

Université de Montréal

Étude de nouveaux complexes de type *ansa*-chromocène

Par

Fabien Charbonneau

Département de chimie

Faculté des Arts et Sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures

en vue de l'obtention du grade de

Maîtrise en Science (M. Sc.)

en chimie

Avril 2009

©, Fabien Charbonneau, 2009

Université de Montréal
Faculté des Arts et des Sciences

Ce mémoire intitulé :
Étude de nouveaux complexes de type *ansa*-chromocène

Présenté par :
Fabien Charbonneau

À été évalué par un jury composé des personnes suivantes :

Dr. André L. Beauchamp	Président-rapporteur
Dr. Frank Schaper	Directeur de recherche
Dr. Davit Zargarian	Membre du jury

Sommaire

Les complexes de la famille des *ansa*-chromocènes sont relativement peu nombreux, mais ils ont tout de même démontré des réactivités intéressantes comme la possibilité de coordonner une molécule de monoxyde de carbone au centre métallique sans être sous pression constante de gaz, ce qui n'est pas le cas pour l'homologue chromocène. L'*ansa*-chromocène le plus surprenant est sans doute le $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)_2\text{Cr}$, car il est le seul qui ne comporte pas de ligand autre que celui de type *ansa*. Cependant, ce composé a été obtenu sans que le mécanisme de la réaction ne soit compris et prouvé, seul un mécanisme proposé a été publié.

Au cours de cette étude, le mécanisme proposé a tout d'abord été infirmé grâce à de nombreuses expériences qui ont mené à l'élaboration d'un nouveau mécanisme. Par la suite, la réactivité du $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)_2\text{Cr}$ a été approfondie en le faisant réagir avec divers réactifs. Aucun produit d'addition oxydante n'a été isolé, mais la réaction avec l'isonitrile forme un complexe asymétrique avec deux isonitriles coordonnés. La détermination du moment magnétique du composé $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)_2\text{Cr}$ confirme la présence de deux électrons non-pairés à la température de la pièce et évoque la possibilité d'une transition à $S=2$ à température plus élevée. La synthèse de nouveaux complexes de type *ansa*-chromocène insaturé a été tentée avec d'autres ligands *ansa*, et la réaction avec $[\text{C}_2\text{H}_4(\text{C}_9\text{H}_6)_2]\text{Li}_2$ mène à un complexe dimérique avec des ligands indényles pontés.

Mots clés : *ansa*-chromocènes, ligand *ansa*, ligand nacnac, diffraction des rayons X, RMN.

Summary

Only a few *ansa*-chromocenes complexes are known but some of them have shown interesting reactivities such as the ability to coordinate a carbon monoxide molecule to the chromium center without being under continuous gas pressure, which is not the case for the chromocene analogue. The most surprising *ansa*-chromocene is without doubt $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)_2\text{Cr}$, because it is the only example of an *ansa*-chromocene lacking additional ligands. However, the compound was obtained by accident and the mechanism of its formation was neither well established nor understood. Only a tentative mechanism was published.

During the course of the present study, the proposed mechanism has been disproved by a series of experiments that led to the elaboration of a new mechanism. The reactivity of $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)_2\text{Cr}$ has been studied by reactions with various compounds. No oxidative addition product was isolated, but the reaction with isonitrile yielded an asymmetric complex with two isonitriles coordinated to chromium. The determination of the magnetic moment of this complex confirmed two unpaired electrons at room temperature and indicated the possibility of an S=2 transition at higher temperature. The synthesis of new unsaturated *ansa*-chromocene complexes has been attempted with other *ansa* ligands, and the reaction with $[\text{C}_2\text{H}_4(\text{C}_9\text{H}_6)_2]\text{Li}_2$ led to a dimeric complex with bridged indenyl ligands.

Key words : *ansa*-chromocenes, *ansa* ligand, nacnac ligand, X-ray diffraction, NMR.

Table des matières

Sommaire.....	iii
Summary.....	iv
Table des matières.....	v
Liste des figures.....	vii
Liste des tableaux.....	x
Liste des abréviations.....	xi
Remerciements.....	xii
Chapitre 1 : Introduction.....	1
1.1 Historique des métallocènes.....	1
1.2 Les <i>ansa</i> -métallocènes.....	7
1.3 Les origines du projet : les <i>ansa</i> -métallocènes du groupe 6.....	11
Chapitre 2 : Approfondissement du mécanisme proposé pour la formation du complexe $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)_2\text{Cr}$.....	19
2.1 Justification du mécanisme proposé.....	19
2.2 Tentatives de validation du mécanisme proposé.....	22
2.3 Élaboration d'un nouveau mécanisme.....	37

Chapitre 3 : Voie synthétique, optimisation et réactivité de l'<i>ansa</i>-chromocène	
insaturé $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)_2\text{Cr}$	39
3.1 Nouvelles voies de synthèse et tentatives d'optimisation du complexe 1Cr...	39
3.2 Étude de la réactivité du complexe 1Cr.....	45
3.3 Étude des propriétés du complexe 1Cr par UV-Vis et à l'aide d'un magnétomètre de type SQUID.....	52
Chapitre 4 : Tentatives de synthèse de nouveaux complexes <i>ansa</i>-chromocènes	
insaturés	61
4.1 Tentatives de synthèse de nouveaux complexes de type <i>ansa</i> -chromocène de Cr(II).....	61
4.2 Tentatives de synthèse de nouveaux complexes de type <i>ansa</i> -chromocène de Cr(III).....	65
Chapitre 5 : Conclusion	68
Suite du projet.....	71
Partie expérimentale	72
Synthèse des ligands <i>nacnacH</i>	73
Synthèse des ligands de type <i>ansa</i>	76
Synthèse des complexes de chrome.....	82
Référence	90
Annexe	95
Diffraction des rayons X sur poudres.....	95

Liste des figures

Figure 1-1 : Applications des titanocènes.....	2
Figure 1-2 : Représentation d'un métallocène du groupe 4.....	3
Figure 1-3 : Illustration de l'encombrement stérique entre les métallocènes et les «half-sandwich».....	6
Figure 1-4 : Autres familles de composés apparentées aux métallocènes.....	7
Figure 1-5 : Représentation générale d'un <i>ansa</i> -métallocène.....	8
Figure 1-6 : Principales voies synthétiques des <i>ansa</i> -métallocènes.....	9
Figure 1-7 : Synthèse d'un polymère organométallique de fer.....	10
Figure 1-8 : Effet du ligand <i>ansa</i> sur la polymérisation.....	11
Figure 1-9 : Réaction entre les métallocènes du groupe 6 et le monoxyde carbone.....	12
Figure 1-10 : Représentation de l'inclinaison causée par l'addition d'un ligand sur le chromocène.....	13
Figure 1-11 : Synthèse du $(\text{CH}_3)_4\text{C}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Cr}(\text{CO})$	14
Figure 1-12 : Différentes conformations qu'implique l'ajout d'une seconde molécule de monoxyde de carbone sur le chromocène et l' <i>ansa</i> -chromocène.....	15
Figure 1-13 : Synthèse du $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)_2\text{Cr}$	16
Figure 1-14 : Exemples d' <i>ansa</i> -chromocènes répertoriés dans la littérature.....	17
Figure 1-15 : Mécanisme proposé pour la formation du $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)_2\text{Cr}$	18
Figure 2-1 : Illustration de la ressemblance entre le produit de trimérisation du 2,6-xylyl isocyanide et un ligand de type nacnac.....	20
Figure 2-2 : Réaction entre un ligand nacnac et le dichlorure de chrome.....	21

Figure 2-3 : Illustration des travaux de Smith.....	21
Figure 2-4 : Tentative de synthèse de l' <i>ansa</i> -chromocène insaturé.....	24
Figure 2-5 : Synthèse du ligand 1Li ₂	24
Figure 2-6 : Synthèse du complexe ^{iPr} 2	26
Figure 2-7 : Utilisation de la RMN comme analyse indirecte.....	28
Figure 2-8 : Dessin ORTEP du [(^{Me} nacnac)Cr(THF)(μ-Cl)] ₂ (la molécule est sur un centre d'inversion).....	30
Figure 2-9 : Utilisation de la RMN dans le domaine paramagnétique.....	32
Figure 2-10 : Formation du dimère de chrome(II) comportant un ligand provenant de la trimérisation de l'isonitrile.....	34
Figure 2-11 : Dessin ORTEP du CrCl ₂ (CNC ₆ H ₃ Me ₂) ₄	35
Figure 2-12 : Équilibre de formation du 1Cr	37
Figure 3-1 : Nouveau mécanisme de formation du 1Cr	40
Figure 3-2 : Réaction entre 1Cr et EDAA.....	47
Figure 3-3 : Réaction entre 1Cr et MeI.....	47
Figure 3-4 : Représentation ORTEP du complexe 4	49
Figure 3-5 : Illustration de la migration d'hydrogène causée par l'addition d'une seconde molécule d'isocyanure de 2,6-xylyle.....	50
Figure 3-6 : Séparation des niveaux d'énergie causée par un changement de symétrie...53	
Figure 3-7 : Spectre UV-visible de (C ₅ Me ₄ H) ₂ Cr.....	53
Figure 3-8 : Spectre UV-visible de 1Cr et (C ₅ Me ₄) ₂ Cr calculés avec cinq pics.....	55
Figure 3-9 : Moment magnétique vs la température pour le complexe 1Cr	57

Figure 3-10 : Graphique de μ vs T pour le chromocène (●) et le 1,1'-diméthyl-chromocène (○). Selon la référence 68.....	58
Figure 3-11 : Graphiques du moment magnétique vs la température pour l'octa-isopropyle chromocène (A) et le $(\text{Ind}^{\text{Me-1}})_2\text{Cr}$, selon les références 69 et 70 respectivement.....	59
Figure 4-1 : Autres <i>ansa</i> -chromocènes insaturés à synthétiser.....	62
Figure 4-2 : ORTEP du dimère de chrome $[\text{H}_4\text{C}_2(\text{C}_9\text{H}_6)_2\text{Cr}]_2$	64
Figure 4-3 : Expériences avec du Cr(III).....	66
Figure A-1 : Exemple de diffraction des rayons X sur poudre : réaction entre MgO et Al_2O_3	96
Figure A-2 : Évolution de la banque de spectres de diffraction des rayons X sur poudre.....	97
Figure A-3 : Comparaison entre la technique du Mylar et celle du capillaire.....	99
Figure A-4 : Spectres de différentes résolutions pour le $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)_2\text{Cr}$, calculé à l'aide de Platon.....	100
Figure A-5 : Comparaison entre le spectre théorique à faible résolution (faible dans la légende) et celui obtenu avec l'expérience du Mylar.....	101
Figure A-6 : Représentation des réflexions d'un mélange homogène, en A, et d'un mélange hétérogène, en B.....	102

Liste des tableaux

Tableau 2-1 : Distances et angles pour le composé Me_2	31
Tableau 2-2 : Distances et angles pour le composé $\text{CrCl}_2(\text{CNC}_6\text{H}_3\text{Me}_2)_4$	36
Tableau 3-1 : Optimisation 1.....	41
Tableau 3-2 : Rapport des masses pour l'optimisation 1.....	43
Tableau 3-3 : Distances et angles pour le complexe 4.....	51
Tableau 4-1 : Distances pour le complexe $[\text{H}_4\text{C}_2(\text{C}_9\text{H}_6)_2\text{Cr}]_2$	65

Liste des abréviations

°C	Degré Celsius
Cp	Cyclopentadiényle
Cp*	Pentamethylcyclopentadiényle
CDCl ₃	Chloroforme deutéré
C ₆ D ₆	Benzène deutéré
δ	déplacement chimique en RMN (ppm)
EDAA	Diazoacétate d'éthyle
éq.	Équivalent
Et ₂ O	Diéthyléther
ⁱ Pr	Isopropyle
K	Degré Kelvin
Me	Méthyle
η	Hapticité
PMe ₃	Triméthylphosphine
PPh ₃	Triphénylphosphine
ppm	Parties par million
RMN	Résonance magnétique nucléaire
THF	Tétrahydrofurane
TMSCl	Triméthylchlorosilane
μ _{eff}	Moment magnétique

Remerciements

En tout premier lieu j'aimerais remercier très sincèrement mon directeur de recherche, soit le Professeur Frank Hein Schaper, pour m'avoir accueilli dans son groupe. La bonne humeur de Hein, sa disponibilité, sa façon de penser, sa passion pour la science de même que son attitude en général ont été un des facteurs importants dans la réussite de ce mémoire. Il a su mettre tous les éléments en place afin de me garder motivé tout au long de mon séjour dans son groupe, ce qui constituait un défi de taille.

J'aimerais remercier tous les membres du groupe, en particulier Paul pour son aide avec les structures cristallographiques et ces judicieux conseils. De plus, je tiens à remercier tous les membres des autres groupes du département de chimie inorganique pour leur aide ainsi que pour l'atmosphère détendue et joviale qu'ils ont su installée au sein de ce département, ce qui a grandement contribué à rendre mes études graduées agréables.

Merci également au service de cristallographie, Michel Simard, Francine Bélanger-Gariépy et Thierry Maris, pour leur soutien et conseils. J'aimerais particulièrement remercier Thierry Maris pour sa disponibilité lors des essais de diffraction sur poudres.

Finalement, merci à tous ceux, parents et amis, qui m'ont appuyé durant toutes ces années.

Chapitre 1 : Introduction

Le ligand cyclopentadiényle (Cp) est un des ligands les plus utilisés en chimie organométallique des métaux de transition. Une des caractéristiques de ce ligand est le changement possible d'haptacité (η), c'est-à-dire l'apport électronique du ligand sur le composé, selon l'environnement du complexe. En effet, le Cp peut avoir une haptacité η^1 , η^3 ou η^5 dans différents composés. Plus important encore, il est possible de modifier sélectivement ou totalement le cycle, et ce par un grand nombre de substituants, afin d'en changer les propriétés électroniques et stériques, ce qui explique son immense popularité.

1. 1 Historique des métallocènes

En 1951, Kealy et Pauson découvrirent la vraie structure du ferrocène, qui consiste en une forme «sandwich» et non en une forme linéaire comme on le croyait auparavant.¹ Cette découverte donna lieu à une nouvelle classe de composés appelée métallocènes. Au sens propre, un métallocène est un complexe dérivé bis(cyclopentadiényle) des métaux, dont la formule chimique est $M(\eta^5-C_5R_5)_2$, mais il est de plus en plus commun d'intégrer à cette classe également les composés possédant des ligands supplémentaires. Peu de temps après la découverte de Keely et Pauson, la chimie des métallocènes a été développée pour la plupart des métaux de transition.

Pour des applications en catalyse, si on exclut l'utilisation des ferrocènes comme ligands, les métallocènes des groupes 7 à 10 sont moins populaires que ceux des groupes

3 à 6. Cela s'explique par le manque d'applications reliées aux composés bis(cyclopentadiényle) des groupes 7 à 10. Le nickelocène,² le rhodiumocène³ et le ruthénocène⁴ ne sont que quelques exemples de métallocènes dont la synthèse représente un beau défi en soi, mais qui n'ont aucune application réelle. On peut expliquer l'absence d'application par le fait que le centre métallique des ces complexes est saturé électroniquement et n'est donc pas très réactif, de plus, ces complexes ne sont pas très stables aux conditions ambiantes. Les composés de la famille des ferrocènes font exception car plusieurs d'entre eux ont trouvé des applications, par exemple comme espaceur rigide et inerte avec des ligands chiraux, domaine développé majoritairement par Togni.⁵ Cependant, la chimie des métallocènes des groupes 3 à 6 a été davantage élaborée, particulièrement pour le zirconium et le titane.

Les complexes de la famille des titanocènes, découverts en 1954 par Wilkinson et Birmingham,⁶ sont des composés clés de la chimie organométallique. Plusieurs recherches ont porté sur de ces complexes et nombre d'entre elles se sont avérées fructueuses. En effet, les titanocènes ont eu des applications dans plusieurs domaines comme la polymérisation, la réduction des carbonyles^{7,8} et des époxydes,⁹ les réactions de types Diels-Alder,^{10,11} la défluoruration,¹² etc. La représentation ci-dessous illustre bien quelques-une des applications mentionnées des titanocènes.

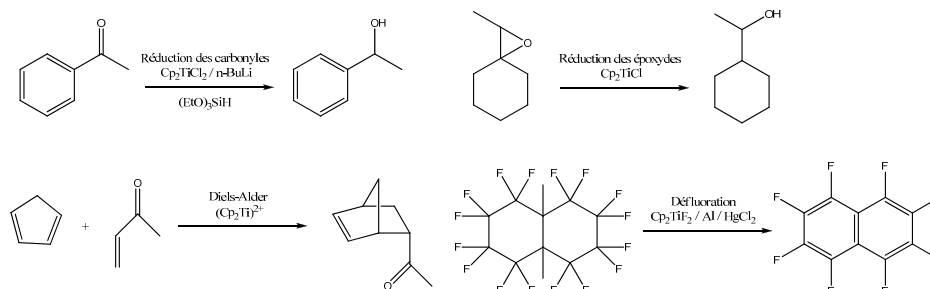


Figure 1-1 : Applications des titanocènes.

De leur côté, les composés de type zirconocènes, découverts encore une fois par Wilkinson en 1954, sont sans aucun doute la famille de métallocènes la plus étudiée à ce jour. Une immense quantité de complexes a été synthétisée et plusieurs applications leur ont été associées. Ces complexes se sont illustrés notamment dans divers types de polymérisation, ainsi que dans plusieurs réactions organiques et organométalliques. Il est possible d'expliquer pourquoi les métallocènes du groupe 4 sont les plus étudiés par leur grande réactivité. En observant la figure 1-2, on remarque que la partie en bleu est constituée du centre métallique, de degré d'oxydation de +2, et des deux ligands Cp, ce qui fait un ensemble de 12 électrons. Les deux Cp sont de bons ligands donneurs d'électrons et de plus, ils cachent stériquement une grande partie du centre métallique. On peut donc ajouter deux autres ligands, partie en rouge, afin de faire un complexe à 16 électrons. Le résultat est un complexe stable, insaturé en électrons et comportant deux ligands labiles, ce qui explique les nombreuses réactions possibles. De plus, le fait que le titane et le zirconium soient stables pour des degrés d'oxydation variant de +2 à +4 favorise également les multiples réactions qui sont désormais connues.

