la première solution, et un dégagement gazeux a été immédiatement observé. Le mélange a été agité pendant 5 min à température ambiante, puis concentré sous vide jusqu'à environ 3 mL. La solution de THF résultante a ensuite été recouverte de 4 mL de pentane. Après une nuit à température ambiante, des cristaux ont été séparés du surnageant et lavés avec du pentane. Après séchage sous vide, le complexe  $[\text{MoCl}(\text{depe})_2(\mu\text{-N}_2)\text{MoCl}_4(\text{THF})]$  a été obtenu sous forme de cristaux orange (34,2 mg, 38,8  $\mu\text{mol}$ , 73 %).

**Elem. Anal.** Calculé pour :  $\text{C}_{24}\text{H}_{55}\text{Cl}_5\text{Mo}_2\text{N}_2\text{OP}_4$ : C 32,73; H 6,29; N 3,18. Trouvé : C 33,12; H 5,96; N 2,92. **IR (ATR)**  $\nu = 2935, 1875, 1456, 1411, 1376, 1306, 1233, 1183, 1119, 1030, 980, 917, 867, 829, 815, 739$ .

Synthèse de  $[\text{MoCl}(\text{depe})_2(\mu\text{-N}_2)\text{WCl}_4(\text{THF})]$  :



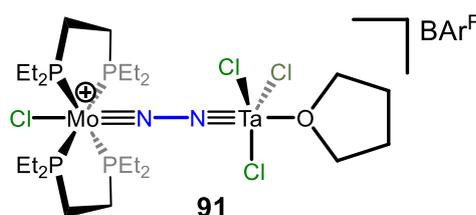
**90**

Chemical Formula:  $\text{C}_{24}\text{H}_{56}\text{Cl}_5\text{MoN}_2\text{OP}_4\text{W}$   
Molecular Weight: 969,66

$[\text{Mo}(\text{depe})_2(\text{N}_2)_2]$  (30,0 mg, 53,2  $\mu\text{mol}$ , 1 équiv.) a été dissous dans 3 mL de THF. Une solution de THF (3 mL) de  $\text{WCl}_4$  (17,3 mg, 53,2  $\mu\text{mol}$ , 1 équiv.) a été ajoutée à la première solution, et un dégagement gazeux a été immédiatement observé. Le mélange a été agité pendant 5 min à température ambiante, puis concentré sous vide jusqu'à environ 3 mL. La solution de THF résultante a ensuite été recouverte de 4 mL de pentane. Après une nuit à température ambiante,

des cristaux oranges ont été séparés du surnageant et lavés avec du pentane. Après séchage sous vide, le solide cristallin pesait 34,2 mg. L'analyse DRX-monocristal a révélé un complexe de W(+V) qui ne pouvait pas être obtenu quantitativement avec la stœchiométrie appliquée.

**Elem. Anal.** Calculé pour  $C_{24}H_{55}Cl_5MoN_2OP_4W \cdot WCl_3 \cdot 1.7(C_4H_8O)$ : C 26,76; H 5,03; N 2,03. Trouvé : C 26,82; H 4,33; N 1,28. **IR (ATR)**  $\nu = 2960, 2933, 2905, 2876, 1894, 1757, 1649, 1454, 1409, 1378, 1308, 1230, 1182, 1121, 1027, 980, 863, 813, 786, 746, 718$ .



Chemical Formula:  $C_{56}H_{68}BCl_4F_{24}MoN_2OP_4Ta$   
Molecular Weight: 1794,5371

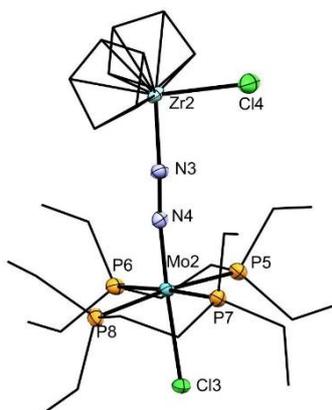
$[MoCl(depe)_2(\mu-N_2)TaCl_4(THF)]$  (19 mg, 0,02 mmol, 1 éq.) est dissous dans 3 mL de toluène puis TIBAr<sup>F</sup> (22,7 mg, 0,02 mmol, 1éq.) est ajouté dans la solution. Cette solution est mélangée pendant 24 h. Le mélange est ensuite filtré puis séché pour obtenir le complexe **91** (13,3 mg, 7,4  $\mu$ mol, 37 %).

**RMN <sup>1</sup>H** (400 MHz, tol-d<sup>8</sup>)  $\delta$  1,86 (t, 24H, CH<sub>2</sub>) ; 1,37 (t, 12H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) ; 0,89 (t, 12H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>). **RMN <sup>31</sup>P** (162 MHz, tol-d<sup>8</sup>) : 42,70 (s).

### III.4.4. Cristallographie :

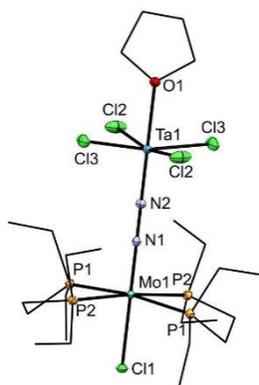
Les données pour les composés **83**, **84**, **85**, **87**, **88**, **89**, **90** et **93** ont été collectées à basse température (100 K) sur un diffractomètre Bruker Kappa Apex II utilisant une micro-source de rayonnement Mo-K $\alpha$  ( $\lambda = 0,71073$  Å) et équipé d'un dispositif de refroidissement Oxford Cryosystems, ou sur un diffractomètre XtaLAB Synergy utilisant une micro-source de rayonnement Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,54184$  Å). Les structures ont été résolues par des méthodes directes et affinées au moyen de procédures des moindres carrés en utilisant le programme SHELXS976 inclus dans le progiciel WinGX version 1.637 ou à l'aide du progiciel Crystal. Les facteurs de diffusion atomique ont été tirés des tables internationales de cristallographie à rayons X. Les atomes d'hydrogène ont été placés géométriquement et affinés à l'aide d'un modèle adapté. Tous les atomes autres que les atomes d'hydrogène ont été affinés de manière anisotrope. Les tracés ellipsoïdes dans les figures de la section cristallographie ont été générés à l'aide du logiciel Mercury (<https://www.ccdc.cam.ac.uk/solutions/software/mercury/>).