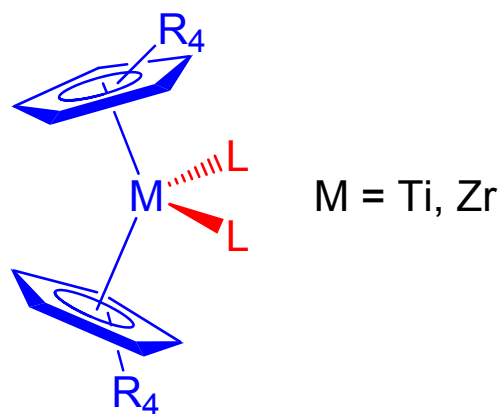


Figure 1-2 : Représentation d'un métallocène du groupe 4.

Pour ce qui est des composés bis(cyclopentadiényle) des métaux du groupe 5, le vanadocène¹³ est un complexe relativement stable comparativement au niobocène,¹⁴ dont la structure est basée seulement sur spectroscopie RPE, alors que la synthèse du tantalocène n'a jamais été rapportée. Ces faits reflètent une tendance générale dans les métallocènes, selon laquelle la stabilité du complexe de type Cp_2M diminue en fonction de la rangée dans laquelle se trouve le centre métallique. Cela s'explique par le fait que les centres métalliques de la première rangée ont tendance à favoriser des degrés d'oxydation plus bas que les métaux de deuxième et troisième rangée. Puisque le métal dans un métallocène a un degré d'oxydation de +2, il est donc normal que certains métallocènes de deuxième et troisième rangée n'aient pas pu être isolés. De plus, on peut remarquer que les complexes de type métallocène de la deuxième rangée sont plus populaires que ceux de la troisième rangée, malgré le fait que leurs réactivités soient très similaires. Il est probable que l'aspect économique soit en cause pour expliquer cette tendance puisque la plupart des métaux de transition de seconde rangée sont plus abordables que ceux de la troisième. Il est intéressant de noter que le vanadocène est le complexe isolé de type métallocène proprement dit, Cp_2M , ayant le plus petit nombre d'électrons soit 15. En effet, aucun métallocène du groupe 4, à 14 électrons, n'a été isolé; les composés de ce groupe contiennent tous des ligands supplémentaires afin d'enrichir électroniquement leur centre métallique. Cp_2Ti dimérise en solution par activation C-H d'un Cp pour former le dimère de $CpTi(H)$ ponté par un ligand difulvalényle.¹⁵ Cependant, des titanocènes peuvent être préparés en substituant les ligands Cp. Le complexe Cp^*_2Ti existe en équilibre avec son homologue de Ti(IV) après l'activation C-

H d'un des méthyles (*tuck-in complex*),¹⁶ et $(C_5Me_4(SiMe_2^tBu)_2)Ti$ est le premier titanocène stable isolé.¹⁷

La chimie des métallocènes du groupe 6 est assez semblable à celle des composés bis(cyclopentadiényle) des métaux du groupe 5. Le chromocène, découvert par Fisher¹⁸ en 1953, est plus stable thermiquement, plus accessible et moins réactif que les composés bis(cyclopentadiényle) de molybdène et du tungstène. En effet, le molybdénocène et le tungsténocène, sous la forme Cp_2M , n'ont été observés qu'à des températures très basses.¹⁹ Les métallocènes du groupe 6 ont tendance à avoir un ligand supplémentaire afin de compléter leur sphère de coordination. Ce fait explique en partie la raison pour laquelle ces métallocènes sont moins enclins à servir comme catalyseur pour les polymérisations ou des réactions organométalliques et organiques, comme la métathèse, puisque ils nécessitent la présence d'au moins deux ligands labiles. Cela est très difficile à produire puisque ça générerait des complexes à 20 électrons. Puisqu'il s'agit indirectement du sujet de cette maîtrise, les métallocènes du groupe 6 seront discutés davantage plus loin dans ce mémoire.

En résumé, beaucoup de recherches ont été consacrées aux métallocènes et ce pour la plupart des groupes des métaux de transitions. Cependant, il est à noter que les titanocènes et les zirconocènes sont les deux familles de composés de type bis(cyclopentadiényle) les plus populaires. Parallèlement aux recherches sur les métallocènes, certains chercheurs ont investigué les différentes modifications possibles sur ces composés afin de créer des nouvelles familles de complexes apparentées aux

métallocènes. L'une des familles les plus étudiées est celle des composés de type «half-sandwich». Cette nouvelle classe de composés à vu le jour lorsque des chercheurs ont réalisé que l'un des avantages marqués des métallocènes pouvait parfois devenir un désavantage. En effet, comme mentionné plus haut, les deux cycles cyclopentadiényles fournissent une grande stabilité et une grande densité électronique en plus de bloquer considérablement une partie du centre réactionnel métallique.²⁰ Cependant, cet «avantage» limite certaines réactions comme la polymérisation efficace des α -oléfines à cause des contraintes stériques.²¹ Ainsi, en enlevant un des cycles, le centre métallique est moins obstrué, ce qui permet d'autres types de réactivités. Plusieurs types de composés «half-sandwich» ont été développés, mais puisqu'ils ne font pas partie intégrante des travaux de ce mémoire, une simple représentation afin d'illustrer la versatilité de cette chimie conclura le sujet de cette famille de composés.

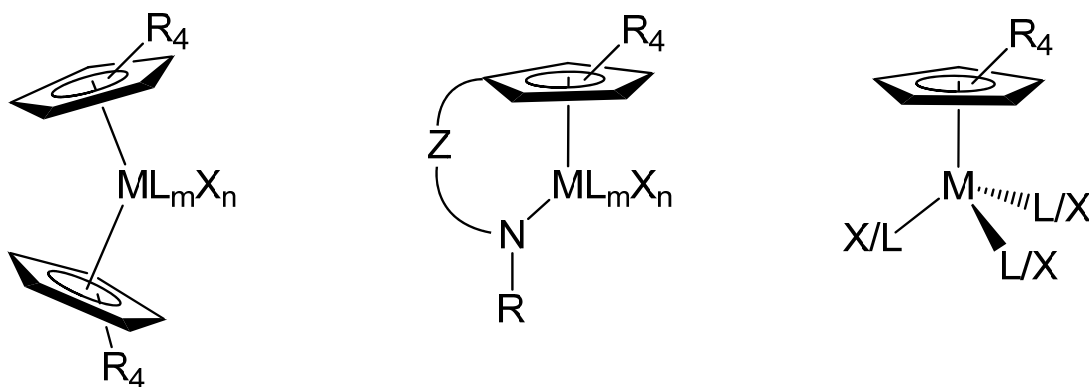


Figure 1-3 : Illustration de l'encombrement stérique entre les métallocènes et les «half-sandwich».

Une autre famille dérivée des métallocènes moins intéressante en matière d'applications, mais qui mérite quand même mention, est celle des composés possédant des interactions $\mu\text{-}\pi\text{-Cp}$ comme les agrégats, les «clusters» et les «multidecker sandwich». Encore une fois, puisqu'il ne s'agit pas du centre d'intérêt de ce mémoire, un exemple visuel pour chacune des sous-classes sera représenté afin de signaler l'étendue des possibilités synthétiques dans ce domaine. L'illustration ci-dessous contient un exemple d'agrégat, soit le plumbocène,²² de «cluster»²³ et de «multidecker sandwich».²⁴

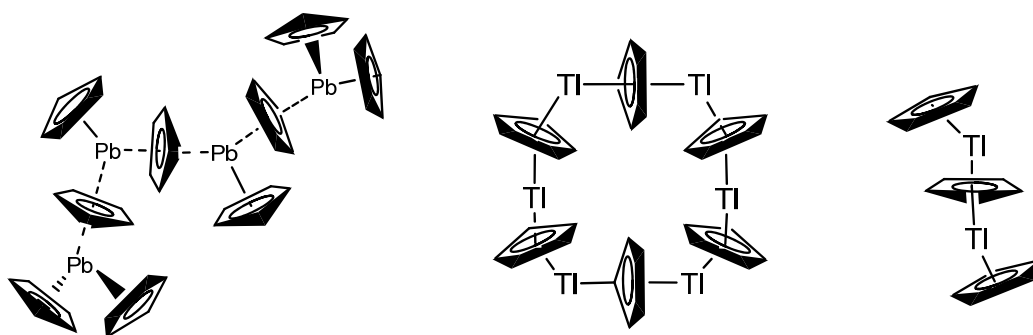


Figure 1-4 : Autres familles de composés apparentées aux métallocènes.

1. 2 Les *ansa*-métallocènes

La famille de composés dérivée des métallocènes qui est d'intérêt pour ce mémoire est la famille des *ansa*-métallocènes. Le terme «*ansa*», introduit en 1979 par H.-H. Brintzinger,²⁵ est la traduction d'origine latine du mot anse. Un *ansa*-métallocène est un métallocène dont les deux cycles sont reliés l'un à l'autre par une liaison chimique qui agit comme un pont. La figure ci-dessous illustre les *ansa*-métallocènes sous une forme générale.

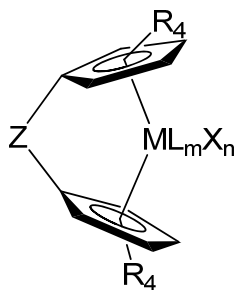


Figure 1-5 : Représentation générale d'un *ansa*-métallocène.

Comme on peut le remarquer sur la figure 1-5, le terme *ansa* vient de l'image visuelle que forme le pont avec les deux cycles, comme une poignée autour du centre métallique. Avec peut-être l'exception du groupe 4, la chimie des *ansa*-métallocènes s'étend à moins de métaux de transition que celle des métallocènes. Il existe principalement trois voies de synthèses pour les *ansa*-métallocènes, illustrées à la figure 1-6. La première voie consiste en l'addition directe du ligand de type *ansa* déprotoné avec un halogénure métallique. La seconde voie est le résultat d'une transmétallation entre un *ansa*-métallocènes, dont le métal n'est pas un métal de transition, comme le calcium, le magnésium ou le germanium, avec halogénure métallique. Finalement, le dernier protocole expérimental pour la synthèse d'un *ansa*-métallocène réside en un couplage d'un métallocène dont l'un des substituants de chaque cycle comporte une double liaison.

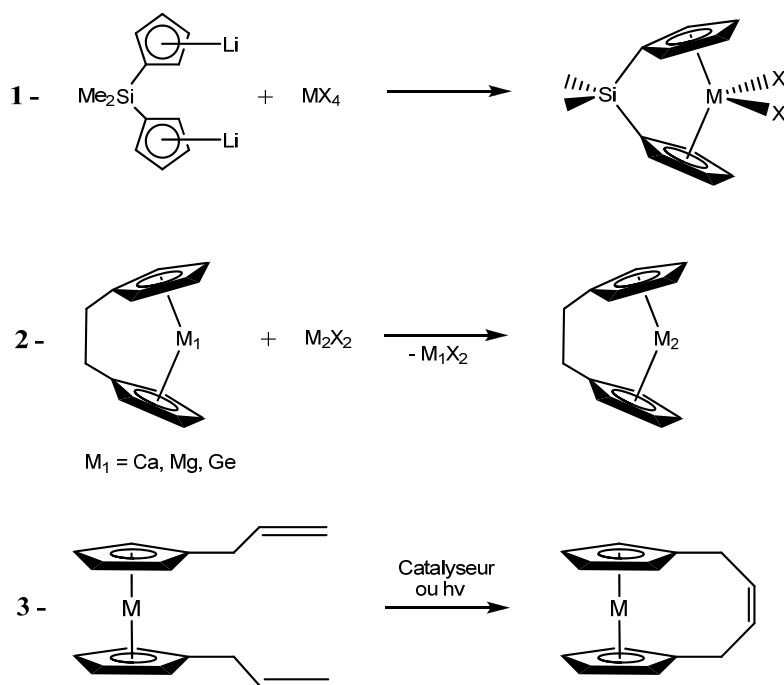


Figure 1-6 : Principales voies de synthèses des *ansa*-métalocènes.

Pour ce qui est des *ansa*-métalocènes pour les métaux de transition des groupes 7 à 10, la majorité des recherches a été consacrée à l'étude des *ansa*-ferrocènes, dont le premier a été synthétisé en 1979 par Wrighton.²⁶ Les *ansa*-ferrocènes n'ont pas été utilisés à des fins de catalyse comme la plupart des autres *ansa*-métalocènes, mais bien comme monomères pour des polymères organométalliques^{27, 28, 29} synthétisés par ROP (*Ring-Opening Polymerization*), comme illustré ci-dessous. Outre les *ansa*-ferrocènes, seulement quelques articles portent sur des *ansa*-métalocènes pour les métaux de transition des groupes 7 à 10, comme le nickel,³⁰ le ruthénium³¹ et le cobalt.³²

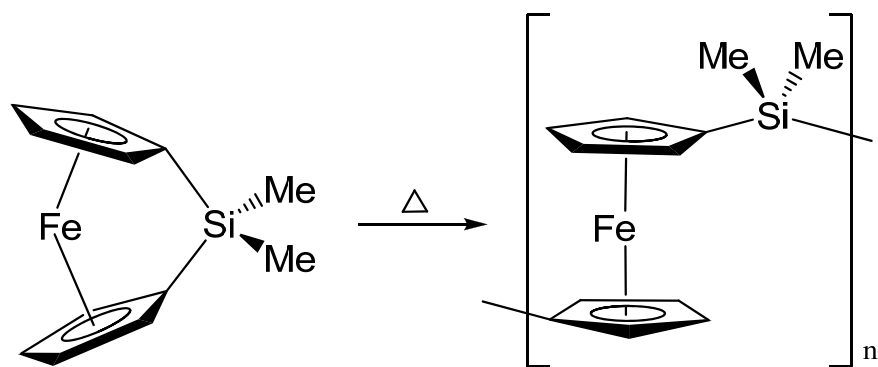


Figure 1-7 : Synthèse d'un polymère organométallique de fer.

Comme c'est le cas pour les métallocènes, la chimie des *ansa*-métallocènes est beaucoup plus développée pour les métaux de transition appartenant aux groupes 3 à 6. C'est particulièrement vrai pour le titane et le zirconium, auxquels plus de 80 % des publications sur les *ansa*-métallocènes sont consacrées. En effet, les *ansa*-titanocènes et les *ansa*-zirconocènes sont très étudiés depuis les années 1980. Cela s'explique par le fait qu'ils sont très actifs en polymérisations de toutes sortes, comme les titanocènes et les zirconocènes. Ils ont été introduits dans l'industrie comme étant la nouvelle génération de catalyseurs de type Ziegler-Natta pour la polymérisation des oléfines.^{33, 34} L'introduction d'un pont entre les deux cycles permet de modifier les propriétés catalytiques de ces complexes, comme la tacticité de la polymérisation qu'ils engendrent. En effet, dû au très grand nombre de ligands de type *ansa*, il est possible de modifier considérablement l'environnement autour du centre métallique afin de générer un polymère comprenant la tacticité voulue.³⁵ Selon le ligand de type *ansa* choisi, la polymérisation peut être atactique (8-A), isotactique (8-B)³⁶ ou syndiotactique (8-C).³⁷

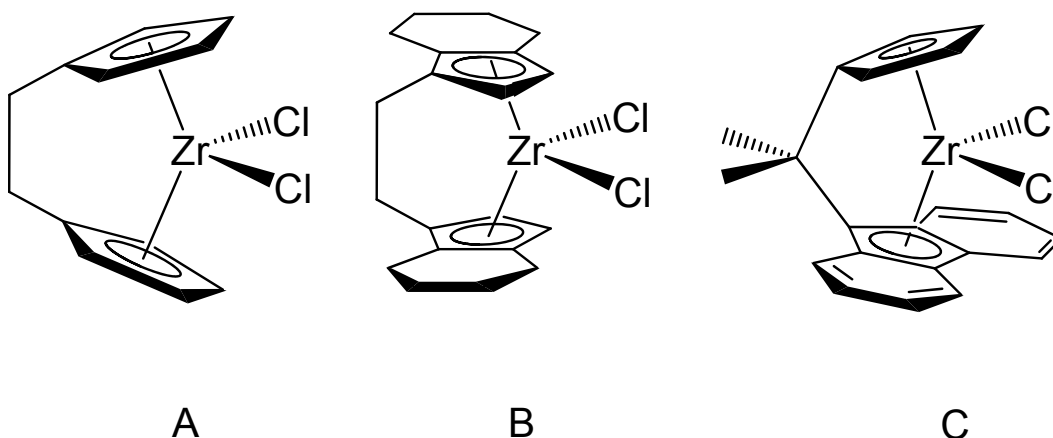


Figure 1-8 : Effet du ligand *ansa* sur la polymérisation.

Les *ansa*-métallocènes du groupe 5 n'ont pas été très étudiés mais quelques aspects intéressants, particulièrement les études faites par Bercaw,^{38, 39} ont permis d'en apprendre davantage sur les états de transition lors de la polymérisation des oléfines. En effet, les *ansa*-métallocènes du groupe 5, surtout pour le niobium et le tantale car les *ansa*-métallocènes de vanadium ne sont pratiquement pas connus, sont beaucoup moins actifs en polymérisation que les *ansa*-métallocènes du groupe 4, ce qui permet d'investiguer davantage leur mode de coordination des oléfines.

1. 3 Les origines du projet : les *ansa*-métallocènes du groupe 6

Les *ansa*-métallocènes des métaux de transition appartenant au groupe 6, principalement les *ansa*-chromocènes, sont le groupe d'intérêt de ce mémoire. Toutefois, l'idée de base de ce projet provient du groupe en entier. En effet, le désir d'investiguer les *ansa*-chromocènes provient originairement des travaux de Brintzinger^{40, 41} sur la chimie de coordination des carbonyles sur les métallocènes du groupe 6. La réaction des

métallocènes du groupe 6 sous une pression de monoxyde de carbone varie considérablement selon la nature du centre métallique. Les premiers travaux de Brintzinger sur le sujet ont prouvé que les dérivés carbonyles de tungsténocènes et de molybdénocènes sont plus stables que ceux de chromocènes. Comme on peut le remarquer à la figure 1-9, en modifiant la pression de monoxyde de carbone et les conditions expérimentales, Brintzinger a généré différents types de composés métallocène-carbonyles pour les métaux de transitions du group 6. ⁴¹

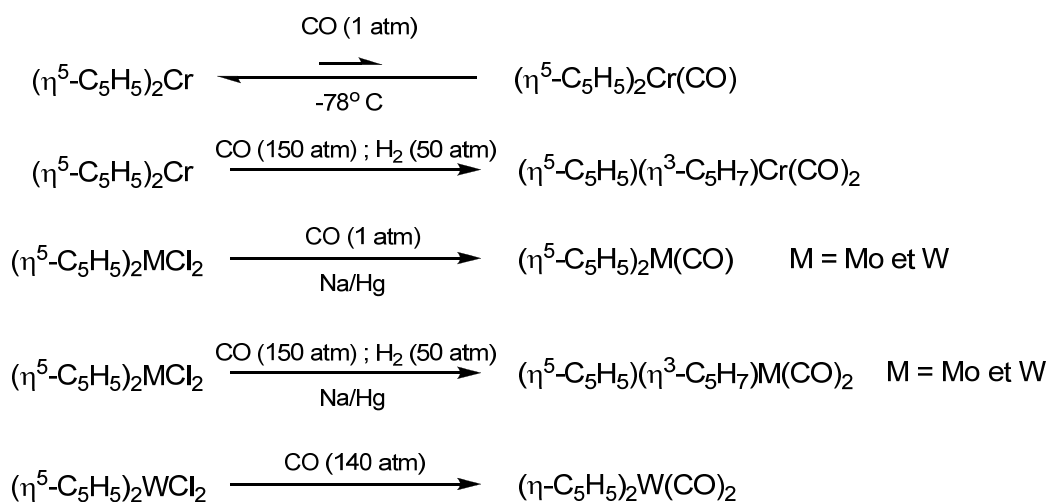


Figure 1-9 : Réaction entre les métallocènes du groupe 6 et le monoxyde carbone.

Il est à noter que cette tendance ne s'applique pas seulement à la réaction avec le carbonyle. Le chromocène n'est pas très réactif avec d'autres ligands, comparativement aux molybdénocène et tungsténocène dont plusieurs dérivés sont connus. De plus, il est très intéressant de constater que le tungstène peut former un complexe $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{W(CO)}_2$ où l'un des cycles cyclopentadiényle change d'hapticité afin de former un complexe à 18 électrons. C'est d'ailleurs le premier exemple rapporté pour un *trihapto*-

cyclopentadiényle ($\eta^3\text{-C}_5\text{H}_5$).⁴² Comme on le remarque à la figure 1-9, le chromocène coordonne un carbonyle seulement à pression élevée et à température basse. Il serait pourtant plausible de croire que le chromocène préférerait coordonner un ligand supplémentaire afin de former un complexe à 18 électrons. On peut expliquer cette divergence par le fait que le chromocène préfère opter pour un arrangement où les cycles sont parallèles, à 16 électrons, plutôt que de subir une inclinaison des cycles causée par l'addition d'un ligand supplémentaire, comme illustré ci-dessous.⁴³

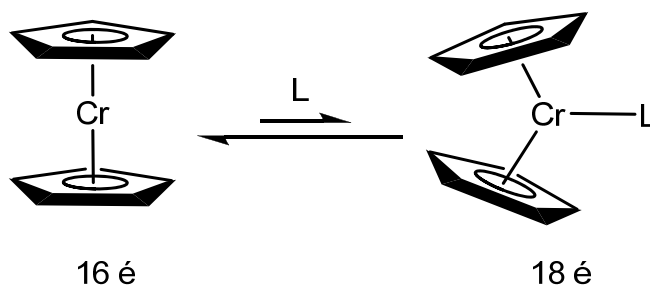


Figure 1-10 : Représentation de l'inclinaison causée par l'addition d'un ligand sur le chromocène.

Cette observation donna l'idée, en 1983, à Schwemlein et Brintzinger⁴⁴ de «fixer» la position inclinée des cycles cyclopentadiényles à l'aide d'un pont *ansa* afin de vérifier si la coordination d'un ligand additionnel serait favorisée. Lorsqu'ils ont essayé de synthétiser l'*ansa*-chromocène, $(\text{CH}_3)_4\text{C}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Cr}$, en faisant réagir du $(\text{CH}_3)_4\text{C}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{MgCl})_2 \cdot 4\text{THF}$ (figure 1-11) avec du $\text{CrCl}_2 \cdot x\text{THF}$, selon la méthode utilisée pour les *ansa*-métallocènes de titane et de zirconium,⁴⁵ ils ont obtenu un produit insoluble rouge, probablement de nature polymérique. Par contre, lorsqu'ils ont réalisé la même expérience sous une atmosphère de monoxyde carbone, l'*ansa*-chromocène $(\text{CH}_3)_4\text{C}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Cr}(\text{CO})$ a été obtenu, après recristallisation, sous forme d'aiguilles rouge

foncé. Ce complexe reste stable même lorsque la pression de monoxyde carbone est supprimée, ce qui démontre la stabilité supérieure de l'*ansa*-chromocène face à son homologue chromocène.

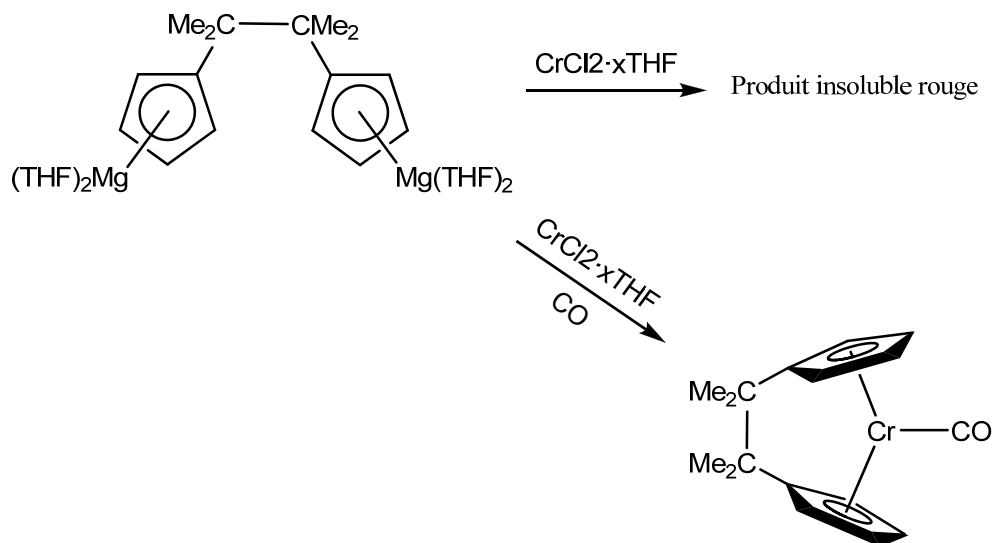


Figure 1-11 : Synthèse du $(\text{CH}_3)_4\text{C}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Cr}(\text{CO})$.

Par la suite, Van Raaji et Brintzinger⁴⁶ ont étudié les effets de l'ajout d'une seconde molécule de monoxyde de carbone sur le métallocène $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr}(\text{CO})$ ainsi que sur son analogue *ansa*, $(\text{CH}_3)_4\text{C}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Cr}(\text{CO})$. Deux points intéressants découlent de cette recherche. Premièrement, la réaction de l'*ansa*-chromocène se fait plus rapidement lorsqu'il y a présence du produit d'oxydation, $(\text{CH}_3)_4\text{C}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Cr}(\text{CO})^+$: c'est donc une réaction catalysée par transfert de charge. Deuxièmement, la conformation qu'adopte le chromocène dicarbonyl peut être *exo* ou *endo*, tandis que l'*ansa*-chromocène ne peut qu'adopter une conformation *exo*, comme illustré à la figure 1-12.

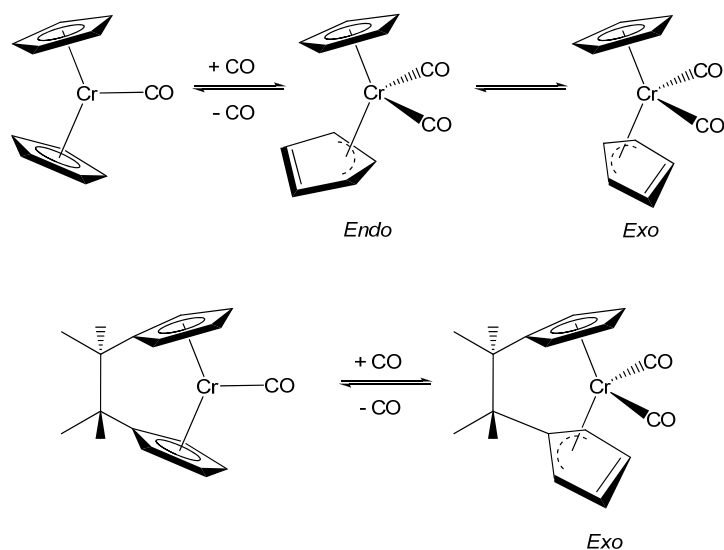


Figure 1-12 : Différentes conformations qu’implique l’ajout d’une seconde molécule de monoxyde de carbone sur le chromocène et l’*ansa*-chromocène.

Puis, toujours dans le groupe de Brintzinger,⁴⁷ ils ont démontré que le fait de méthyliser les cycles cyclopentadiényles stabilisait le complexe. En effet, $(C_5H_5)_2Cr(CO)_2$ n’est stable que sous une forte pression de monoxyde de carbone, tandis que son analogue méthylé, $(C_5Me_5)_2Cr(CO)_2$, peut être isolé par sublimation sous vide. L’augmentation de la réactivité causée par la formation d’un pont entre les groupes Cp ainsi que celle obtenue lorsque les cycles sont méthylés, donna l’idée d’investiguer la combinaison de ces deux phénomènes sur les chromocènes et leur réactivité sous pression de monoxyde carbone.⁴⁸ Pour ce faire, l’*ansa*-chromocène $Me_2Si(C_5Me_4)_2Cr(CO)$ a été synthétisé ainsi que son homologue comprenant deux molécules de monoxyde de carbone. Puis, la caractérisation complète a été faite afin de mieux comprendre le mécanisme de coordination de la seconde molécule de CO, ainsi que la cinétique de la réaction, qui passe par une série de migrations d’hydrogènes et d’interconversions. En 2004, toujours dans le but de mieux comprendre la réaction entre les *ansa*-chromocènes et le monoxyde de carbone, Schaper et *al*⁴⁹ remplacèrent le monoxyde de carbone par un isonitrile,

l'isocyanure de 2,6-xylyle ($\text{CNC}_6\text{H}_3\text{Me}_2$), puisque ceux-ci sont isoélectroniques et isostructuraux. L'avantage principal de l'isonitrile est que c'est un solide, beaucoup plus facile à utiliser et à quantifier qu'un gaz comme le monoxyde de carbone. De plus, cela permet de travailler dans la boîte à gants, ce qui facilite la manipulation et réduit les risques de décomposition. Ils ont donc synthétisé l'*ansa*-chromocène $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)_2\text{Cr}(\text{CNC}_6\text{H}_3\text{Me}_2)$ (figure 1-13, composé 13-2) de la même façon que le composé comprenant un ligand CO, c'est-à-dire en ajoutant du $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)_2\text{Li}_2$ à un mélange de $\text{CrCl}_2 \cdot x\text{THF}$ et de $\text{CNC}_6\text{H}_3\text{Me}_2$. Cependant, le rendement de la réaction était insuffisant à cause de la formation majoritaire du complexe $\text{Cr}(\text{CNC}_6\text{H}_3\text{Me}_2)_6$ (figure 1-13, composé 13-1). Afin de remédier à la situation, ils décidèrent de mettre les deux ligands en compétition en les mélangeant, puis d'ajouter ensuite le CrCl_2 . Le résultat obtenu a été assez surprenant. Au lieu d'observer une augmentation du rendement, ils ont isolé un tout nouveau complexe, soit $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)_2\text{Cr}$ (figure 1-13, composé 13-3). La figure 1-13 résume ces observations.

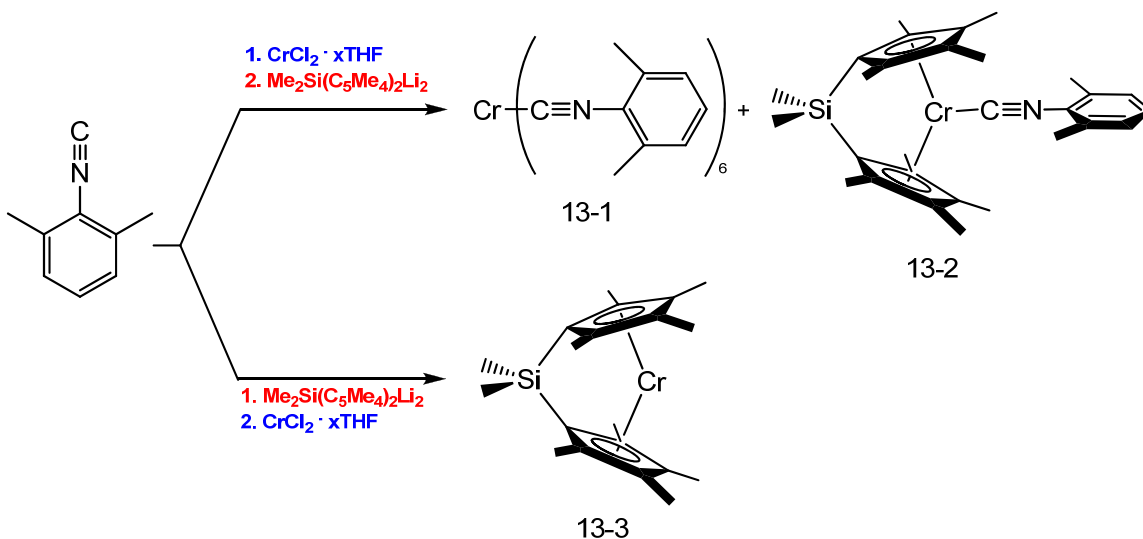


Figure 1-13 : Synthèse du $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)_2\text{Cr}$.

$\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)_2\text{Cr}$ forme, encore à ce jour, le seul complexe de type *ansa*-chromocène qui ne comporte pas de ligand supplémentaire. En effet, tous les autres *ansa*-chromocènes possèdent au moins un autre ligand comme illustré ci-dessous. Il peut s'agir d'un *tert*-butyl isonitrile (figure 1-14, composé 14-2),⁵⁰ d'une pyridine intégrée au ligand *ansa* (figure 1-14, composé 14-3)⁵¹ ou des atomes de fluors d'un substituant borate sur le Cp (figure 1-14, composé 14-9).⁵²

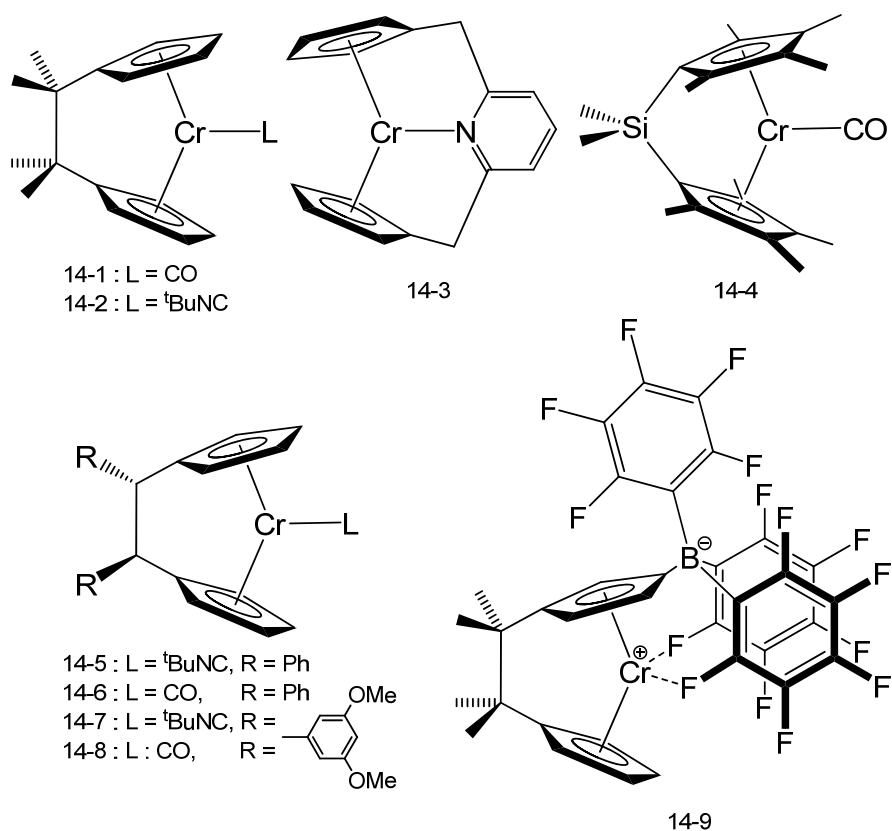


Figure 1-14 : Exemples d'*ansa*-chromocènes répertoriés dans la littérature.