[MoCl(depe)<sub>2</sub>(μ-N<sub>2</sub>)ZrCp<sub>2</sub>Cl] :



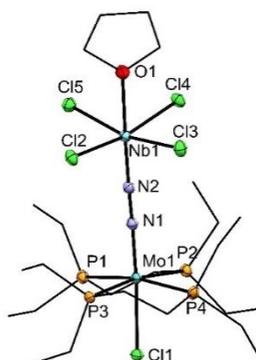
<b>Crystal Data</b>	
<u>C<sub>60</sub>H<sub>116</sub>Cl<sub>4</sub>Mo<sub>2</sub>N<sub>4</sub>P<sub>8</sub>Zr<sub>2</sub></u>	
<u>M<sub>r</sub> = 1657.44</u>	
<u>Triclinic, P -1</u>	<u>D<sub>x</sub> = 1.482 Mg m<sup>-3</sup></u>
Hall symbol: -P 1	
<u>a = 10.5946 (2) Å</u>	<u>Cu Kα radiation, λ = 1.54184 Å</u>
<u>b = 20.1202 (3) Å</u>	Cell parameters from <u>27186</u> reflections
<u>c = 20.3213 (4) Å</u>	<u>θ = 2.5–79.7°</u>
<u>α = 117.556 (2)°</u>	<u>μ = 8.18 mm<sup>-1</sup></u>
<u>β = 102.586 (2)°</u>	<u>T = 100 K</u>
<u>γ = 90.755 (1)°</u>	<u>Plate, orange</u>
<u>V = 3715.44 (13) Å<sup>3</sup></u>	<u>0.12 × 0.08 × 0.02 mm</u>
<b>Data Collection</b>	
<u>XtaLAB Synergy, Dualflex, HyPix</u>	<u>14084</u> independent reflections
Radiation source: <u>micro-focus sealed X-ray tube, PhotonJet (Cu)</u> <u>X-ray Source</u>	<u>11618</u> reflections with <u>I &gt; 2σ(I)</u>
<u>Mirror monochromator</u>	<u>R<sub>int</sub> = 0.067</u>
Detector resolution: <u>10.0000 pixels mm<sup>-1</sup></u>	<u>θ<sub>max</sub> = 70.1°, θ<sub>min</sub> = 2.5°</u>
	<u>h = -12 12</u>
Absorption correction: <u>multi-scan</u> <u>CrysAlis PRO 1.171.41.120a (Rigaku Oxford Diffraction, 2021)</u> <u>Empirical absorption correction using spherical harmonics,</u> <u>implemented in SCALE3 ABSPACK scaling algorithm.</u>	<u>k = -24 14</u>
<u>T<sub>min</sub> = 0.515, T<sub>max</sub> = 1.000</u>	<u>l = -24 24</u>
<u>54309</u> measured reflections	
<b>Refinement</b>	
Refinement on <u>F<sup>2</sup></u>	
Least-squares matrix: <u>full</u>	Hydrogen site location: <u>inferred from neighbouring sites</u>
<u>R[F<sup>2</sup> &gt; 2σ(F<sup>2</sup>)] = 0.058</u>	<u>H-atom parameters constrained</u>
<u>wR(F<sup>2</sup>) = 0.157</u>	<u>w = 1/[σ<sup>2</sup>(F<sub>o</sub><sup>2</sup>) + (0.0751P)<sup>2</sup> + 13.1774P]</u> <u>where P = (F<sub>o</sub><sup>2</sup> + 2F<sub>c</sub><sup>2</sup>)/3</u>
<u>S = 1.08</u>	<u>(Δ/σ)<sub>max</sub> = 0.001</u>
<u>14084</u> reflections	<u>Δρ<sub>max</sub> = 1.73 e Å<sup>-3</sup></u>
<u>711</u> parameters	<u>Δρ<sub>min</sub> = -1.70 e Å<sup>-3</sup></u>
<u>1</u> restraint	Extinction correction: <u>none</u>

[MoCl(depe)<sub>2</sub>(μ-N<sub>2</sub>)TaCl<sub>4</sub>(THF)] :

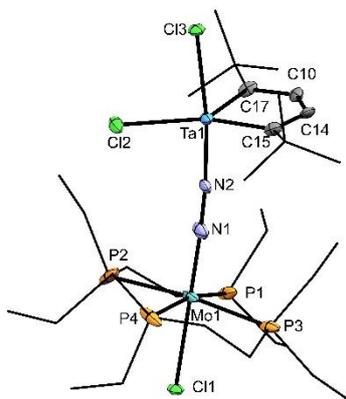


<b>Crystal Data</b>	
<u>C<sub>24</sub>H<sub>56</sub>Cl<sub>5</sub>MoN<sub>2</sub>OP<sub>4</sub>Ta</u>	
$M_r = 966.73$	$D_x = 1.697 \text{ Mg m}^{-3}$
<u>Monoclinic, C2/c</u>	
Hall symbol: -C 2yc	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$a = 15.5708 (8) \text{ \AA}$	Cell parameters from 9612 reflections
$b = 22.0143 (8) \text{ \AA}$	$\theta = 2.4\text{--}41.7^\circ$
$c = 11.0429 (5) \text{ \AA}$	$\mu = 3.77 \text{ mm}^{-1}$
$\beta = 92.111 (3)^\circ$	$T = 153 \text{ K}$
$V = 3782.7 (3) \text{ \AA}^3$	<u>Bloc, orange</u>
$Z = 4$	$0.18 \times 0.12 \times 0.08 \text{ mm}$
$F(000) = 1928$	
<b>Data Collection</b>	
Bruker Kappa APEX II	3712 reflections with $I > 2\sigma(I)$
Radiation source: fine-focus sealed tube	$R_{\text{int}} = 0.037$
Graphite monochromator	$\theta_{\text{max}} = 26.4^\circ$ , $\theta_{\text{min}} = 2.6^\circ$
$\omega$ - $\phi$ scans	$h = -19\text{--}19$
Absorption correction: multi-scan [c.f. r.h. blessing, acta cryst. (1995), a51, 33-38]	$k = -27\text{--}27$
$T_{\text{min}} = 0.646$ , $T_{\text{max}} = 0.748$	$l = -13\text{--}13$
84607 measured reflections	Standard reflections: 0
3834 independent reflections	
<b>Refinement</b>	
Refinement on $F^2$	
Least-squares matrix: full	Hydrogen site location: <u>inferred from neighbouring sites</u>
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.019$	<u>H-atom parameters constrained</u>
$wR(F^2) = 0.046$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.015P)^2 + 16.0274P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 1.11$	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.003$
3834 reflections	$\Delta\rho_{\text{max}} = 1.61 \text{ e \AA}^{-3}$
184 parameters	$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.69 \text{ e \AA}^{-3}$
0 restraints	Extinction correction: <u>none</u>

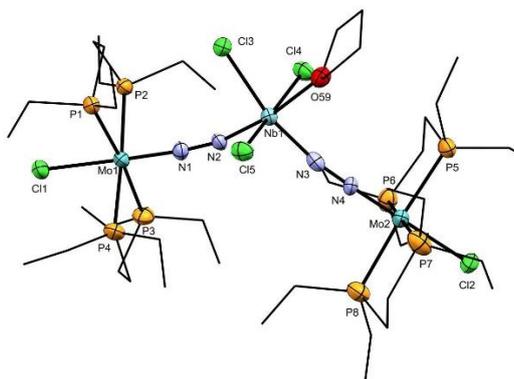
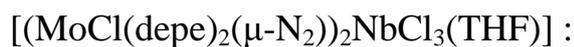
[MoCl(depe)<sub>2</sub>(μ-N<sub>2</sub>)NbCl<sub>4</sub>(THF)] :



<b>Crystal Data</b>	
<u>C<sub>24</sub>H<sub>54</sub>Cl<sub>5</sub>MoN<sub>2</sub>NbOP<sub>4</sub></u>	
$M_r = 876.67$	$D_x = 1.592 \text{ Mg m}^{-3}$
<u>Monoclinic, <math>P2_1/n</math></u>	
Hall symbol: -P 2yn	<u>Cu <math>K\alpha</math> radiation, <math>\lambda = 1.54184 \text{ \AA}</math></u>
$a = 11.3826 (2) \text{ \AA}$	Cell parameters from <u>20523</u> reflections
$b = 26.6406 (4) \text{ \AA}$	$\theta = 3.3\text{--}77.4^\circ$
$c = 12.1059 (2) \text{ \AA}$	$\mu = 10.51 \text{ mm}^{-1}$
$\beta = 91.165 (1)^\circ$	$T = 100 \text{ K}$
$V = 3670.23 (10) \text{ \AA}^3$	<u>Platelet, yellow</u>
$Z = 4$	<u>0.10 × 0.07 × 0.02 mm</u>
$F(000) = 1792$	
<b>Data Collection</b>	
<u>XtaLAB Synergy, Dualflex, HyPix</u>	<u>7630</u> independent reflections
Radiation source: <u>micro-focus sealed X-ray tube, PhotonJet (Cu)</u> X-ray Source	<u>6247</u> reflections with $I > 2\sigma(I)$
<u>Mirror monochromator</u>	$R_{\text{int}} = 0.063$
Detector resolution: <u>10.0000 pixels mm<sup>-1</sup></u>	$\theta_{\text{max}} = 78.1^\circ$ , $\theta_{\text{min}} = 3.3^\circ$
	$h = -11 \quad 14$
Absorption correction: <u>multi-scan</u> <u>CrysAlisPro 1.171.41.120a (Rigaku Oxford Diffraction, 2021)</u> <u>Empirical absorption correction using spherical harmonics,</u> <u>implemented in SCALE3 ABSPACK scaling algorithm.</u>	$k = -33 \quad 33$
$T_{\text{min}} = 0.553$ , $T_{\text{max}} = 1.000$	$l = -15 \quad 14$
<u>55619</u> measured reflections	
<b>Refinement</b>	
Refinement on $F^2$	Secondary atom site location: <u>difference Fourier map</u>
Least-squares matrix: <u>full</u>	Hydrogen site location: <u>inferred from neighbouring sites</u>
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.042$	<u>H atoms treated by a mixture of independent and constrained</u>
$wR(F^2) = 0.110$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0439P)^2 + 13.616P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 1.05$	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.002$
<u>7630</u> reflections	$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.75 \text{ e \AA}^{-3}$
<u>356</u> parameters	$\Delta\rho_{\text{min}} = -1.01 \text{ e \AA}^{-3}$
<u>0</u> restraints	Extinction correction: <u>none</u>

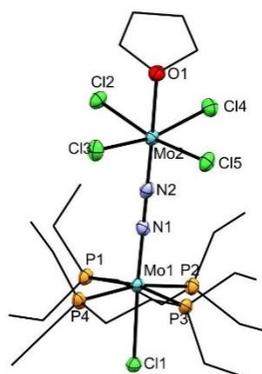


<b>Crystal Data</b>	
<u>C<sub>42</sub>H<sub>68</sub>Cl<sub>3</sub>MoN<sub>2</sub>P<sub>4</sub>Ta</u>	
$M_r = 988$	$D_x = 1.565 \text{ Mg m}^{-3}$
Monoclinic, $P2_1/c$	
Hall symbol: $-P 2_1/c$	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$a = 17.9152 (1) \text{ \AA}$	Cell parameters from 4223 reflections
$b = 11.4927 (1) \text{ \AA}$	$\theta = 2.9\text{--}22.2^\circ$
$c = 21.8442 (1) \text{ \AA}$	$\mu = 3.27 \text{ mm}^{-1}$
$\beta = 111.178 (7)^\circ$	$T = 103 \text{ K}$
$V = 4193.83 (19) \text{ \AA}^3$	Needle, yellow
$Z = 4$	$0.12 \times 0.03 \times 0.02 \text{ mm}$
$F(000) = 2000$	
<b>Data Collection</b>	
Bruker Kappa APEX II	4178 reflections with $I > 2\sigma(I)$
Radiation source: Micro-focus tube	$R_{\text{int}} = 0.212$
Graphite monochromator	$\theta_{\text{max}} = 24.7^\circ$ , $\theta_{\text{min}} = 1.9^\circ$
$\omega$ - $\phi$ scans	$h = -21 \quad 21$
Absorption correction: multi-scan [c.f. r.h. blessing, acta cryst. (1995), a51, 33-38]	$k = -13 \quad 13$
$T_{\text{min}} = 0.564$ , $T_{\text{max}} = 0.745$	$l = -25 \quad 25$
67042 measured reflections	Standard reflections: 0
7100 independent reflections	
<b>Refinement</b>	
Refinement on $F^2$	
Least-squares matrix: full	Hydrogen site location: inferred from neighbouring sites
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.054$	H-atom parameters constrained
$wR(F^2) = 0.143$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0526P)^2 + 8.3241P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 1.06$	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.001$
7100 reflections	$\Delta\rho_{\text{max}} = 1.66 \text{ e \AA}^{-3}$
414 parameters	$\Delta\rho_{\text{min}} = -1.63 \text{ e \AA}^{-3}$
245 restraints	Extinction correction: SHELXL2018/3 (Sheldrick 2018).



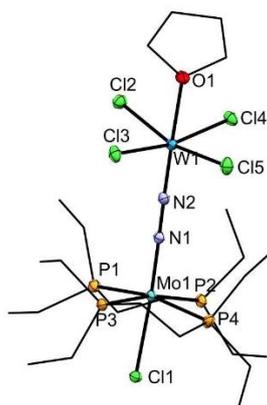
Crystal Data	
$\text{C}_{44}\text{H}_{104}\text{Cl}_5\text{Mo}_2\text{N}_4\text{NbO}_8$	
$M_r = 1415.11$	
Triclinic, P - 1	$D_x = 1.479 \text{ Mg m}^{-3}$
Hall symbol: -P 1	
$a = 10.5949 (4) \text{ \AA}$	Cu $K\alpha$ radiation, $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$
$b = 10.8156 (4) \text{ \AA}$	Cell parameters from 10159 reflections
$c = 29.5185 (5) \text{ \AA}$	$\theta = 3.0\text{--}72.5^\circ$
$\alpha = 84.874 (2)^\circ$	$\mu = 8.74 \text{ mm}^{-1}$
$\beta = 89.976 (3)^\circ$	$T = 100 \text{ K}$
$\gamma = 70.655 (4)^\circ$	Platelet, yellow
$V = 3177.26 (19) \text{ \AA}^3$	$0.10 \times 0.06 \times 0.02 \text{ mm}$
Data Collection	
XtaLAB Synergy, Dualflex, HyPix	10847 independent reflections
Radiation source: <u>micro-focus sealed X-ray tube, PhotonJet (Cu)</u> X-ray Source	6942 reflections with $I > 2\sigma(I)$
Mirror monochromator	$R_{\text{int}} = 0.112$
Detector resolution: $10.0000 \text{ pixels mm}^{-1}$	$\theta_{\text{max}} = 65.1^\circ$ , $\theta_{\text{min}} = 3.0^\circ$
	$h = -12 \quad 9$
Absorption correction: <u>multi-scan</u> CrysAlisPro 1.171.41.120a (Rigaku Oxford Diffraction, 2021) <u>Empirical absorption correction using spherical harmonics,</u> <u>implemented in SCALE3 ABSPACK scaling algorithm.</u>	$k = -12 \quad 12$
$T_{\text{min}} = 0.842$ , $T_{\text{max}} = 1.000$	$l = -34 \quad 31$
41342 measured reflections	
Refinement	
Refinement on $F^2$	
Least-squares matrix: <u>full</u>	Hydrogen site location: <u>mixed</u>
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.077$	<u>H-atom parameters constrained</u>
$wR(F^2) = 0.225$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1256P)^2 + 2.4038P]$ <u>where <math>P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3</math></u>
$S = 1.06$	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} < 0.001$
10847 reflections	$\Delta\rho_{\text{max}} = 1.50 \text{ e \AA}^{-3}$
574 parameters	$\Delta\rho_{\text{min}} = -1.47 \text{ e \AA}^{-3}$
18 restraints	Extinction correction: <u>none</u>