L'*ansa*-chromocène sans ligand supplémentaire est étonnamment stable. Il ne coordonne pas les phosphines, les phosphites, les amines ou les acétylènes, mais il réagit rapidement avec l'isoncyanure de 2,6-xylyle pour former le complexe 13-2. Dans l'article

original, un mécanisme, illustré à la figure 1-15, a été proposé afin d'expliquer ce phénomène. Ce mécanisme est le point de départ de ce projet de maîtrise et il sera discuté un peu plus tard.

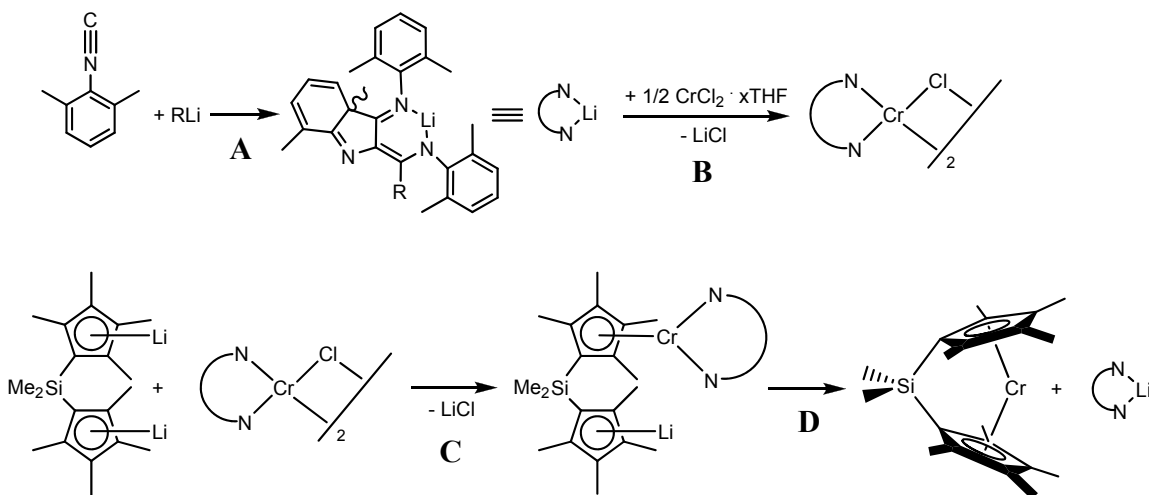


Figure 1-15 : Mécanisme proposé pour la formation du $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)_2\text{Cr}$.

Le but de ce projet est d'abord de valider le mécanisme proposé (figure 1-15), puis d'investiguer la possibilité de synthétiser d'autres *ansa*-chromocènes insaturés. Ce mémoire est divisé en trois chapitres. Le chapitre 2 décrit les tentatives pour confirmer ou infirmer le mécanisme proposé. Le chapitre 3 est consacré à la nouvelle voie de synthèse, l'optimisation et la réactivité du composé $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)_2\text{Cr}$, tandis que le chapitre 4 rapporte les différents essais de synthèse de nouveaux complexes de type *ansa*-chromocène sans ligand supplémentaire.

Chapitre 2 : Approfondissement du mécanisme proposé pour la formation du complexe $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)_2\text{Cr}$

Ce chapitre est consacré aux expériences qui ont été effectuées dans la première partie de mes travaux de recherches, qui ont pour but de démystifier la surprenante réaction entre l'isocyanure de 2,6-xylyle, $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)_2\text{Li}_2$ (**1Li₂**) et $\text{CrCl}_2 \cdot x\text{THF}$ pour former le premier *ansa*-chromocène sans ligand supplémentaire. Pour ce faire, le mécanisme présenté à la figure 1-15 servira de point de départ. Dans un premier temps, le mécanisme sera présenté de manière à mieux comprendre la logique derrière ce dernier en s'appuyant sur des recherches déjà établies. Puis, dans un deuxième temps, les efforts effectués lors des travaux de recherches de ce présent mémoire seront abordés, afin de confirmer ce mécanisme et ainsi obtenir une voie synthétique fiable et concrète pour la formation du complexe $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)_2\text{Cr}$ (**1Cr**).

2.1 Justification du mécanisme proposé

Le mécanisme sera séparé en quatre étapes afin de le décortiquer et ainsi illustrer la raison qui justifie le fait qu'il ait été proposé par Schaper et *al*⁴⁹ comme première hypothèse logique pour la formation de l'*ansa*-chromocène sans ligand supplémentaire.

La première étape du mécanisme, figure 1-15 A, propose la trimérisation de l'isocyanure de 2,6-xylyle causée par la présence de sel de lithium. Cette réaction a été rapportée et caractérisée complètement par Murakami en 1996.⁵³ Le lithium peut provenir

soit du sel de lithium du ligand $1Li_2$, soit d'un résidu de butyllithium résultant d'un mauvais lavage du ligand. De plus, Murakami rapporte que la réaction entre l'isocyanure de 2,6-xylyle et le méthyllithium dans le THF à basse température conduit à une solution bleue foncée, qu'il attribue à une conversion quantitative de l'isonitrile, phénomène également observé par Schaper⁴⁹ lors du mélange de l'isocyanure avec le ligand $1Li_2$ dans le même solvant à 0 °C. Autre fait intéressant à noter, tout l'isocyanure doit avoir réagi avant la formation du complexe $1Cr$ car, comme il a déjà été mentionné, ce dernier réagit rapidement avec l'isocyanure pour former le complexe à 18 électrons $1Cr(CNC_6H_3Me_2)$. Ainsi, une trimérisation consommerait tout l'isonitrile disponible, ce qui consoliderait l'hypothèse de cette étape.

La deuxième étape du mécanisme proposé (figure 1-15 B) implique la réaction entre le dichlorure de chrome et un gros ligand chélatant du type β -dicétimino- N,N' , couramment appelé «nacnac». En effet, en observant attentivement le composé résultant de la trimérisation de l'isocyanure de 2,6-xylyle, on peut remarquer que la partie liante de ce produit s'apparente grandement à celle des ligands de type nacnac, comme le démontre la figure 2-1. Le ligand sera nommé R nacnac, où R est le substituant en position ortho des phényles.

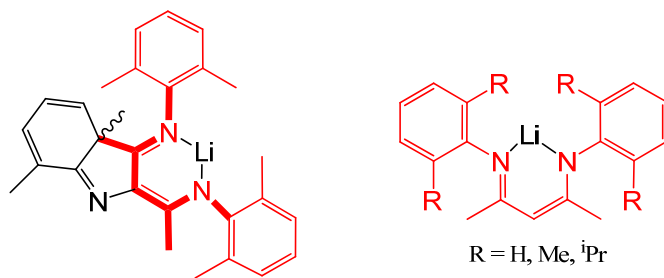


Figure 2-1 : Illustration de la ressemblance entre le produit de trimérisation de l'isocyanure de 2,6-xylyle et un ligand de type nacnac.

Dans la littérature, on peut retrouver quelques exemples où un ligand nacenac réagit avec du chlorure de chrome pour former un dimère (figure 2-2) tel que proposé dans le mécanisme. Ce type de réaction a été surtout investigué dans les groupes de Gibson⁵⁴ et Theopold.⁵⁵

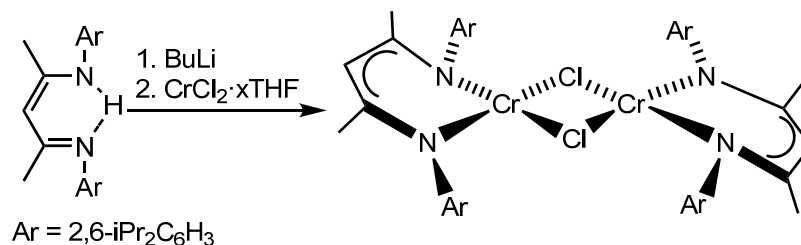


Figure 2-2 : Réaction entre un ligand nacenac et le dichlorure de chrome.

Par la suite, à la troisième étape (figure 1-15 C) Schaper et *al*⁴⁹ propose que le dimère de chrome réagit avec le sel de lithium du ligand **1**Li₂, ce qui aurait comme conséquence de briser le dimère de chrome et former une espèce où le chrome est lié à la fois au ligand nacenac et à un des cycles du ligand *ansa*. Cette proposition repose sur les recherches de Smith qui a prouvé qu'un dimère de chrome pouvait être fractionné par un cycle cyclopentadiène,⁵⁶ tel qu'illustré à la figure 2-3.

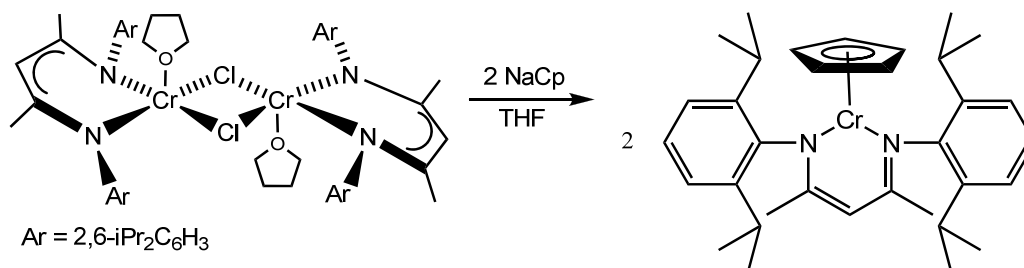


Figure 2-3 : Illustration des travaux de Smith.

À cette étape, il est plausible de croire que les substituants méthyles ainsi que le reste du ligand ne seront pas trop encombrants pour la réaction, parce que le positionnement quasi parallèle des cycles du ligand nacnac limite les interactions stériques. Ainsi, la polymérisation observée dans la réaction du $1Li_2$ avec $CrCl_2 \cdot xTHF$ est prévenue par la présence du ligand nacnac stériquement encombré.

La dernière étape du mécanisme de Schaper et *al*⁴⁹ (figure 1-15 D) où le deuxième cycle du ligand *ansa* se coordonne au centre métallique pour former l'*ansa*-chromocène, est la seule qui n'a pas de précédent dans la littérature, comme il a été mentionné plus haut dans ce mémoire. Cependant, puisqu'il a démontré qu'on pouvait se rendre logiquement jusqu'au complexe de la troisième étape du mécanisme et que le produit final est connu, il est raisonnable de croire que le deuxième cycle doit se coordonner au chrome et expulser le ligand nacnac pour former le complexe $1Cr$ observé. De plus, il va de soi que le composé préfère éliminer le ligand nacnac pour former un complexe à 16 électrons plutôt qu'un complexe à 20 électrons, qui serait très encombré. Cette élimination est donc favorisée électroniquement et stériquement.

2.2 Tentatives de validation du mécanisme proposé

Le mécanisme ayant été élaboré davantage, il est maintenant temps de discuter des expériences effectuées au cours des travaux de recherches de ce mémoire dans le but de valider ce mécanisme. Mais auparavant, il serait important de mentionner les difficultés

relatives de ce projet. En effet, plusieurs contraintes viennent compliquer la synthèse et l'identification des composés dans ce type de chimie. D'un point de vue synthétique, la plupart des composés sont très sensibles à l'eau et à l'oxygène, ce qui implique que les manipulations sont réalisées dans un environnement inerte, c'est-à-dire dans une boîte à gants ou à l'aide d'une ligne Schlenk. De plus, tous les solvants utilisés doivent être secs et désoxygénés afin de réduire au maximum les risques de décomposition. Du côté de la caractérisation, les composés de chrome(II) sont paramagnétiques, ce qui exclut la RMN de routine comme moyen simple d'identification d'inconnus. De plus, les complexes étant sensibles, la RMN demande elle aussi plus de précautions qu'à l'habitude. Toujours à cause de la sensibilité des composés, d'autres méthodes d'analyse courantes, comme la spectroscopie de masse et l'analyse élémentaire, ne peuvent pas être utilisées que si l'on prend des précautions particulières et le succès n'est pas assuré. Dans ce type de chimie, il n'y a pratiquement que la caractérisation par diffraction des rayons X qui puisse être utilisée comme méthode d'identification fiable des composés. Cependant, l'obtention de cristaux de qualité suffisante peut donner beaucoup de tracas. Dans le but d'obtenir une solution aux problèmes de caractérisation des composés sensibles et paramagnétiques, la diffraction des rayons X sur poudre a été investiguée à titre de méthode d'analyse alternative et qui mérite qu'un résumé des essais effectués soit présenté en annexe.

Maintenant que le contexte expérimental a été décrit, il est temps de revenir sur les expériences réalisées dans le but de évaluer le mécanisme proposé par Schaper *et al.*⁴⁹ Pour ce faire, nous avons envisagé de faire réagir un complexe [(nacnac)Cr(THF)(μ-Cl)]₂ bien défini avec le ligand déprotoné **1**Li₂ afin de démontrer l'influence favorable du

ligand nacnac sur le chrome, comme illustré à la figure 2-4, ce qui devait simuler les étapes C et D du mécanisme proposé (figure 1-15).

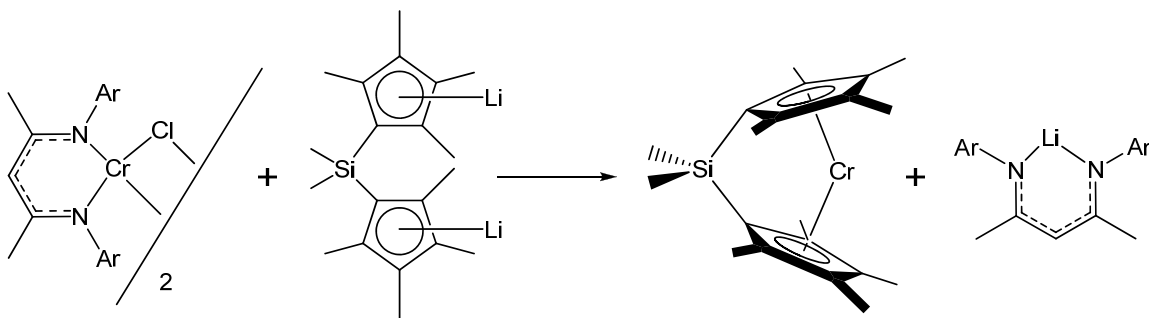


Figure 2-4 : Tentative de synthèse de l'*ansa*-chromocène insaturé.

La synthèse du ligand $1Li_2$ s'effectue en plusieurs étapes tel que rapporté dans la littérature⁵⁷ et illustré à la figure 2-5. La principale difficulté réside dans le faible rendement des étapes, ce qui nécessite l'utilisation de grandes quantités de réactifs. En effet, à la première étape, plus de 700 grammes de réactifs ont été utilisés pour obtenir environ 25 grammes de $Me_2Si(C_5Me_4Li)_2$, $1Li_2$, pour un rendement total d'environ 5%.

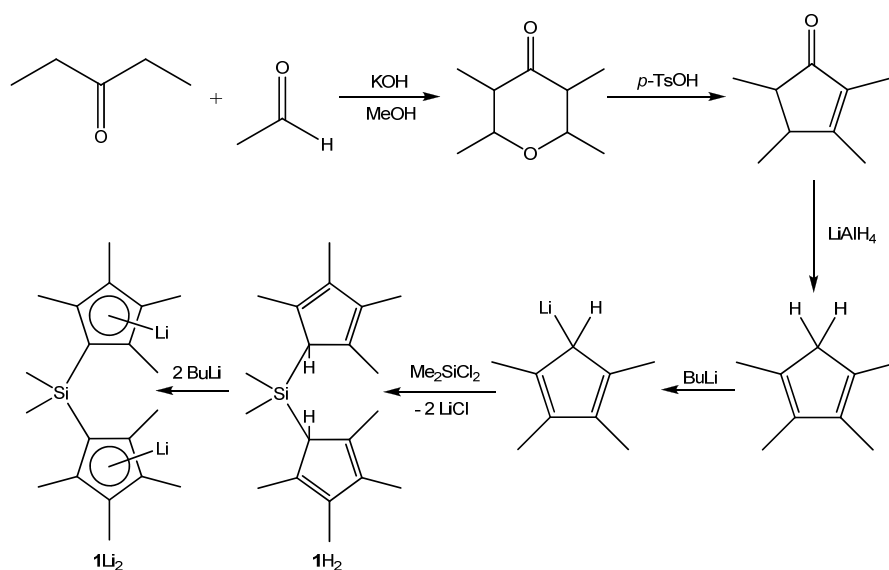


Figure 2-5 : Synthèse du ligand $1Li_2$.