[MoCl(depe)<sub>2</sub>(μ-N<sub>2</sub>)MoCl<sub>4</sub>(THF)] :



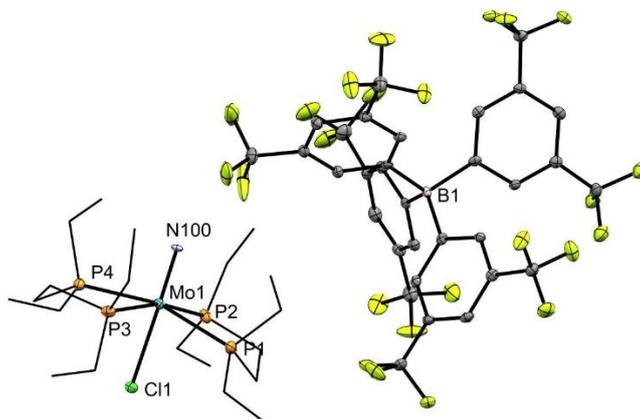
<b>Crystal Data</b>	
<u>C<sub>24</sub>H<sub>36</sub>Cl<sub>5</sub>Mo<sub>2</sub>N<sub>2</sub>OP<sub>4</sub></u>	
$M_r = 881.71$	$D_x = 1.609 \text{ Mg m}^{-3}$
<u>Monoclinic, <math>P2_1/n</math></u>	
Hall symbol: -P 2yn	<u>Cu <math>K\alpha</math> radiation, <math>\lambda = 1.5418 \text{ \AA}</math></u>
$a = 11.4413 (2) \text{ \AA}$	Cell parameters from <u>25878</u> reflections
$b = 26.3010 (6) \text{ \AA}$	$\theta = 3.3\text{--}76.0^\circ$
$c = 12.0996 (2) \text{ \AA}$	$\mu = 10.85 \text{ mm}^{-1}$
$\beta = 91.204 (2)^\circ$	$T = 100 \text{ K}$
$V = 3640.18 (12) \text{ \AA}^3$	<u>Platelet, yellow</u>
$Z = 4$	<u>0.10 × 0.07 × 0.02 mm</u>
$F(000) = 1804$	
<b>Data Collection</b>	
<u>XtaLAB Synergy, Dualflex, HyPix</u>	<u>7551 independent reflections</u>
Radiation source: <u>micro-focus sealed X-ray tube, PhotonJet (Cu) X-ray Source</u>	<u>6370 reflections with <math>I &gt; 2\sigma(I)</math></u>
<u>Mirror monochromator</u>	$R_{\text{int}} = 0.061$
Detector resolution: <u>10.0000 pixels mm<sup>-1</sup></u>	$\theta_{\text{max}} = 78.4^\circ$ , $\theta_{\text{min}} = 3.4^\circ$
	$h = -9 \quad 14$
Absorption correction: <u>multi-scan CrysAlisPro 1.171.41.120a (Rigaku Oxford Diffraction, 2021)</u> <u>Empirical absorption correction using spherical harmonics, implemented in SCALE3 ABSPACK scaling algorithm.</u>	$k = -32 \quad 32$
$T_{\text{min}} = 0.600$ , $T_{\text{max}} = 1.000$	$l = -15 \quad 14$
<u>56676 measured reflections</u>	
<b>Refinement</b>	
Refinement on $F^2$	
Least-squares matrix: <u>full</u>	Hydrogen site location: <u>inferred from neighbouring sites</u>
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.048$	<u>H-atom parameters constrained</u>
$wR(F^2) = 0.137$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.067P)^2 + 10.7885P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 1.08$	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.016$
<u>7551 reflections</u>	$\Delta\rho_{\text{max}} = 1.25 \text{ e \AA}^{-3}$
<u>354 parameters</u>	$\Delta\rho_{\text{min}} = -1.31 \text{ e \AA}^{-3}$
<u>0 restraints</u>	Extinction correction: <u>none</u>

[MoCl(depe)<sub>2</sub>(μ-N<sub>2</sub>)WCl<sub>4</sub>(THF)] :



<b>Crystal Data</b>	
<u>C<sub>24</sub>H<sub>56</sub>Cl<sub>5</sub>MoN<sub>2</sub>OP<sub>4</sub>W</u>	
$M_r = 969.67$	$D_x = 1.768 \text{ Mg m}^{-3}$
Monoclinic, $P2_1/n$	
Hall symbol: $-P 2_1 n$	Cu $K\alpha$ radiation, $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$
$a = 11.33760 (6) \text{ \AA}$	Cell parameters from 46978 reflections
$b = 26.51198 (18) \text{ \AA}$	$\theta = 3.3\text{--}77.6^\circ$
$c = 12.12372 (7) \text{ \AA}$	$\mu = 13.78 \text{ mm}^{-1}$
$\beta = 91.2187 (5)^\circ$	$T = 100 \text{ K}$
$V = 3643.35 (4) \text{ \AA}^3$	Platelet, yellow
$Z = 4$	$0.10 \times 0.07 \times 0.02 \text{ mm}$
$F(000) = 1932$	
<b>Data Collection</b>	
XtaLAB Synergy, Dualflex, HyPix	7577 independent reflections
Radiation source: micro-focus sealed X-ray tube, PhotonJet (Cu) X-ray Source	7232 reflections with $I > 2.0\sigma(I)$
Mirror monochromator	$R_{\text{int}} = 0.033$
Detector resolution: 10.0000 pixels $\text{mm}^{-1}$	$\theta_{\text{max}} = 77.8^\circ$ , $\theta_{\text{min}} = 3.3^\circ$
	$h = -13 \quad 14$
Absorption correction: multi-scan DENZO/SCALEPACK (Otwinowski & Minor, 1997)	$k = -33 \quad 33$
$T_{\text{min}} = 0.53$ , $T_{\text{max}} = 0.76$	$l = -15 \quad 13$
69695 measured reflections	
<b>Refinement</b>	
Refinement on $F^2$	
Least-squares matrix: full	Hydrogen site location: difference Fourier map
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.027$	H-atom parameters not refined
$wR(F^2) = 0.073$	Method = Modified Sheldrick $w = 1/[\sigma^2(F^2) + (0.04P)^2 + 9.29P]$ , where $P = (\max(F_o^2, 0) + 2F_c^2)/3$
$S = 1.00$	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.007$
7577 reflections	$\Delta\rho_{\text{max}} = 2.79 \text{ e \AA}^{-3}$
343 parameters	$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.94 \text{ e \AA}^{-3}$
1 restraint	Extinction correction: None

93 :



<b>Crystal Data</b>	
C <sub>32</sub> H <sub>9</sub> BF <sub>24</sub> C <sub>20</sub> H <sub>48</sub> ClMoNP <sub>4</sub>	
$M_r = 1418.06$	$D_x = 1.546 \text{ Mg m}^{-3}$
Monoclinic, $P2_1/c$	
Hall symbol: -P 2ybc	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$a = 14.6666 (17) \text{ \AA}$	Cell parameters from 9982 reflections
$b = 14.4696 (17) \text{ \AA}$	$\theta = 2.3\text{--}22.6^\circ$
$c = 29.572 (4) \text{ \AA}$	$\mu = 0.47 \text{ mm}^{-1}$
$\beta = 103.853 (4)^\circ$	$T = 100 \text{ K}$
$V = 6093.2 (12) \text{ \AA}^3$	Parallelepiped, colourless
$Z = 4$	$0.15 \times 0.08 \times 0.02 \text{ mm}$
$F(000) = 2864$	
<b>Data Collection</b>	
Bruker Kappa APEX II	9136 reflections with $I > 2\sigma(I)$
Radiation source: micro-focus Mo tube	$R_{\text{int}} = 0.132$
Graphite monochromator	$\theta_{\text{max}} = 27.4^\circ$ , $\theta_{\text{min}} = 1.4^\circ$
$\omega$ - $\phi$ scans	$h = -18 \text{ } 18$
Absorption correction: multi-scan [c.f. r.h. blessing, acta cryst. (1995), a51, 33-38]	$k = -15 \text{ } 18$
$T_{\text{min}} = 0.705$ , $T_{\text{max}} = 0.741$	$l = -38 \text{ } 38$
125651 measured reflections	Standard reflections: 0
13715 independent reflections	
<b>Refinement</b>	
Refinement on $F^2$	
Least-squares matrix: full	Hydrogen site location: inferred from neighbouring sites
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.065$	H-atom parameters constrained
$wR(F^2) = 0.161$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0533P)^2 + 31.7821P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 0.99$	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.001$
13715 reflections	$\Delta\rho_{\text{max}} = 1.48 \text{ e \AA}^{-3}$
763 parameters	$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.96 \text{ e \AA}^{-3}$
0 restraints	Extinction correction: none

### III.5. Bibliographie :

- (1) Diamantis, A. A.; Chatt, J.; Leigh, G. J.; Heath, G. A. The Alkylation of Ligating Dinitrogen to Form Alkylazo and Related Complexes. *Journal of Organometallic Chemistry* **1975**, *84* (1), C11–C12. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)88785-9](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)88785-9).
- (2) Chatt, J.; Heath, G. A.; Leigh, G. J. The Formation of a Nitrogen to Carbon Bond in a Reaction of a Dinitrogen Complex. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, No. 8, 444–445. <https://doi.org/10.1039/C39720000444>.
- (3) Anderson, J. S.; Rittle, J.; Peters, J. C. Catalytic Conversion of Nitrogen to Ammonia by an Iron Model Complex. *Nature* **2013**, *501* (7465), 84–87. <https://doi.org/10.1038/nature12435>.
- (4) Komori, K.; Kodama, T.; Jin, D.-M.; Takahashi, T.; Uchida, Y.; Hidai, M. REACTIONS OF TUNGSTEN–DINITROGEN COMPLEXES WITH IODOTRIMETHYLSILANE. FORMATION OF Si–N BOND FROM LIGATING DINITROGEN. *Chem. Lett.* **1983**, *12* (4), 465–466. <https://doi.org/10.1246/cl.1983.465>.
- (5) Simonneau, A.; Turrel, R.; Vendier, L.; Etienne, M. Group 6 Transition-Metal/Boron Frustrated Lewis Pair Templates Activate N<sub>2</sub> and Allow Its Facile Borylation and Silylation. *Angewandte Chemie International Edition* **2017**, *56* (40), 12268–12272. <https://doi.org/10.1002/anie.201706226>.
- (6) Smith, J. M.; Sadique, A. R.; Cundari, T. R.; Rodgers, K. R.; Lukat-Rodgers, G.; Lachicotte, R. J.; Flaschenriem, C. J.; Vela, J.; Holland, P. L. Studies of Low-Coordinate Iron Dinitrogen Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (3), 756–769. <https://doi.org/10.1021/ja052707x>.
- (7) Pun, D.; Bradley, C. A.; Lobkovsky, E.; Keresztes, I.; Chirik, P. J. N<sub>2</sub> Hydrogenation from Activated End-On Bis(Indenyl) Zirconium Dinitrogen Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (43), 14046–14047. <https://doi.org/10.1021/ja8048332>.
- (8) Fryzuk, M. D.; Love, J. B.; Rettig, S. J.; Young, V. G. Transformation of Coordinated Dinitrogen by Reaction with Dihydrogen and Primary Silanes. *Science* **1997**, *275* (5305), 1445–1447. <https://doi.org/10.1126/science.275.5305.1445>.
- (9) Lv, Z.-J.; Huang, Z.; Zhang, W.-X.; Xi, Z. Scandium-Promoted Direct Conversion of Dinitrogen into Hydrazine Derivatives via N–C Bond Formation. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141* (22), 8773–8777. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b04293>.
- (10) Fryzuk, M. D.; Johnson, S. A.; Rettig, S. J. New Mode of Coordination for the Dinitrogen Ligand: A Dinuclear Tantalum Complex with a Bridging N<sub>2</sub> Unit That Is Both Side-On and End-On. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120* (42), 11024–11025. <https://doi.org/10.1021/ja982377z>.
- (11) Kang, W.; Lee, C. C.; Jasniewski, A. J.; Ribbe, M. W.; Hu, Y. Structural Evidence for a Dynamic Metallocofactor during N<sub>2</sub> Reduction by Mo-Nitrogenase. *Science* **2020**, *368* (6497), 1381–1385. <https://doi.org/10.1126/science.aaz6748>.
- (12) Peters, J. W.; Einsle, O.; Dean, D. R.; DeBeer, S.; Hoffman, B. M.; Holland, P. L.; Seefeldt, L. C. Comment on “Structural Evidence for a Dynamic Metallocofactor during N<sub>2</sub> Reduction by Mo-Nitrogenase.” *Science* **2021**, *371* (6530), eabe5481. <https://doi.org/10.1126/science.abe5481>.
- (13) Bergmann, J.; Oksanen, E.; Ryde, U. Critical Evaluation of a Crystal Structure of Nitrogenase with Bound N<sub>2</sub> Ligands. *J Biol Inorg Chem* **2021**, *26* (2), 341–353. <https://doi.org/10.1007/s00775-021-01858-8>.
- (14) Arashiba, K.; Miyake, Y.; Nishibayashi, Y. A Molybdenum Complex Bearing PNP-Type Pincer Ligands Leads to the Catalytic Reduction of Dinitrogen into Ammonia. *Nature Chemistry* **2011**, *3* (2), 120–125. <https://doi.org/10.1038/nchem.906>.
- (15) Tanaka, H.; Nishibayashi, Y.; Yoshizawa, K. Interplay between Theory and Experiment for Ammonia Synthesis Catalyzed by Transition Metal Complexes. *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49* (5), 987–995. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.6b00033>.