Par la suite, les autres produits de départ comme $\text{CrCl}_2 \cdot x\text{THF}$ et le ligand ${}^{\text{iPr}}\text{nacnacLi}$ ⁵⁸ ont été synthétisés, dans le but de simuler la deuxième étape du mécanisme proposé, soit la formation du $[({}^{\text{iPr}}\text{nacnac})\text{Cr}(\text{THF})(\mu\text{-Cl})]_2$, ${}^{\text{iPr}}\mathbf{2}$. La méthode employée pour la synthèse du ${}^{\text{iPr}}\mathbf{2}$ a été celle décrite par Gibson⁵⁴, à la différence près qu'il utilise du $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ pour former un dimère de chrome(III). Dans son article, Gibson ne fait qu'une brève mention que la synthèse donne des résultats équivalents avec le Cr(II). Lors des premiers essais de formation du ${}^{\text{iPr}}\mathbf{2}$ selon la publication, tout semblait se dérouler comme décrit, c'est-à-dire que la réaction entre le $\text{CrCl}_2 \cdot x\text{THF}$ et le ${}^{\text{iPr}}\text{nacnacLi}$ dans le THF, suivie d'une évaporation et d'une extraction avec hexane, donnait une solution vert foncé attendue pour un complexe $(\text{nacnacCrCl})_2$. Cependant, lors de la cristallisation, un sel blanc précipitait au lieu du complexe de couleur vert forêt attendu, probablement le chlorure de lithium produit lors de la réaction. Afin de contourner ce problème, l'utilisation du ligand ${}^{\text{iPr}}\text{nacnacNa}$ a été envisagée, au lieu du dérivé de lithium, dans le but de former du chlorure de sodium plus facile à séparer comme produit de réaction. Plusieurs tentatives de déprotonation du ligand ${}^{\text{iPr}}\text{nacnacH}$ par le sodium ont été essayées : avec du sodium métallique dans divers solvants comme THF, Et_2O et toluène à reflux ainsi qu'à l'aide de NaH dans le THF, l'hexane ou le kérosène toujours à reflux. Même des essais de déprotonation par fusion du ligand avec le NaH ont été effectués. Seule la déprotonation par fusion du ligand a produit du ${}^{\text{iPr}}\text{nacnacNa}$, mais seulement avec de très faibles rendements. Cette stabilité face à la déprotonation est assez surprenante, mais il est possible que les substituants aryles empêchent l'attaque sur l'hydrogène situé entre les deux azotes. Devant ces échecs, des efforts ont été investis afin de modifier le protocole expérimental de Gibson : essais avec différents solvants à

différentes températures, changement de méthode de précipitation (Gibson suggérait de faire cristalliser après une extraction avec le pentane.) Le $^{iPr}2$ a finalement été obtenu en effectuant la cristallisation directement dans la solution de réaction dans THF (figure 2-6), dont le volume avait été réduit et qui avait été placée dans le congélateur.

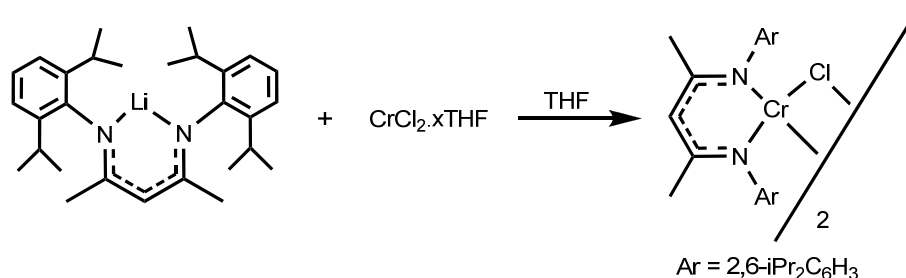


Figure 2-6 : Synthèse du complexe $^{iPr}2$.

Une fois le complexe dimérique disponible, des expériences avec le ligand de type *ansa*, $1Li_2$, pouvaient être effectuées. Le produit recherché par la réaction entre $^{iPr}2$ et $1Li_2$ était nul autre que l'*ansa*-chromocène insaturé $1Cr$, car il n'était pas envisageable d'isoler le produit issu de la troisième étape (figure 1-15 C) où un seul cycle du ligand *ansa* est coordonné au chrome à cause des nombreuses interactions que pourraient avoir le cycle non-coordonné, ce qui limiterait la cristallisation de cette intermédiaire. Un grand nombre de tentatives de synthèses ont été effectuées dans le but de former l'*ansa*-chromocène insaturé en faisant réagir $^{iPr}2$ et $1Li_2$. En fait, tous les essais raisonnables ont été tentés. La réaction a été faite dans deux solvants aux propriétés différentes, THF et toluène, à plusieurs températures telles que $-78\text{ }^\circ\text{C}$, $0\text{ }^\circ\text{C}$, température de la pièce et à reflux, ainsi qu'avec des temps de réaction variant de quelques minutes à des jours. Ces réactions ont également été essayées en ajoutant le iPr dimère de chrome au ligand *ansa* et l'inverse, puisque Schaper et al⁴⁹ avait démontré que l'ordre d'addition pouvait

grandement influencer la réaction. À chaque essai, des tentatives de cristallisation étaient effectuées dans le but d'obtenir des cristaux de qualité suffisante pour faire une analyse de diffraction des rayons X et ainsi peut-être comprendre davantage la réaction entre les deux réactifs. Malheureusement, aucun cristal n'a été obtenu. Une autre analyse, soit la RMN, était faite avec chaque expérience dans le but de vérifier s'il y avait eu formation du complexe **1Cr** au cours de la réaction. Précédemment dans ce chapitre, il a été mentionné que la RMN n'était pas facile à utiliser dans ce projet à cause des composés paramagnétiques. Cependant, il est possible d'utiliser la RMN comme moyen indirect de confirmer la présence de l'*ansa*-chromocène insaturé : on fait tout d'abord le spectre du composé inconnu contenant potentiellement le **1Cr**, puis on ajoute un peu d'isocyanure de 2,6-xylyle dans le tube RMN et on refait le spectre. Le principe derrière cette opération est que s'il y a bel et bien de l'*ansa*-chromocène insaturé dans l'inconnu, le premier spectre sera paramagnétique et ne contiendra pas d'information, puis en ajoutant de l'isocyanure de 2,6-xylyle, le **1Cr** se transformera en **1Cr(CNC₆H₃Me₂)**, puisqu'il a été prouvé que cette réaction est rapide, ce composé étant diamagnétique à 18 électrons et détectable par RMN. La figure 2-7 illustre la différence entre le spectre RMN du produit paramagnétique **1Cr**, en A, et celui du composé diamagnétique **1Cr(CNC₆H₃Me₂)**, en B. Il est important de rappeler qu'il s'agit du même tube RMN dans lequel un peu d'isonitrile a été ajouté pour obtenir B.

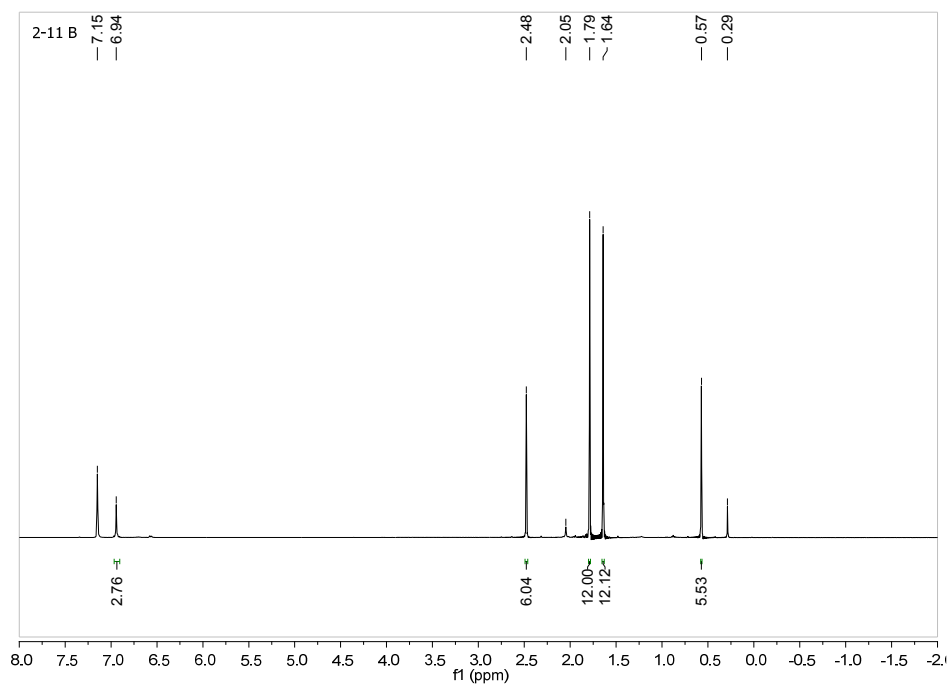
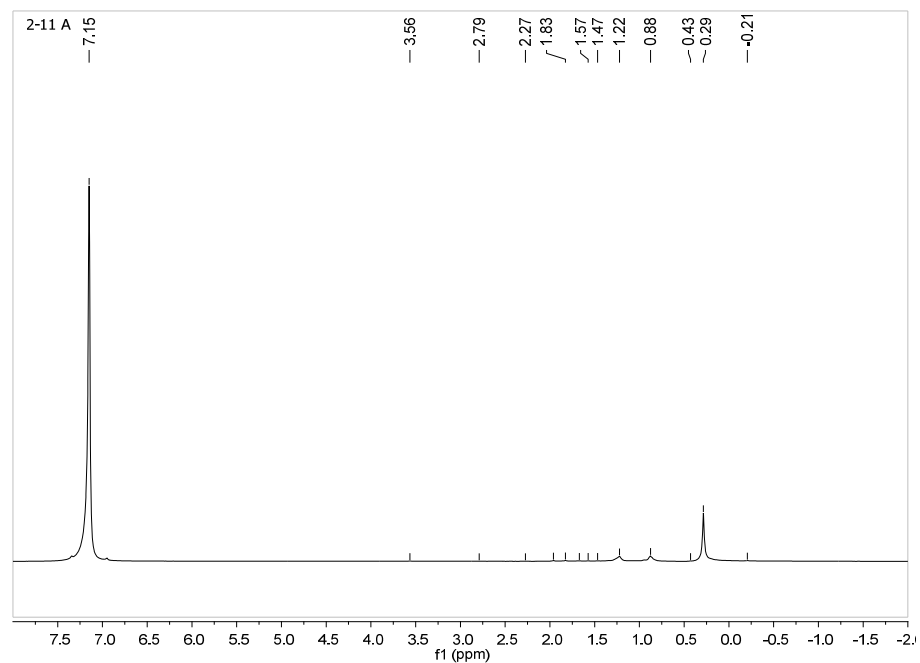


Figure 2-7: Utilisation de la RMN ^1H comme méthode d'analyse indirecte.

Comme on peut facilement le remarquer, la RMN permet d'identifier le complexe $\mathbf{1Cr(CNC_6H_3Me_2)}$, mais si la réaction donne autre chose que l'*ansa*-chromocène, la RMN ne permet pas d'obtenir plus d'information sur le mélange inconnu. C'est exactement ce qui s'est passé avec les expériences entre $\mathbf{iPr_2}$ et le ligand de type *ansa* $\mathbf{1Li_2}$, pour lesquelles aucune tentative n'a permis d'identifier clairement comment ces deux réactifs réagissaient ensemble. La seule certitude est que les deux réactifs n'ont pas formé l'*ansa*-chromocène insaturé, $\mathbf{1Cr}$.

Devant ces résultats peu encourageants, la première solution envisagée a été de changer les substituants isopropyles de la partie nacnac du dimère par des méthyles, afin de former le $[(^{Me}nacnac)Cr(THF)(\mu-Cl)]_2$, $\mathbf{Me_2}$. Ce changement a permis de se rapprocher davantage du mécanisme proposé puisque, comme l'illustre la figure 2-1, la trimérisation de l'isocyanure de 2,6-xylyle forme un composé de type nacnac avec des méthyles en positions 2 et 6 des cycles aromatiques. La seule et unique raison pour laquelle les substituants isopropyles ont été utilisés en premier lieu est que le dimère de chrome correspondant était connu dans la littérature et qu'on ne jugeait pas que tout cela aurait un impact significatif sur le déroulement de la réaction. La synthèse du $\mathbf{Me_2}$ a été effectuée de la même façon que pour l'analogue isopropyl et elle a été un succès. Puisqu'il s'agissait d'un nouveau produit, la caractérisation complète a été effectuée. La figure 2-8 illustre la structure cristallographique du $\mathbf{Me_2}$.

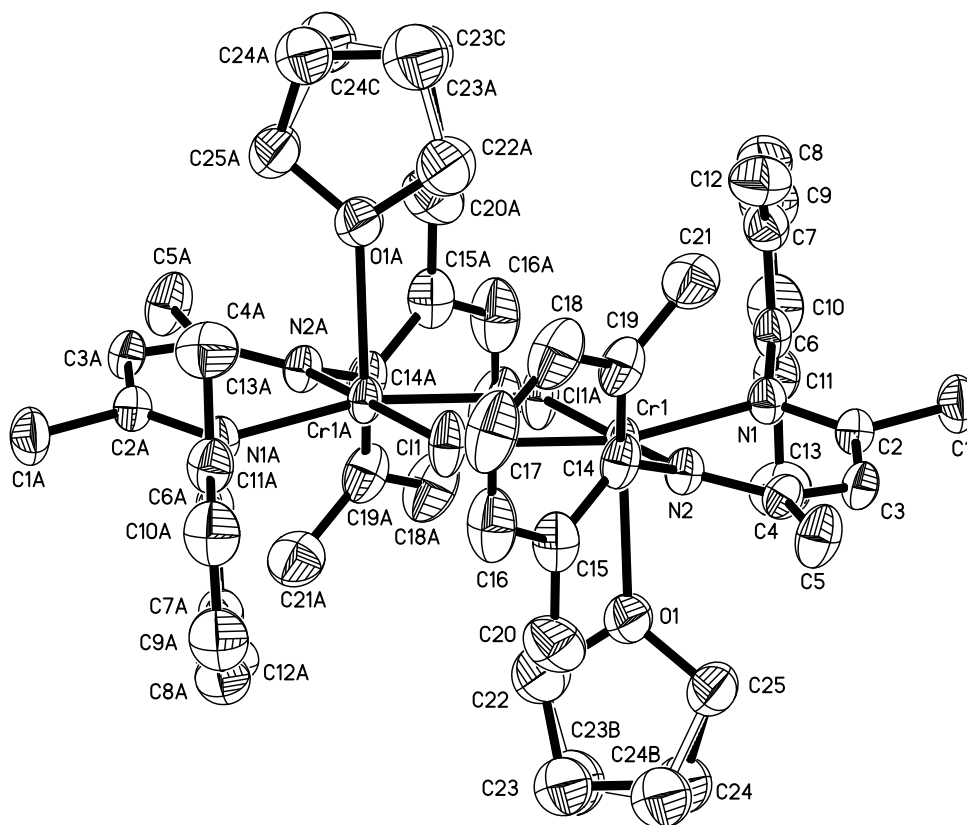


Figure 2-8 : Dessin ORTEP du $[(^{\text{Me}}\text{nacnac})\text{Cr}(\text{THF})(\mu\text{-Cl})]_2$ (la molécule est sur un centre d'inversion).

Le complexe $^{\text{Me}}\mathbf{2}$, dont les distances et les angles principaux sont répertoriés au tableau 2-1, cristallise en un dimère de chromes pontés par des chlores. Le centre métallique de chrome adopte une géométrie de pyramide à base carrée dont le sommet est occupé par une molécule de solvant. Comme il est habituellement observé avec des ligands nacnac comprenant des groupements phényles substitués en position ortho, les cycles aryles sont perpendiculaires au plan principal du complexe. Il n'y a qu'un seul

autre exemple dans la littérature de ce type de composé, soit le complexe ^{iPr}**2**, qui cristallise avec ou sans molécule de THF coordonnée au chrome.⁵⁴ Sans coordination de THF, la géométrie autour du centre métallique devient plan-carré. Les distances moyennes obtenues pour les liaisons Cr-Cl (2,41 Å) et Cr-N (2,06 Å) du ^{Me}**2** sont légèrement plus courtes que celles observées pour le ^{iPr}**2** (2,42 Å et 2,07 Å). Cette différence, ainsi que la légère diminution de l'angle N1-Cr1-N2 du ^{Me}**2** par rapport au ^{iPr}**2** (89,9° vs 91,2°), indiquent que même si les substituants isopropyles augmentent considérablement l'encombrement stérique autour du centre métallique, les effets sur la structure du dimère sont à peine perceptibles.

Tableau 2-1 : Distances et angles pour le composé ^{Me}2	
Cr1-N1	2,059(2) Å
Cr1-N2	2,063(1) Å
Cr1-Cl1	2,394(1) Å
Cr1-Cl1A	2,415(1) Å
Cr1-O1	2,394(1) Å
N1-Cr1-N2	89,78(6)°
Cl1-Cr1-Cl1A	82,83(2)°

Comme il a déjà été mentionné, la RMN n'est pas utilisée comme de manière conventionnelle dans ce projet, à cause du paramagnétisme. En effet, au lieu de faire un spectre dans le domaine habituel de 0 à 15 ppm, le spectre paramagnétique est fait sur le domaine de -20 à 180 ppm. Cela peut permettre d'obtenir de l'information utile pour certains composés et certaines réactions. Un exemple est la caractérisation des dimères de chrome, où la RMN peut servir comme moyen d'identification, une fois que l'identité et la pureté ont été établies. Une fois que les caractérisations par diffraction des rayons X et

par analyse élémentaire sont faites pour un dimère, le spectre RMN dans la région paramagnétique est enregistré, après quoi on peut se servir de ce spectre pour confirmer l'obtention du même composé dans des synthèses subséquentes à l'aide de pics caractéristiques. La figure 2-9 illustre bien qu'il est possible d'identifier le iPr_2 à l'aide du pic situé à 127 ppm et le Me_2 à l'aide du pic à 118 ppm. Cette technique est très utile car elle évite l'obligation d'effectuer à chaque synthèse une analyse élémentaire ou une cristallisation, beaucoup plus laborieuse, pour caractériser un produit et ainsi juger du succès de la réaction. De plus, l'utilisation de la RMN dans la région paramagnétique permet d'observer s'il y a au moins eu réaction (figure 2-9 en vert) et identifier la décomposition (figure 2-9 en noir) qui pourrait être causée par des erreurs expérimentales.