- (16) Laplaza, C. E.; Cummins, C. C. Dinitrogen Cleavage by a Three-Coordinate Molybdenum(III) Complex. *Science* **1995**, *268* (5212), 861–863. <https://doi.org/10.1126/science.268.5212.861>.
- (17) Laplaza, C. E.; Johnson, M. J. A.; Peters, J. C.; Odom, A. L.; Kim, E.; Cummins, C. C.; George, G. N.; Pickering, I. J. Dinitrogen Cleavage by Three-Coordinate Molybdenum(III) Complexes: Mechanistic and Structural Data. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118* (36), 8623–8638. <https://doi.org/10.1021/ja960574x>.
- (18) Liao, Q.; Saffon-Merceron, N.; Mézailles, N. Catalytic Dinitrogen Reduction at the Molybdenum Center Promoted by a Bulky Tetradentate Phosphine Ligand. *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, *53* (51), 14206–14210. <https://doi.org/10.1002/anie.201408664>.
- (19) Silantyev, G. A.; Förster, M.; Schluschaß, B.; Abbenseth, J.; Würtele, C.; Volkmann, C.; Holthausen, M. C.; Schneider, S. Dinitrogen Splitting Coupled to Protonation. *Angewandte Chemie International Edition* **2017**, *56* (21), 5872–5876. <https://doi.org/10.1002/anie.201701504>.
- (20) Katayama, A.; Ohta, T.; Wasada-Tsutsui, Y.; Inomata, T.; Ozawa, T.; Ogura, T.; Masuda, H. Dinitrogen-Molybdenum Complex Induces Dinitrogen Cleavage by One-Electron Oxidation. *Angewandte Chemie International Edition* **2019**, *58* (33), 11279–11284. <https://doi.org/10.1002/anie.201905299>.
- (21) Nakanishi, Y.; Ishida, Y.; Kawaguchi, H. Nitrogen–Carbon Bond Formation by Reactions of a Titanium–Potassium Dinitrogen Complex with Carbon Dioxide, Tert-Butyl Isocyanate, and Phenylallene. *Angewandte Chemie International Edition* **2017**, *56* (31), 9193–9197. <https://doi.org/10.1002/anie.201704286>.
- (22) Caselli, A.; Solari, E.; Scopelliti, R.; Floriani, C.; Re, N.; Rizzoli, C.; Chiesi-Villa, A. Dinitrogen Rearranging over a Metal–Oxo Surface and Cleaving to Nitride: From the End-On to the Side-On Bonding Mode, to the Stepwise Cleavage of the N≡N Bonds Assisted by Nb(III)-Calix[4]Arene. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122* (15), 3652–3670. <https://doi.org/10.1021/ja9943288>.
- (23) Turner, H. W.; Fellmann, J. D.; Rocklage, S. M.; Schrock, R. R.; Churchill, M. R.; Wasserman, H. J. Tantalum Complexes Containing Diimido Bridging Dinitrogen Ligands. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102* (26), 7809–7811. <https://doi.org/10.1021/ja00546a044>.
- (24) Coffinet, A.; Specklin, D.; Vendier, L.; Etienne, M.; Simonneau, A. Frustrated Lewis Pair Chemistry Enables N<sub>2</sub> Borylation by Formal 1,3-Addition of a B–H Bond in the Coordination Sphere of Tungsten. *Chemistry – A European Journal* **2019**, *25* (63), 14300–14303. <https://doi.org/10.1002/chem.201904084>.
- (25) Specklin, D.; Coffinet, A.; Vendier, L.; del Rosal, I.; Dinoi, C.; Simonneau, A. Synthesis, Characterization, and Comparative Theoretical Investigation of Dinitrogen-Bridged Group 6-Gold Heterobimetallic Complexes. *Inorg. Chem.* **2021**, *60* (8), 5545–5562. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c03271>.
- (26) Bouammali, A.; Bijani, C.; Vendier, L.; Etienne, M.; Simonneau, A. Reaction of Methyllithium with Group 6 Phosphine Dinitrogen Complexes. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2020**, *2020* (15–16), 1423–1427. <https://doi.org/10.1002/ejic.201901346>.
- (27) Bouammali, A.; Coffinet, A.; Vendier, L.; Simonneau, A. Dinitrogen-Derived (Diarylboryl)Diazenido Complexes with Differing Coordination to the Thallium Cation. *Dalton Trans.* **2021**. <https://doi.org/10.1039/D1DT03905A>.
- (28) Hidai, M.; Komori, K.; Kodama, T.; Jin, D.-M.; Takahashi, T.; Sugiura, S.; Uchida, Y.; Mizobe, Y. Preparation and Properties of Molybdenum and Tungsten Dinitrogen Complexes: XXI. Trimethylsilylation of Coordinated Dinitrogen. *Journal of Organometallic Chemistry* **1984**, *272* (2), 155–167. [https://doi.org/10.1016/0022-328X\(84\)80463-5](https://doi.org/10.1016/0022-328X(84)80463-5).
- (29) Oshita, H.; Mizobe, Y.; Hidai, M. Novel Disilylation and Germylation of Coordinated Dinitrogen in cis-[W(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>4</sub>]. *Chem. Lett.* **1990**, *19* (8), 1303–1306. <https://doi.org/10.1246/cl.1990.1303>.

- (30) Fryzuk, M. D.; Johnson, S. A. The Continuing Story of Dinitrogen Activation. *Coordination Chemistry Reviews* **2000**, *200–202*, 379–409. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(00\)00264-2](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(00)00264-2).
- (31) Street, A. C.; Mizobe, Y.; Gotoh, F.; Mega, I.; Oshita, H.; Hidai, M. Silylation of Coordinated Dinitrogen by Silylcobalt Complexes. Preparation of a New Series of Silyldiazenido and Silylhydrazido(2-) Complexes of Molybdenum and Tungsten. *Chem. Lett.* **1991**, *20* (3), 383–386. <https://doi.org/10.1246/cl.1991.383>.
- (32) Oshita, H.; Mizobe, Y.; Hidai, M. Preparation and Properties of Molybdenum and Tungsten Dinitrogen Complexes: XLI. Silylation and Germylation of a Coordinated Dinitrogen in cis-[M(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>4</sub>](M=Mo, W) Using R<sub>3</sub>ECl/NaI and R<sub>3</sub>ECl/Na Mixtures (E=Si, Ge). X-Ray Structure of Trans-[Wl(NNGePh<sub>3</sub>)(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>4</sub>]-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>. *Journal of Organometallic Chemistry* **1993**, *456* (2), 213–220. [https://doi.org/10.1016/0022-328X\(93\)80428-E](https://doi.org/10.1016/0022-328X(93)80428-E).
- (33) Takahashi, T.; Kodama, T.; Watakabe, A.; Uchida, Y.; Hidai, M. Preparation and Properties of Molybdenum and Tungsten Dinitrogen Complexes. 18. Preparation and Characterization of Novel μ<sup>3</sup>-Dinitrogen Mixed Metal Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105* (6), 1680–1682. <https://doi.org/10.1021/ja00344a059>.
- (34) Takagahara, K.; Ishino, H.; Ishii, Y.; Hidai, M. Synthesis and Molecular Structure of Tetranuclear Tungsten-Gallium Complexes with Bridging Dinitrogen Ligands. *Chem. Lett.* **1998**, *27* (9), 897–898. <https://doi.org/10.1246/cl.1998.897>.
- (35) Mizobe, Y.; Yokobayashi, Y.; Oshita, H.; Takahashi, T.; Hidai, M. Preparation of Heterobimetallic Complexes with a Bridging Dinitrogen Ligand, [WX(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>4</sub>(μ-N<sub>2</sub>)MCp<sub>2</sub>Cl] (M = Ti, X = Cl; M = Zr, and Hf, X = I), and X-Ray Structure of [Wl(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub>(Py)(μ-N<sub>2</sub>)ZrCp<sub>2</sub>Cl] (Py = Pyridine). *Organometallics* **1994**, *13* (10), 3764–3766. <https://doi.org/10.1021/om00022a006>.
- (36) Ishino, H.; Takemoto, S.; Hirata, K.; Kanaizuka, Y.; Hidai, M.; Nabika, M.; Seki, Y.; Miyatake, T.; Suzuki, N. Olefin Polymerization Catalyzed by Titanium–Tungsten Heterobimetallic Dinitrogen Complexes. *Organometallics* **2004**, *23* (20), 4544–4546. <https://doi.org/10.1021/om049447x>.
- (37) Ishino, H.; Nagano, T.; Kuwata, S.; Yokobayashi, Y.; Ishii, Y.; Hidai, M.; Mizobe, Y. Syntheses, Structures, and Reactivities of Heterobimetallic Bridging Dinitrogen Complexes Containing Group 6 and Group 4 or 5 Transition Metals. *Organometallics* **2001**, *20* (1), 188–198. <https://doi.org/10.1021/om000684j>.
- (38) O’Donoghue, M. B.; Zanetti, N. C.; Davis, W. M.; Schrock, R. R. “Fixation” of Dinitrogen by Molybdenum and the Formation of a Trigonal Planar Iron–Tris[Molybdenum(Dinitrogen)] Complex. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119* (11), 2753–2754. <https://doi.org/10.1021/ja963822y>.
- (39) O’Donoghue, M. B.; Davis, W. M.; Schrock, R. R.; Reiff, W. M. Heterobimetallic Dinitrogen Complexes That Contain the {[N<sub>3</sub>N]Mo–NN}- Ligand. *Inorg. Chem.* **1999**, *38* (2), 243–252. <https://doi.org/10.1021/ic9811188>.
- (40) Chatt, J.; Crabtree, R. H.; Jeffery, E. A.; Richards, R. L. The Basic Strengths of Some Dinitrogen Complexes of Molybdenum(0), Tungsten(0), Rhenium(I), and Osmium(II). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, No. 11, 1167–1172. <https://doi.org/10.1039/DT9730001167>.
- (41) Broda, H.; Hinrichsen, S.; Krahmer, J.; Näther, C.; Tuzek, F. Molybdenum Dinitrogen Complexes Supported by a Silicon-Centred Tripod Ligand and dpmm or dmpm: Tuning the Activation of N<sub>2</sub>. *Dalton Trans.* **2013**, *43* (5), 2007–2012. <https://doi.org/10.1039/C3DT52965G>.
- (42) Green, M. L. H.; Silverthorn, W. E. Arene Molybdenum Chemistry: Some π-Allyl, Dihydride, Dinitrogen, and Carbonyl Derivatives. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, No. 3, 301–306. <https://doi.org/10.1039/DT9730000301>.
- (43) Geri, J. B.; Shanahan, J. P.; Szymczak, N. K. Testing the Push–Pull Hypothesis: Lewis Acid Augmented N<sub>2</sub> Activation at Iron. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (16), 5952–5956. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b01982>.

- (44) Yamamoto, K.; Higashida, K.; Nagae, H.; Tsurugi, H.; Mashima, K. Synthesis and Characterization of Heterobimetallic Tantalum–Rhodium and Tantalum–Iridium Complexes Connected by a Tantalacyclopentadiene Fragment. *Helvetica Chimica Acta* **2016**, *99* (11), 848–858. <https://doi.org/10.1002/hlca.201600180>.
- (45) Oshiki, T.; Yamada, A.; Kawai, K.; Arimitsu, H.; Takai, K. Alkyne Exchange Reactions of Silylalkyne Complexes of Tantalum: Mechanistic Investigation and Its Application in the Preparation of New Tantalum Complexes Having Functional Alkynes (PhC≡CR (R = COOMe, CONMe<sub>2</sub>)). *Organometallics* **2007**, *26* (1), 173–182. <https://doi.org/10.1021/om060659z>.
- (46) Kakeya, M.; Fujihara, T.; Kasaya, T.; Nagasawa, A. Dinuclear Niobium(III) Complexes [{NbCl<sub>2</sub>(L)}<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>2</sub>(μ-L)] (L = Tetrahydrothiophene, Dimethyl Sulfide): Preparation, Molecular Structures, and the Catalytic Activity for the Regioselective Cyclotrimerization of Alkynes. *Organometallics* **2006**, *25* (17), 4131–4137. <https://doi.org/10.1021/om0601100>.
- (47) Kim, E.; Odom, A. L.; Cummins, C. C. Synthesis of Mer-Trichlorotris(Tetrahydrofuran) Tungsten(III) by Intermetal Chlorine Atom Transfer. *Inorganica Chimica Acta* **1998**, *278* (1), 103–107. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(97\)06157-4](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(97)06157-4).
- (48) Hasanayn, F.; Holland, P. L.; Goldman, A. S.; Miller, A. J. M. Lewis Structures and the Bonding Classification of End-on Bridging Dinitrogen Transition Metal Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**. <https://doi.org/10.1021/jacs.2c12243>.
- (49) Lauher, J. W.; Hoffmann, R. Structure and Chemistry of Bis(Cyclopentadienyl)-ML<sub>n</sub> Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98* (7), 1729–1742. <https://doi.org/10.1021/ja00423a017>.
- (50) Tonks, I. A.; Meier, J. C.; Bercaw, J. E. Alkyne Hydroamination and Trimerization with Titanium Bis(Phenolate)Pyridine Complexes: Evidence for Low-Valent Titanium Intermediates and Synthesis of an Ethylene Adduct of Titanium(II). *Organometallics* **2013**, *32* (12), 3451–3457. <https://doi.org/10.1021/om400080g>.
- (51) Gilbert, Z. W.; Hue, R. J.; Tonks, I. A. Catalytic Formal [2+2+1] Synthesis of Pyrroles from Alkynes and Diazenes via Ti(II)/Ti(IV) Redox Catalysis. *Nature Chemistry* **2016**, *8* (1), 63–68. <https://doi.org/10.1038/nchem.2386>.
- (52) Figueroa, J. S.; Piro, N. A.; Clough, C. R.; Cummins, C. C. A Nitridoniobium(V) Reagent That Effects Acid Chloride to Organic Nitrile Conversion: Synthesis via Heterodinuclear (Nb/Mo) Dinitrogen Cleavage, Mechanistic Insights, and Recycling. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (3), 940–950. <https://doi.org/10.1021/ja056408j>.
- (53) Bernskoetter, W. H.; Olmos, A. V.; Pool, J. A.; Lobkovsky, E.; Chirik, P. J. N–C Bond Formation Promoted by a Hafnocene Dinitrogen Complex: Comparison of Zirconium and Hafnium Congeners. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (33), 10696–10697. <https://doi.org/10.1021/ja064163k>.
- (54) Falcone, M.; Chatelain, L.; Scopelliti, R.; Živković, I.; Mazzanti, M. Nitrogen Reduction and Functionalization by a Multimetallic Uranium Nitride Complex. *Nature* **2017**, *547* (7663), 332–335. <https://doi.org/10.1038/nature23279>.
- (55) Semproni, S. P.; Milsmann, C.; Chirik, P. J. Structure and Reactivity of a Hafnocene μ-Nitrido Prepared From Dinitrogen Cleavage. *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51* (21), 5213–5216. <https://doi.org/10.1002/anie.201201361>.
- (56) George, T. A.; Noble, M. E. A Direct One-Step Preparation of Bis(Dinitrogen) Complexes of Molybdenum(0) from Molybdenum(V) Chloride. *Inorg. Chem.* **1978**, *17* (6), 1678–1679. <https://doi.org/10.1021/ic50184a065>.
- (57) Harris, R. K.; Becker, E. D.; Menezes, S. M. C. de; Granger, P.; Hoffman, R. E.; Zilm, K. W. Further Conventions for NMR Shielding and Chemical Shifts (IUPAC Recommendations 2008). *Pure and Applied Chemistry* **2008**, *80* (1), 59–84. <https://doi.org/10.1351/pac200880010059>.