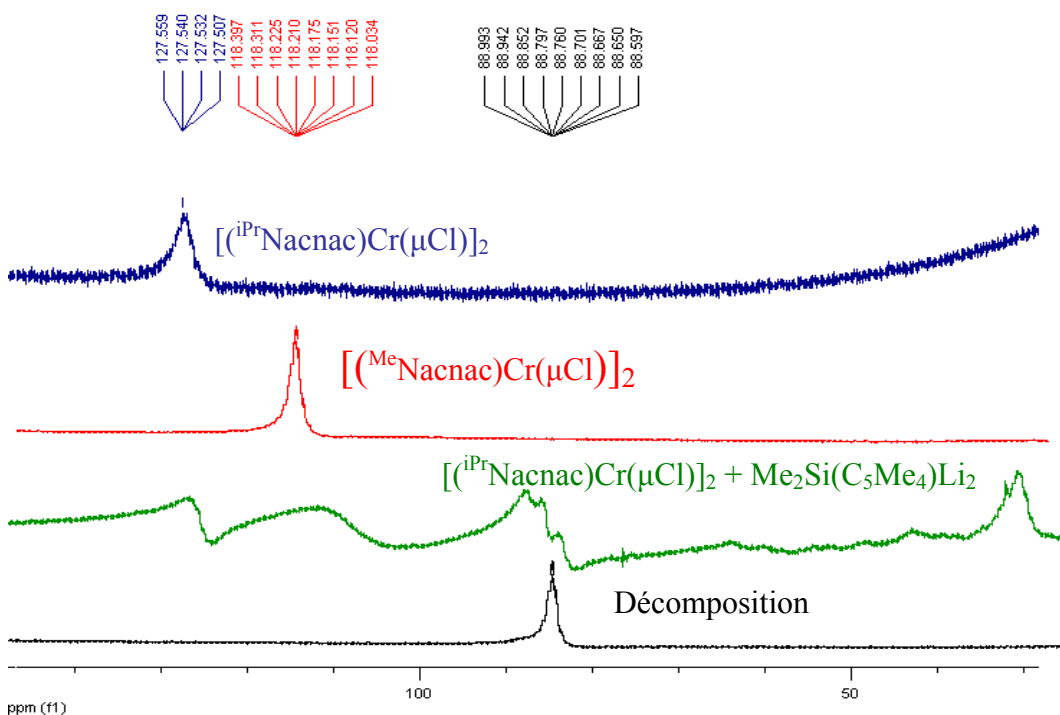


Figure 2-9 : Utilisation de la RMN dans le domaine paramagnétique.

Une fois le ^{Me}2 obtenu, plusieurs tentatives de réactions ont été tentées entre le dimère et le sel de lithium du ligand *ansa* 1Li₂. Les mêmes conditions expérimentales et l'ordre d'addition ont été les mêmes que pour la réaction avec le ^{iPr}2. Des efforts supplémentaires ont été consacrés aux conditions de cristallisation, c'est-à-dire que davantage de solvants et de techniques ont été essayés, dans le but d'obtenir quelques cristaux. Cependant comme ce fut le cas pour les expériences avec le ^{iPr}2, aucun cristal n'a pu être isolé et aucune information pertinente n'a pu être obtenue.

Étant donné que la dernière étape du mécanisme proposé n'a pas été réalisable à l'aide de réactions modèles, le projet a été redirigé vers la première étape du mécanisme proposé (figure 1-15 A) c'est-à-dire l'étude plus approfondie du produit obtenu par la trimérisation de l'isocyanure de 2,6-xylyle et ses effets dans la réaction. Comme il a été indiqué au début de ce chapitre, la procédure avait déjà été rapportée par Murakami.⁵³ La synthèse a donc été effectuée dans le but d'isoler le produit et de réaliser quelques tests. L'utilisation du trimère s'est concentrée sur sa réaction avec le chlorure de chrome(II) dans le but de former le dimère correspondant, tel que représenté à la figure 2-10. La détermination de la structure de ce dimère aiderait éventuellement à optimiser le ligand modèle utilisé pour simuler le mécanisme proposé. Les efforts ont été mis sur la méthode qui avait servi à synthétiser les deux dimères précédents.

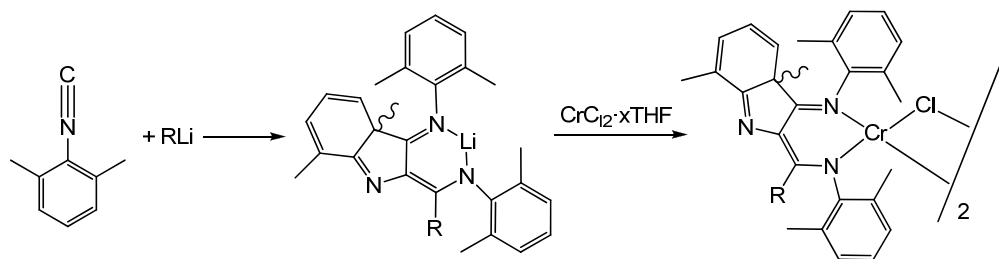


Figure 2-10 : Formation du dimère de chrome(II) comportant un ligand provenant de la trimérisation de l'isonitrile.

Cependant, le résultat n'a pas été celui désiré et dans aucun cas un complexe de chrome comportant le ligand trimérique n'a été obtenu. Ces observations ont également mis en doute la première étape du mécanisme proposé, soit la coordination au chrome d'un trimère issu d'une réaction entre l'isonitrile de 2,6-xylyle et une source de lithium.

Lors d'une expérience à partir d'un mélange réactionnel contenant du $\text{CrCl}_2 \cdot x\text{THF}$, de l'isonitrile de 2,6-xylyle et du méthyllithium, des cristaux ont été isolés. Ils ont été identifiés comme étant le complexe de CrCl_2 avec quatre molécules d'isonitrile coordonnées, illustré à la figure 2-11. La quantité de produit recueillie n'a pas été suffisante pour une caractérisation complète, mais la formation de ce complexe explique pourquoi un composé hexa(isonitrile) de $\text{Cr}(0)$ (figure 1-13 composé 13-1) a été obtenu lorsque l'isonitrile a été ajouté au dichlorure de chrome avant l'ajout du ligand déprotoné 1Li_2 .⁴⁹

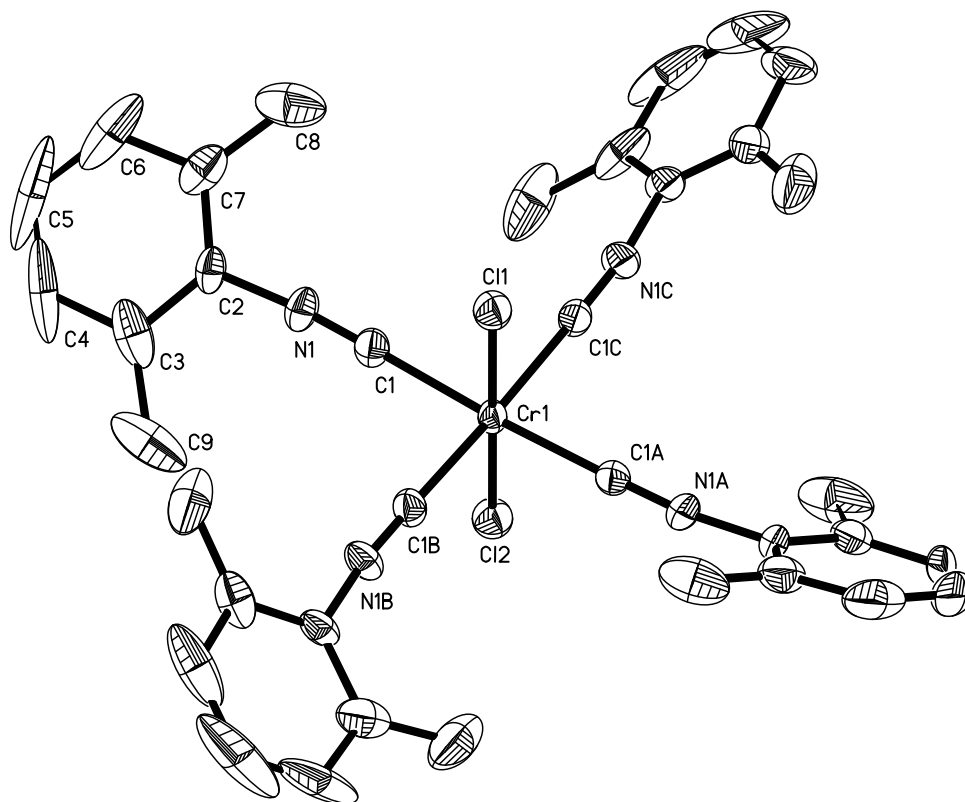


Figure 2-11 : Dessin ORTEP du $\text{CrCl}_2(\text{CNC}_6\text{H}_3\text{Me}_2)_4$.

Le complexe $\text{CrCl}_2(\text{CNC}_6\text{H}_3\text{Me}_2)_4$, dont les distances et les angles principaux sont rapportés dans le tableau 2-2, cristallise avec deux atomes de chlore en position *trans* le long d'un axe cristallographique C_4 . Il y a très peu d'exemples dans la littérature de complexes de Cr(II) comportant plusieurs isocyaniles. Dans ce complexe, la distance Cr-C est 0,1 Å plus longue que celle du composé de Cr(0), $\text{Cr}(\text{CNC}_6\text{H}_3\text{Me}_2)_6$,⁴⁹ tandis que les distances C-N sont comparables (1,16 Å vs 1,17 Å). Même en considérant le fait que les longueurs de liaisons C-N sont peu affectées par la rétrodonation, ces constatations sont

assez surprenantes. Il faut mentionner que les distances métal-carbone dans les complexes comportant des carbonyles ou des isonitriles devraient toujours être considérées avec précaution, compte tenu de la forte influence des électrons liants sur les ellipsoïdes thermiques et la position apparente de l'atome de carbone.⁵⁹ Le complexe très comparable $\text{Cr}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CNC}_6\text{H}_3\text{Me}_2)_4$,⁶⁰ qui a deux sulfures au lieu des deux chlores en positions *trans*, possède des longueurs de liaisons très semblables à celle du composé obtenu, avec des liaisons Cr-C de 2,01 Å et C-N de 1,16 Å.

Tableau 2-2 : Distances et angles pour le composé $\text{CrCl}_2(\text{CNC}_6\text{H}_3\text{Me}_2)_4$	
Cr1-Cl1	2,370(3) Å
Cr1-Cl2	2,271(3) Å
Cr1-C1	2,017(2) Å
C1-N1	1,156(3) Å
Cr1-C1-N1	178,8(2)°

Plusieurs autres tentatives dans le but de reproduire la synthèse originale menant au **1Cr** n'ont pas conduit aux résultats désirés. Parmi les essais effectués, il y a eu notamment la réaction entre le trimère d'isonitrile synthétisé, le $\text{CrCl}_2 \cdot x\text{THF}$ et le **1Li**₂, puis celle entre le ^{Me}**2** et le **1Li**₂ en présence d'isonitrile. Ces deux réactions ont été investiguées dans plusieurs conditions expérimentales pour donner à chaque fois, comme ce fut également le cas pour la plupart des autres tentatives de synthèse du complexe **1Cr** décrit plus haut, des solutions rouges/brunes dans THF dont le résidu après évaporation est en majeure partie soluble dans l'hexane. Les réactions avec l'isocyanure de 2,6-xylyle n'ont pas permis d'identifier le dérivé isonitrile **1Cr**($\text{CNC}_6\text{H}_3\text{Me}_2$) et aucun cristal de qualité suffisante pour faire une structure cristallographique n'a été obtenu.

2.3 Élaboration d'un nouveau mécanisme

Finalement, prenant en considération que selon les quantités utilisées dans l'article original,⁴⁹ le trimère d'isonitrile ne peut être présent qu'en faibles quantités, une réaction entre le $\text{CrCl}_2 \cdot x\text{THF}$ et le 1Li_2 a été effectuée en présence de 10% de $^{\text{Me}}\text{nacnacLi}$. La poudre rouge, obtenue avec un rendement cristallisé de 72%, a été identifiée comme étant le complexe 1Cr par réaction avec l'isocyanure de 2,6-xylyle. Pour la première fois, le composé 1Cr a été synthétisé en absence du trimère d'isonitrile et dans des conditions expérimentales bien définies, mais seulement si le ligand $^{\text{Me}}\text{nacnacLi}$ est présent dans des quantités sous-stœchiométriques. Comme modification au mécanisme initial, nous proposons donc que le ligand de type nacnac se coordonne plus fortement au chrome que le cycle du ligand 1Li_2 et que la coordination du second cycle est impossible s'il n'y a pas présence de $\text{CrCl}_2 \cdot x\text{THF}$ pouvant réagir avec le ligand nacnacLi éliminé. Le tout est illustré ci-dessous à la figure 2-12. (Le mécanisme complet est illustré à la figure 1-15.)

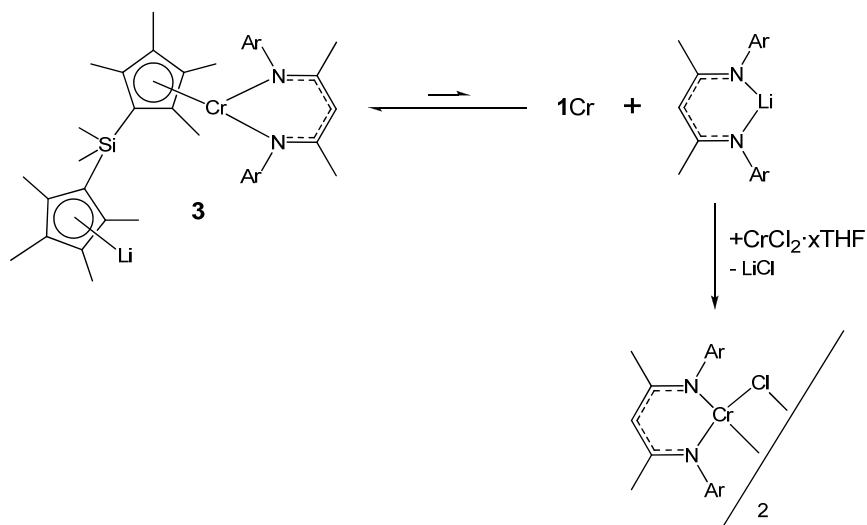


Figure 2-12 : Équilibre de formation du 1Cr .

Quelques temps après cette réalisation, les travaux de Smith^{61, 62} ont démontré que la réaction entre le Cp_2Cr et le nacnacLi donne un complexe de type $\text{CpCr}(\text{nacnac})$, en accord avec nos observations. Les produits obtenus dans les réactions stœchiométriques présentées auparavant dans ce chapitre sont donc fort probablement des composés de type **3** de la figure 2-12, où un des cycles cyclopentadiényles lithiés n'est pas coordonné, ce qui expliquerait qu'il était difficile de les cristalliser, en raison des nombreuses interactions possibles du cycle non-coordonné.

Chapitre 3 : Voie de synthèse, optimisation et réactivité de l'*ansa*-chromocène insaturé $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)_2\text{Cr}$

Ce chapitre est consacré au complexe $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)_2\text{Cr}$. En effet, la nouvelle voie de synthèse sera d'abord décrite, suivie des diverses tentatives d'optimisation, et finalement, la réactivité ainsi que l'étude de quelques propriétés de ce composé *ansa*-chromocène insaturé seront discutées.

3.1 Nouvelles voies de synthèse et tentatives d'optimisation du complexe 1Cr

Comme il a été présenté au chapitre précédent, le mécanisme proposé à l'origine ne s'est pas avéré exact. Il fallait donc tenter de trouver une nouvelle façon logique d'expliquer la réaction entre l'isonitrile de 2,6-xylyle, le $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)_2\text{Li}_2$ et le $\text{CrCl}_2 \cdot x\text{THF}$ menant au complexe *ansa*-chromocène insaturé. En examinant les quantités de réactifs de départ rapportées dans la synthèse originale, on remarque que 0,64 mmol de $\mathbf{1Li}_2$, environ le même nombre de mmol de le chlorure de chrome et 0,80 mmol d'isonitrile ont été mélangées pour donner le $\mathbf{1Cr}$. En se rappelant que l'isonitrile doit avoir tout réagi, on peut considérer l'idée de la trimérisation comme étant toujours valide. Cette trimérisation pourrait former jusqu'à 0,27 mmol de trimère d'isonitrile, ce qui représente environ le tiers du nombre d'équivalents comparativement aux deux autres réactifs. Le fait que le trimère ne soit pas stœchiométrique avec le ligand *ansa* augmente les chances que le deuxième Cp vienne se coordonner au centre métallique en expulsant le ligand trimère, dont la réaction avec le $\text{CrCl}_2 \cdot x\text{THF}$ empêche une réattaque sur le

complexe **1Cr** nouvellement formé. Le nouveau mécanisme proposé est illustré à la figure 3-1.

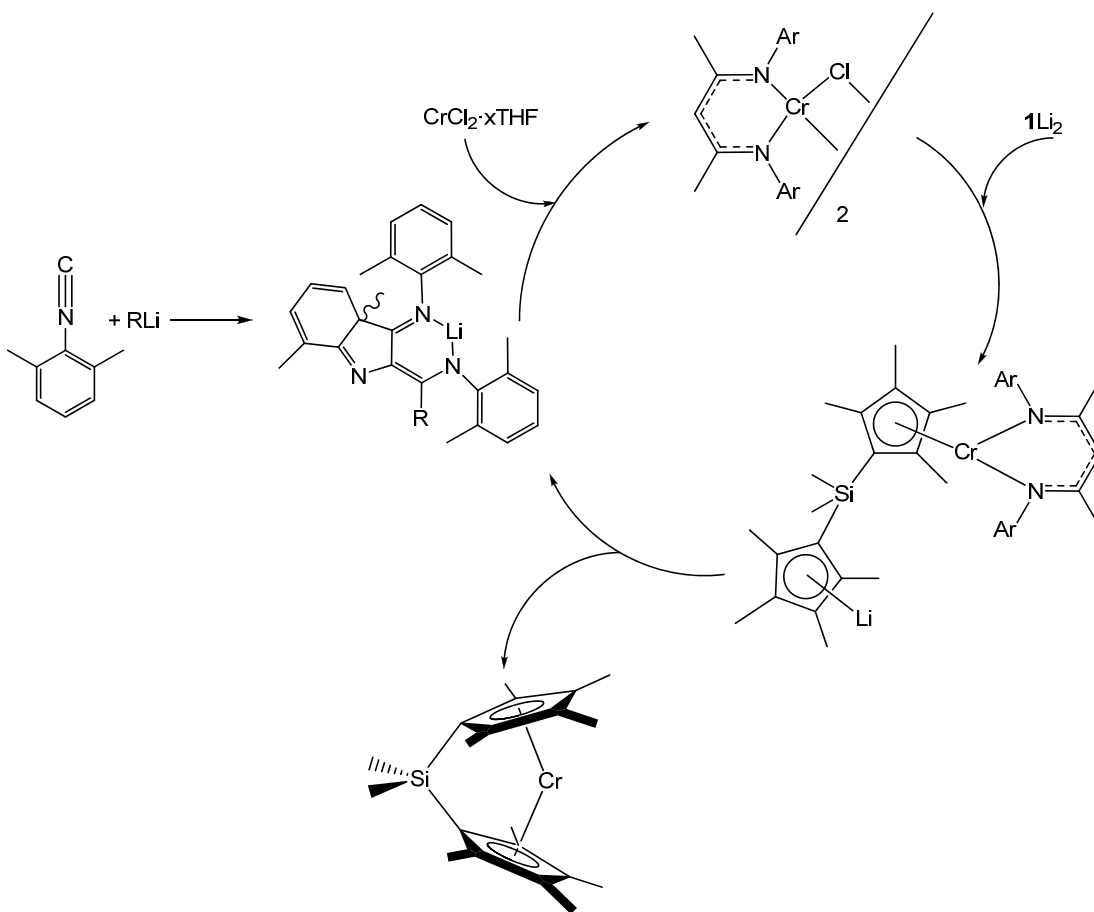


Figure 3-1 : Nouveau mécanisme de formation du **1Cr**.

Puisqu'il a été rapporté que le 1Li_2 et le $\text{CrCl}_2 \cdot x\text{THF}$ forment une espèce polymérique,⁴⁴ il est logique de croire que le ligand trimère d'isocyanure permet de bloquer temporairement un côté du chrome, ce qui favorise la coordination du deuxième cycle du même ligand *ansa* au lieu de celle du cycle d'un autre ligand qui formerait le polymère. Selon cette hypothèse, les deux conditions critiques pour un bon fonctionnement seraient que le ligand bloquant, le trimère d'isocyanure, soit moins présent dans le mélange réactionnel que le ligand de type *ansa* et que le chlorure de

chrome soit ajouté très lentement afin de laisser le temps que le phénomène décrit plus haut se produise.

Devant ces résultats forts encourageants, une étude d'optimisation de cette réaction a été entreprise dans le but de déterminer quelles conditions expérimentales fournissent le meilleur rendement de réaction. Le choix des paramètres à étudier à tout d'abord porté sur le type et la quantité de catalyseur ajouté, mais la température de même que le temps de réaction ont été également envisagés. Le tableau ci-dessous illustre la première série d'expériences à réaliser afin de déterminer lequel des catalyseurs disponibles, ainsi que la proportion de celui-ci, offrent le meilleur rendement pour synthétiser l'*ansa*-chromocène insaturé.

Tableau 3-1 : Optimisation 1	
Catalyseurs	Quantité (en éq.)
$\text{Me}_{\text{nacnacH}}$	0,1
	0,05
	0,01
$\text{Me}_{\text{nacnacLi}}$	0,1
	0,05
	0,01
$[(^{\text{Me}}\text{nacnac})\text{Cr}(\text{THF})(\mu\text{-Cl})_2]$	0,05
	0,025
	0,005
$\text{iPr}_{\text{nacnacLi}}$	0,1
	0,05
	0,01
$[(^{\text{iPr}}\text{nacnac})\text{Cr}(\text{THF})(\mu\text{-Cl})_2]$	0,05
	0,025
	0,005
$\text{H}_{\text{nacnacLi}}$	0,1

En effectuant les expériences proposées dans le tableau 3-1, il est possible d'étudier la plupart des variables pour les différents catalyseurs. Ainsi, en comparant le rendement du $^{\text{Me}}\text{nacnacH}$ avec celui du $^{\text{Me}}\text{nacnacLi}$, l'impact de la lithiation du catalyseur pourra être calculé. Puis, la comparaison entre le $^{\text{H}}\text{nacnacLi}$, le $^{\text{Me}}\text{nacnacLi}$ et le $^{\text{iPr}}\text{nacnacLi}$ pourra permettre de mieux comprendre l'influence de l'encombrement stérique du ligand nacnac sur le rendement. Finalement, les expériences avec les deux dimères de chrome pourront déterminer s'ils rendent la synthèse plus efficace. Puisque le rendement pour chaque essai d'optimisation est assez difficile à évaluer à cause des nombreux risques de décomposition, la technique expérimentale envisagée pour l'optimisation consiste en une étude par comparaison de masse pour un protocole identique. Concrètement, chaque synthèse de l'optimisation contiendra la même quantité de ligand 1Li_2 et de $\text{CrCl}_2 \cdot x\text{THF}$, le tout pour un temps et une température de réaction aussi semblables que possible. Lorsque la réaction est terminée, la solution est évaporée puis extraite avec une quantité d'hexane, avant d'être filtrée sur un fritté et lavée avec de l'hexane jusqu'à ce que le solvant soit incolore. La solution d'hexane est ensuite réduite à environ 10 mL, puis elle est placée au congélateur à $-30\text{ }^\circ\text{C}$. Deux masses sont importantes pour pouvoir tirer des conclusions. La première est la masse sur le fritté qui représente en majeure partie le chlorure de lithium formé par la réaction entre le 1Li_2 et le chlorure de chrome, ou des réactif de départ n'ayant pas réagis, ainsi que des produits de décomposition pouvant être insoluble dans l'hexane, comme des polymères métalliques. Donc, moins il y a de précipité insoluble sur le fritté, plus il y a de chance que la réaction se soit bien passée. Cependant, puisqu'il se peut qu'un seul des cycles du 1Li_2 se coordonne au centre métallique, on ne peut pas considérer uniquement cette masse. C'est

pourquoi la masse de précipité issue de la cristallisation est encore plus importante, car elle permet de savoir concrètement la quantité de complexe *ansa*-chromocène formée. De plus, en effectuant une analyse RMN quantitative avec l'isocyanure de 2,6-xylyle, il est possible d'évaluer la pureté du précipité obtenu. Dans la pratique, les expériences ne se sont déroulées aussi facilement qu'anticipées. Après quelques tentatives d'optimisation, il a été remarqué que la masse sur le fritté et celle résultant de la précipitation sont assez semblable d'une synthèse à l'autre, et que les variations peuvent être attribuables aux manipulations, tel que résumé au tableau 3-2. En effet, puisque le produit doit être recueilli dans la boîte à gants, qui est très électrostatique, une quantité considérable de poudre n'a pu être récupérée, augmentant ainsi l'erreur relative de l'expérience, ce qui a mis fin à cette technique d'optimisation.

Tableau 3-2 : Rapport des masses pour l'optimisation 1			
Catalyseur	Quantité (en éq.)	Masse sur le fritté (en mg)	Masse précipitée (en mg)
^{Me} nacnacH	0,10	80	
^{Me} nacnacLi	0,10	57	243
	0,05	180	275
	0,01	66	220
[(^{Me} nacnac)Cr(THF)(μ-Cl)] ₂	0,05	110	315
	0,025	86	280
	0,005	117	210
^{iPr} nacnacLi	0,05		250

De plus, le produit insoluble dans l'hexane a suscité un intérêt, car il n'est pas de couleur blanche comme prévu, s'il s'agit du LiCl, mais d'une couleur variant du brun au vert. Outre l'hypothèse des produits de décomposition, celle de la formation du polymère métallique peut être considérée, puisqu'un manque de catalyseur pourrait engendrer la

synthèse. Afin de voir le polymère métallique et ainsi pouvoir mieux tirer des conclusions sur le produit insoluble dans l'hexane, une réaction entre le $1Li_2$ et le $CrCl_2 \cdot xTfH$, en absence de catalyseur a été effectuée dans le but d'obtenir physiquement du polymère. La technique expérimentale utilisée a été la même que pour les synthèses d'optimisation, c'est-à-dire que le chrome a été ajouté lentement à l'aide d'une ampoule à addition au ligand $1Li_2$. Le résultat obtenu a été assez surprenant puisque la quasi-totalité du produit de réaction était soluble dans l'hexane, contrairement à ce qui avait été rapporté dans la littérature à propos du polymère métallique.⁴⁴ Puis, en effectuant l'analyse RMN dérivée avec le 2,6-xylyl isocyanide, il a été possible de conclure que le produit obtenu est l'*ansa*-chromocène insaturé, avec un rendement de 68%.

Cette observation change énormément la conception de ce projet. En effet, cela remet en question l'hypothèse à savoir si le trimère d'isonitrile formé dans la réaction originale⁴⁹ est vraiment avantageux pour la formation du complexe $1Cr$ ou s'il est seulement nécessaire pour éviter la transformation du $1Cr$ en $1Cr(CNC_6H_3Me_2)$. Étant donné les résultats imprécis des expériences effectuées lors de la première optimisation, une approche de triage a été utilisée pour déterminer le rôle du ligand auxiliaire, i.e. le ligand nacnac, dans la formation du $1Cr$. Pour ce faire, des réactions ont été effectuées, à l'échelle RMN, en variant la concentration et le type de ligand nacnac. Le produit obtenu a été mis en réaction avec un excès d'isonitrile dans C_6D_6 . En comparant les différents ratios de $1Cr(CNC_6H_3Me_2)$ vs C_6Me_6 obtenus, ce dernier étant introduit comme standard interne au début de la réaction, il est possible de déterminer le rendement de la réaction sans avoir à isoler le $1Cr$ par cristallisation.

Malheureusement, après l'évaporation du THF, l'extraction et l'évaporation de l'hexane et la réaction avec l'isonitrile dans C_6D_6 , aucune des dix premières réactions effectuées à l'échelle de 20 mg n'a conduit à des signaux pour $1Cr(CNC_6H_3Me_2)$ dans les spectres RMN. Des colorations vertes plutôt que les colorations rouges observées habituellement indiquent que la décomposition a un effet trop dominant à petite échelle et ces tentatives d'optimisation ont été abandonnées.

Il est donc maintenant possible de conclure, à partir des expériences effectuées, que la synthèse du $1Cr$ est très sensible, qu'elle ne permet pas d'obtenir des rendements déterminables lorsque moins de 100 mg de ligand $1Li_2$ sont utilisés et que les rendements ont une grande marge d'erreur même lorsqu'une quantité suffisante de réactifs est utilisée. En prenant en considération cette marge d'erreur, aucune différence n'est obtenue, que la réaction soit effectuée en présence ou non d'un ligand nacnac agissant comme catalyseur.

3.2 Étude de la réactivité du complexe $1Cr$

Une des sections importantes de ce projet consiste en l'étude de la réactivité du complexe *ansa*-chromocène insaturé. Comme il a été rapporté par Schaper et *al.*,⁴⁹ le $1Cr$ ne réagit pas avec les phosphines, les phosphites, les amines, les nitriles ou l'acétylène, mais il réagit rapidement avec le monoxyde de carbone et l'isocyanure de 2,6-xylyle. Cependant, il est important de noter que les essais de réactivité effectués dans l'article sont seulement des réactions à l'échelle RMN. C'est pourquoi il est intéressant

d'investiguer la réactivité du **1Cr** avec de plus grandes quantités de réactifs, maintenant que la synthèse de ce complexe est comprise et accessible. Au total, sept réactifs aux propriétés différentes ont été expérimentés dans le but d'avoir une couverture variée de produits et de mieux comprendre la réactivité du complexe *ansa*-chromocène. Une première série de tests a été effectuée à l'échelle RMN, à grande concentration, avec cinq des réactifs potentiels afin de faire une première sélection et ne pas gaspiller du **1Cr**. Parmi eux se trouvaient PMe_3 , PPh_3 , TMSCl , diazoacétate d'éthyle (EDAA) et MeI . Les résultats avec PMe_3 , PPh_3 et TMSCl n'ont pas été très prometteurs. En fait, ces trois réactifs ont été essayés avec 1, 2 et 5 équivalents et à des températures élevées sans voir le moindre changement dans le mélange réactionnel et par analyse RMN, ce qui a permis de conclure que l'*ansa*-chromocène insaturé ne réagit pas avec eux. Pour ce qui est de l'EDAA et MeI , des changements de couleur ont été observés, mais l'analyse RMN ne donnait pas beaucoup d'information. Des essais à plus grande échelle, c'est-à-dire avec des quantités suffisantes pour utiliser un Schlenk, ont été effectués pour ces deux réactifs. Le but derrière l'utilisation du diazoacétate d'éthyle réside dans la formation d'un complexe de type carbène ayant comme force directrice l'élimination de N_2 , tel que représenté à la figure 3-2. Lors de la réaction entre le **1Cr** et l'EDAA, il est possible de remarquer que la solution passe du rouge au brun. Cependant, puisque l'EDAA est de couleur jaune et l'*ansa*-chromocène est de couleur rouge, il se peut que le changement de couleur ne soit associé qu'au mélange des deux. La réaction a quand même été essayée en changeant la température et le nombre d'équivalents de réactif. Puisque l'analyse RMN ne montre aucune évidence d'une réaction, des cristaux auraient été nécessaires pour voir le produit de la réaction, mais malheureusement, malgré tous les efforts investis dans la

cristallisation, aucun n'a été de qualité suffisante pour une analyse par diffraction des rayons X.

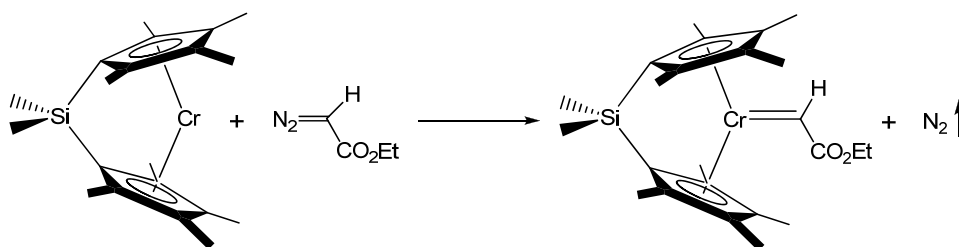


Figure 3-2 : Réaction entre 1Cr et EDAA.

Pour ce qui est du cas de l'iodure de méthyle, le complexe désiré est soit un complexe cationique de Cr(III), soit le composé *ansa*-chromocène avec coordination du MeI au centre métallique, probablement de degré oxydation 4+, comme illustré à la figure 3-3.

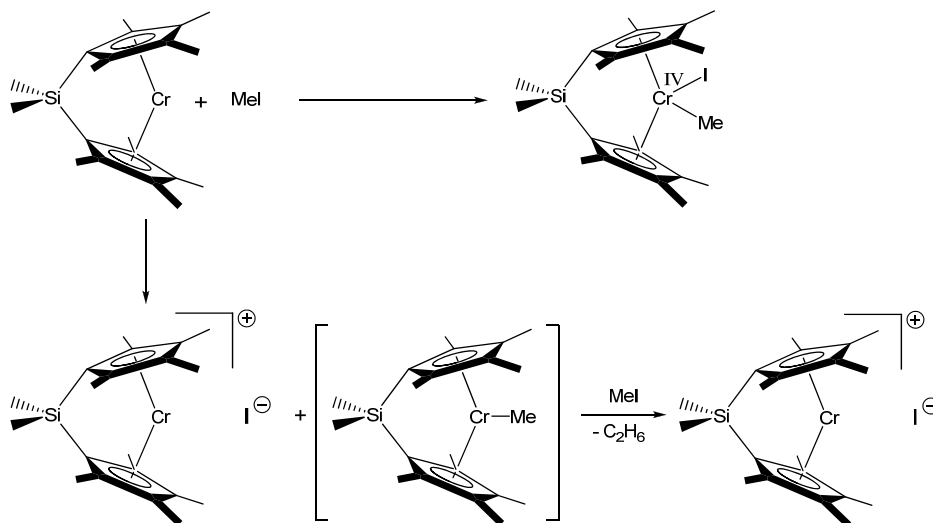


Figure 3-3 : Réaction entre 1Cr et MeI.

Lors de la réaction entre les deux réactifs, il est possible d'observer que la solution passe du rouge au turquoise, ce qui est la même couleur que les solutions des essais à partir du Cr(III) discutés au chapitre suivant. De plus, il y a plusieurs exemples

rapportés dans la littérature où des composés de Cr^{3+} forment des complexes dans cette gamme de couleur. Dans le même ordre d'idées, des essais de réaction entre l'*ansa*-chromocène insaturé et le chlorure d'argent ont également conduit à des solutions de la même couleur qu'avec MeI. Encore une fois, le complexe attendu serait 1Cr^+ ou l'*ansa*-chromocène avec un chlore coordonné au métal. De plus, lors de la réaction avec AgCl, une poudre grise peut être observée dans le fond du Schlenk, qui laisse supposer la formation de l'argent élémentaire. Cependant, aucun cristal n'a pu être obtenu des multiples essais avec le chlorure d'argent ou l'iodure de méthyle, ce qui a été très décevant puisqu'il est évident qu'une réaction a eu lieu et que l'identification du produit aurait pu mener à d'autres recherches intéressantes. Par la suite, quelques tentatives ont été effectuées avec le protoxyde d'azote (N_2O), car c'est un gaz qui est au centre des recherches d'un autre projet du groupe et qu'il pourrait être intéressant de voir si des interactions avec l'*ansa*-chromocène peuvent être décelées. Lors des réactions entre les deux réactifs, il a été observé que la couleur de la solution change du rouge au vert. Il se peut que cette couleur provienne de la décomposition du composé, peut-être causée par les manipulations plus laborieuses pour introduire le gaz à l'aide de la ligne Schlenk. Encore une fois, des cristaux auraient été nécessaires afin d'obtenir de l'information sur la réaction, mais aucun de qualité suffisante pour effectuer une analyse par diffraction des rayons X n'a été obtenu.