## Conclusion Générale

Dans cette thèse, trois stratégies ont été explorées pour fonctionnaliser le diazote. Malheureusement, aucune n'a, pour l'instant, menée à la formation de liaison C–N. Malgré cela, plusieurs nouveaux complexes de diazote ont été synthétisés et caractérisés par différentes techniques d'analyses (RMN, IR et DRX).

Dans le premier chapitre l'étude de l'addition nucléophile sur un complexe de diazote a permis de remettre en cause le seul exemple exposant cette réactivité. Cette conclusion a pu être obtenue grâce à la combinaison de techniques expérimentales permettant la caractérisation d'espèces sensibles à la température (complexe **39**), et de calculs DFT. À partir de ces résultats, la possibilité d'avoir une addition nucléophile sur l'azote  $\alpha$  d'un ligand diazote est remise en cause. D'après nos calculs DFT, l'attaque nucléophile sur l'azote  $\beta$  semble plus favorable que sur l'azote  $\alpha$ .

Dans le deuxième chapitre, l'addition d'électrophile sur un complexe de manganèse chargé négativement a été étudiée. Ces essais ne nous ont pas permis de fonctionnaliser de ligand diazote. Ceci est dû à la concurrence avec autres sites nucléophiles comme des amines ou des groupements acyles.

Finalement, dans le dernier chapitre de nouveaux complexes de diazote hétérobimétalliques ont été synthétisés. Ces composés ont pu être caractérisés par DRX et leur liaison N–N ont été comparées. Cette étude a permis de montrer que l'acidité de Lewis du métal M' avait une importance dans l'activation du diazote. Plus cette acidité est importante, plus le diazote est activé.

À partir de ces résultats plusieurs perspectives sont possibles : i) l'étude de la réaction entre un nucléophile et un complexe de diazote où aucun site électrophile n'est disponible pour fonctionnaliser ce dernier pourrait être intéressante, ii) tester l'ajout d'électrophiles en écartant les composés pouvant réagir avec l'électrophile (THF, PMDTA, ...) pour pouvoir observer l'attaque électrophile sur l'azote  $\beta$  et iii) fonctionnaliser le ligand diazote à partir des complexes hétérobimétalliques présentés dans le chapitre III, avec des composés insaturés.

## Résumé en français

Le diazote est une source quasi inépuisable d'azote. Sa transformation en composés organo-azotés à valeur ajoutée est un défi pour les chimistes. En effet, la très grande stabilité de cette molécule rend son activation et sa transformation difficile. Aujourd'hui, seul le procédé Haber-Bosch est capable de transformer industriellement le diazote en ammoniac. Ce procédé est, également, très énergivore et contribue à près de 2 % des émissions annuelles de CO<sub>2</sub> dans le monde. C'est dans ce contexte que les chimistes tentent de trouver des alternatives pour transformer le diazote dans des conditions plus douces et plus vertes. Une méthode de choix est d'activer cette petite molécule à un centre métallique.

Dans cette thèse, différentes voies sont explorées pour fonctionnaliser le diazote, via sa coordination à des métaux des groupes 6 et 7. La première stratégie repose sur l'addition d'un nucléophile sur un ligand diazote. Cet objectif nous a amené à réviser un mécanisme proposé il y a plus de 40 ans pour la fonctionnalisation du diazote par des organolithiens, grâce à une étude combinée entre expérience (spectroscopie infrarouge en temps réel, résonance magnétique nucléaire, diffraction des rayons X) et théorie (calculs de chimie quantique). Les travaux présentés dans le second chapitre découlent du premier. Y est exploré l'ajout d'électrophiles sur des ate-complexes au manganèse. Enfin, dans le troisième et dernier chapitre, la synthèse de plusieurs complexes hétérobimétalliques avec un ligand diazote pontant est décrite. Dans ces édifices, chaque atome d'azote de la petite molécule est lié à un métal différent. Ces résultats nous ont permis de démontrer l'influence de l'acidité de Lewis d'un métal sur l'activation coopérative du ligand diazote, grâce aux structures obtenues par diffraction des rayons X. Une rapide évaluation de la réactivité d'un des complexes les plus intéressants en terme de fonctionnalisation du diazote a ensuite été menée.

## Résumé en anglais

Nitrogen is an almost inexhaustible source of nitrogen. Its transformation into value-added organonitrogen compounds is a challenge for chemists. Indeed, the very high stability of this molecule makes its activation and transformation difficult. Today, only the Haber-Bosch process is capable of transforming nitrogen into ammonia industrially. This process is also very energy-intensive and contributes to almost 2% of the world's CO<sub>2</sub> emissions per year. In this context, chemists are trying to find alternatives to transform nitrogen under milder and greener conditions. One method of choice is to activate this small molecule at a metal center. In this thesis, different ways are explored to functionalize dinitrogen, via its coordination to group 6 and 7 metals. The first strategy is based on the addition of a nucleophile on a dinitrogen ligand.

This objective led us to revise a mechanism proposed more than 40 years ago for the functionalization of dinitrogen with organolithium reagents, thanks to a combined study between experiment (real-time infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance, X-ray diffraction) and theory (quantum chemistry calculations). The work presented in the second chapter derives from the first one and explores the addition of electrophiles to manganese ate-complexes. Finally, in the third and last chapter, the synthesis of several heterobimetallic complexes with a bridging dinitrogen ligand is described. In these edifices, each nitrogen atom of the small molecule is bound to a different metal. These results enabled us to demonstrate the influence of the Lewis acidity of a metal on the cooperative activation of the dinitrogen ligand, thanks to the structures obtained by X-ray diffraction. A rapid evaluation of the reactivity of one of the most interesting complexes in terms of dinitrogen functionalization was then carried out.