Lors des caractérisations du complexe 1Cr par l'ajout d'isonitrile, il a été possible de remarquer que le composé déjà rapporté⁴⁹ $1\text{Cr}(\text{CNC}_6\text{H}_3\text{Me}_2)$, formé au début se transforme en un autre complexe non-symétrique. En comparant avec la réactivité

observée pour le monoxyde de carbone,⁴⁶ il a été présumé qu'il s'agissait du composé $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)(\eta^3\text{-C}_5\text{Me}_3(\text{H})(\text{CH}_2))\text{Cr}(\text{CNC}_6\text{H}_3\text{Me}_2)_2$ (**4**). La réaction du **1Cr** avec deux équivalents d'isocyanure de 2,6-xylyle pour plus de 24 heures, afin que la conversion soit totale, donne le complexe **4**, illustré à la figure 3-4, qui a été complètement caractérisé.

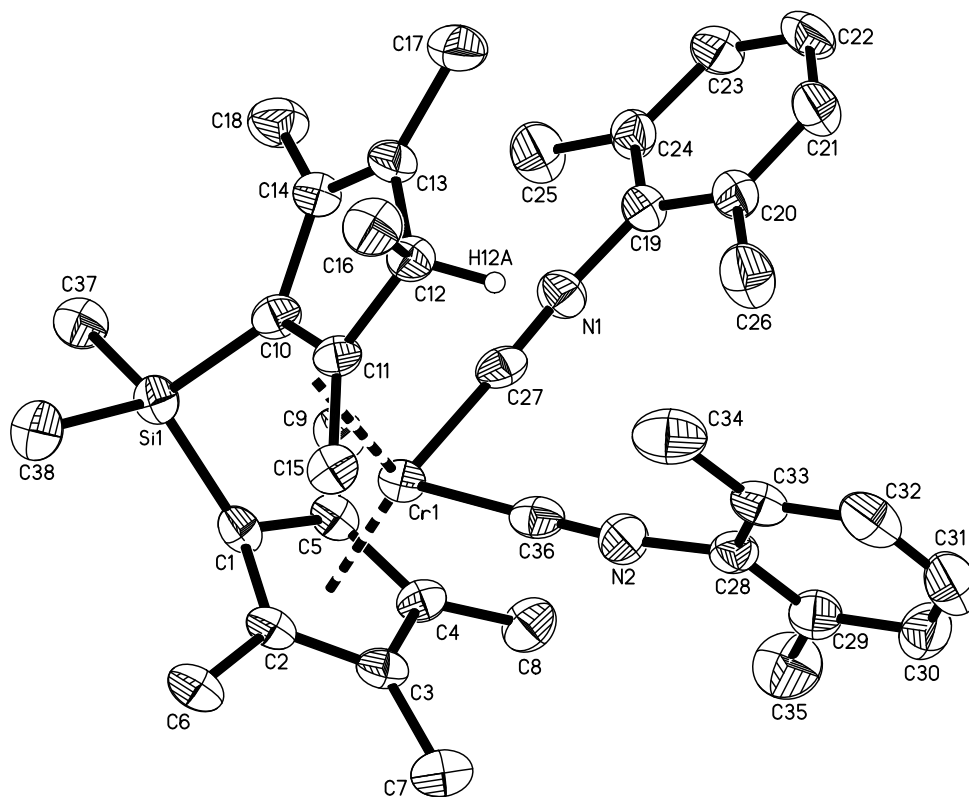


Figure 3-4 : Représentation ORTEP du complexe **4**.

Les distances et les angles principaux du complexe **4** sont rapportés dans le tableau 3-3. Puisque le complexe di-isonitrile chromocène aurait 20 électrons, il effectue un changement d'haptacité $\eta^5\text{-}\eta^3$ comme il a été remarqué pour le complexe di-carbonyle.⁴⁸

En plus du changement d'hapticité, il est possible de remarquer qu'un hydrogène d'un des groupements méthyles du cycle migre vers un carbone du cyclopentadiényle et que c'est ce groupement allyle exocyclique nouvellement formé qui est coordonné au centre métallique. Malgré le fait que ce genre de comportement semble inhabituel, il a également été observé dans le cas du complexe comportant deux molécules de monoxyde de carbone, où une migration d'hydrogène identique menant à un groupe allyle coordonné au chrome a été remarqu e. Ce phénomène a été expliqué par la tension stérique qu'introduit le pont Me_2Si monoatomique et est illustré à la figure 3-5.⁴⁸

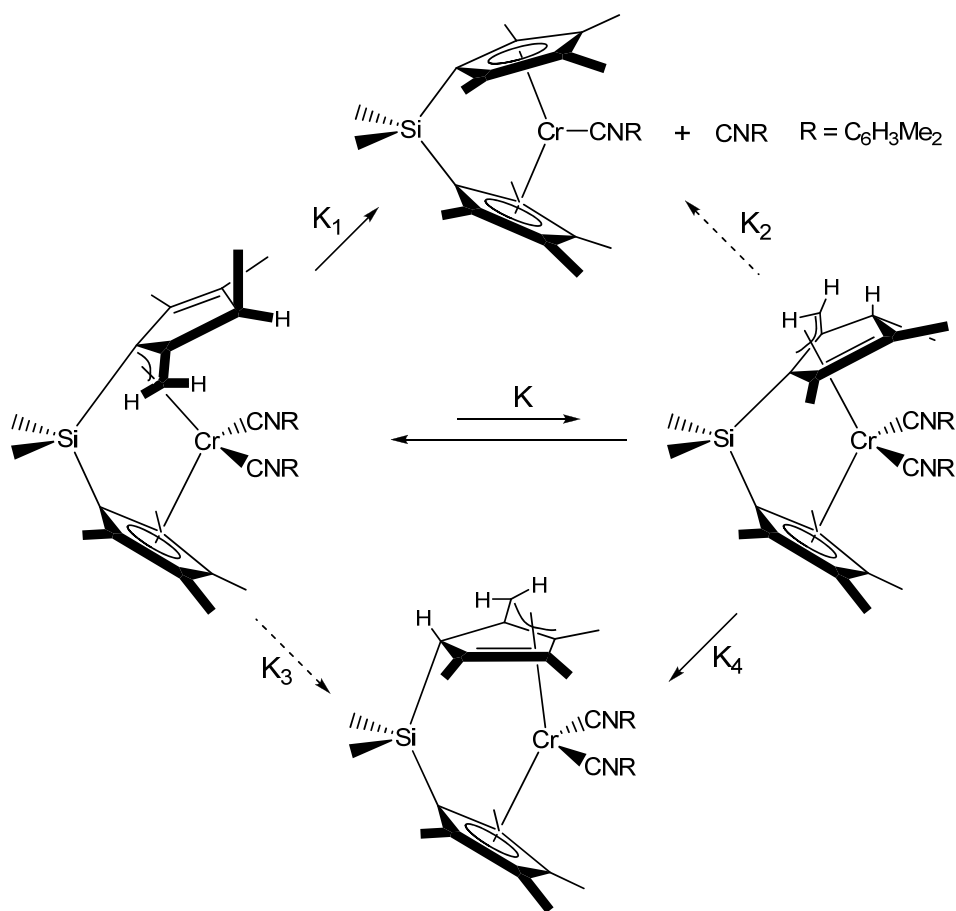


Figure 3-5 : Illustration de la migration d'hydrogène causée par l'addition d'une seconde molécule d'isocyanure de 2,6-xylyle.

Tableau 3-3 : Distances et angles pour le complexe 4	
Cr1-Z1*	1,86 Å
Cr1-C10	2,404(4) Å
Cr1-C11	2,227(4) Å
Cr1-C15	2,209(4) Å
Cr1-C27	1,885(4) Å
Cr1-C36	1,864(5) Å
C27-N1	1,195(5) Å
C36-N2	1,197(5) Å
Cr1-C27-N1	177,7(4)°
Cr1-C36-N2	178,6(4)°
Z1-C1-Si1	152°
C1-Si1-C10	99,18(18)°

* Z1 = centre du cycle C1-C5

En observant les données géométriques du complexe **4**, on remarque, sans surprise, qu'elles ressemblent énormément à celles du complexe analogue di-carbonyle. Il y a quelques petites différences entre les deux composés, comme l'augmentation du lien Cr-Z1 pour le complexe **4** (1,86 Å vs 1,84 Å pour $1\text{Cr}(\text{CO})_2$), l'augmentation de la distance Cr-C15 (2,21 Å vs 2,19 Å) et l'augmentation au niveau du lien Cr-C_{isonitrile} comparativement au lien Cr-C_{CO} (1,87 Å vs 1,81 Å). Tous ces changements géométriques indiquent qu'il y a une plus grande répulsion stérique entre les ligands isonitriles et les cycles perméthylés que dans le complexe di-carbonyle, ce qui concorde avec ce qui était attendu. Les longueurs de liaison C-N des ligands isonitriles coordonnés du complexe **4** de 1,20 Å sont 0,02-0,03 Å plus longues et les distances Cr-C_{isonitrile} sont plus courtes de 0,2-0,3 Å que dans les complexes $\text{Cr}(\text{CNC}_6\text{H}_3\text{Me}_2)_6$ ⁴⁹ et $\text{CrCl}_2(\text{CNC}_6\text{H}_3\text{Me}_2)_4$, ce qui indique une rétrodonation plus forte du centre métallique du complexe **4**.

3.3 Étude des propriétés du complexe 1Cr par UV-Vis et à l'aide d'un magnétomètre de type SQUID

Maintenant que le complexe 1Cr est disponible en quantité suffisante, il est possible de faire l'étude de quelques-unes des propriétés de ce complexe. Pour ce faire, une étude de l'influence de l'introduction du pont *ansa* sur les niveaux énergétiques a été faite à l'aide de la spectroscopie UV-visible, alors que l'analyse des propriétés magnétiques a été approfondie à l'aide d'un magnétomètre de type SQUID.

Pour ce qui est de l'analyse par spectroscopie UV-visible, une étude comparative entre le complexe 1Cr et $(C_5Me_4H)_2Cr$ a été réalisée dans le but d'investiguer les effets de l'addition du pont *ansa* sur le chromocène. Des effets sont attendus, car il y a un changement de symétrie généré par l'introduction du pont *ansa*. En effet, un métallocène possède une symétrie D_{5d} ou D_{5h} , tandis que l'*ansa*-métallocène a une symétrie C_{2v} , et les résultats de ce changement de symétrie ont été approfondis par Lauher et Hoffman.⁶³ Un des impacts du changement de symétrie est de séparer les niveaux énergétiques, tel qu'illustré à la figure 3-6.

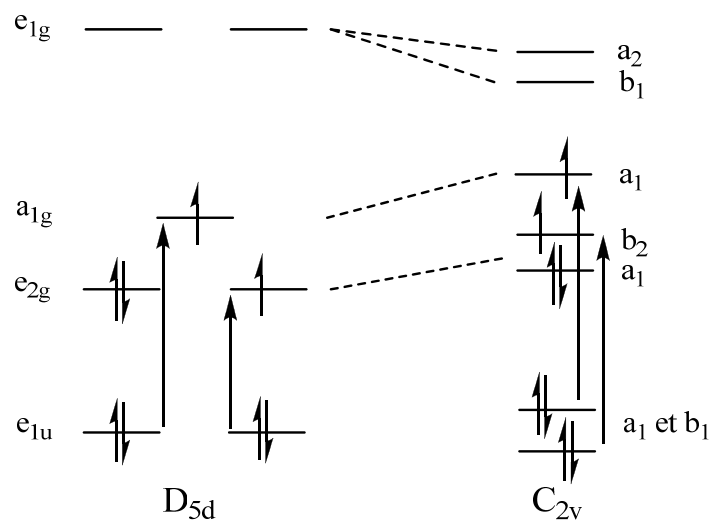


Figure 3-6 : Séparation des niveaux d'énergie causée par un changement de symétrie.

Le spectre de $(C_5Me_4H)_2Cr$ est illustré à la figure 3-7. La ligne pointillée en rouge représente le spectre obtenu expérimentalement, tandis que la ligne pleine noire représente la somme des courbes gaussiennes calculées à l'aide d'un logiciel.⁶⁴

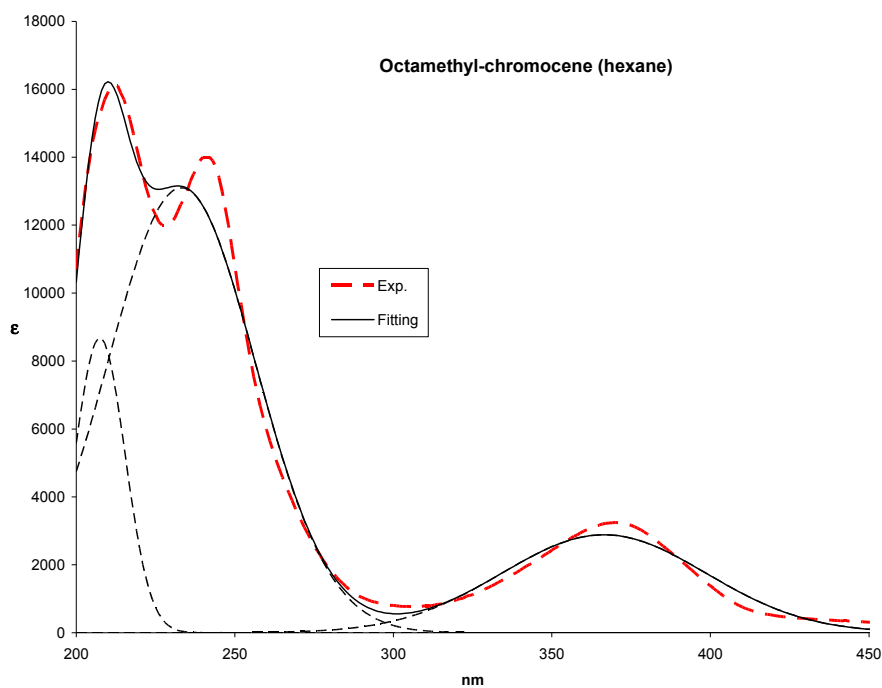


Figure 3-7 : Spectre UV-visible de $(C_5Me_4H)_2Cr$.

En observant le spectre obtenu expérimentalement, on distingue trois pics situés à 212, 242 et 370 nm. Les pics situés à 212 et 242 nm ont été assignés aux transitions de e_{1u} vers a_{1g} , tandis que le pic à 370 nm provient de la transition de e_{1u} vers e_{2g} , ces trois transitions étant du type ligand vers métal.⁶⁵ Cependant, le spectre obtenu par la sommation des courbes gaussiennes calculées pour trois pics (courbe «fitting» de la figure 3-7) ne correspond pas au spectre obtenu expérimentalement. Afin d'avoir une concordance entre le spectre expérimental et le spectre calculé, il faut utiliser au moins quatre, voire cinq pics lors du calcul. Cela vaut autant pour le composé $1Cr$ que pour $(C_5Me_4H)_2Cr$, tel qu'illustré à la figure 3-8.

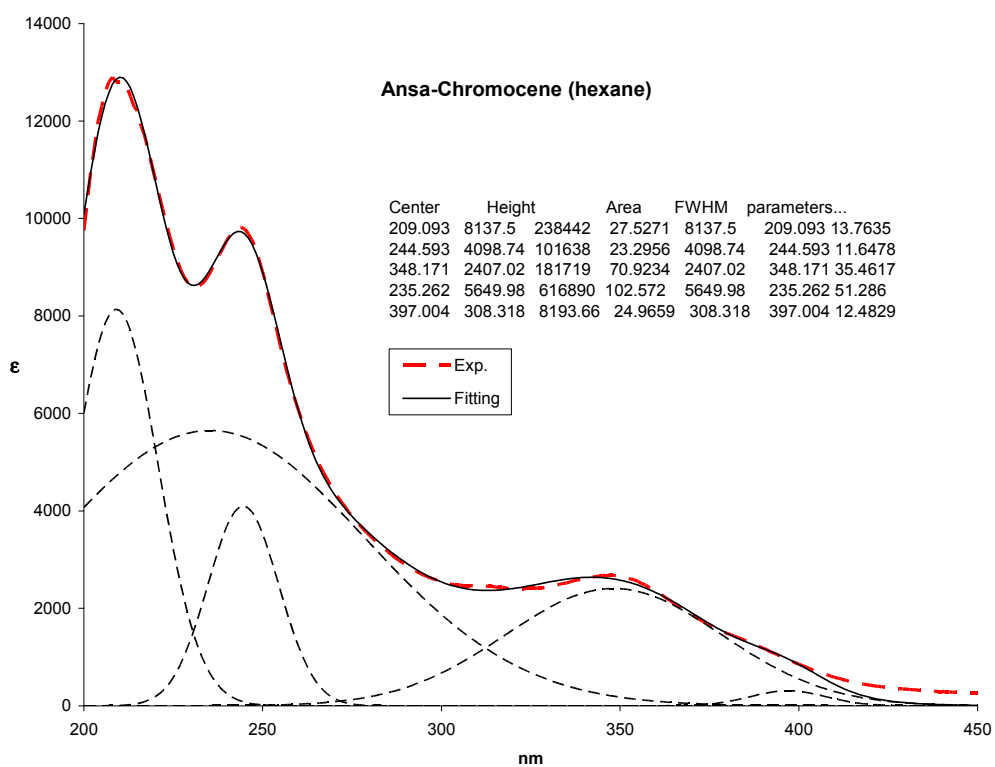
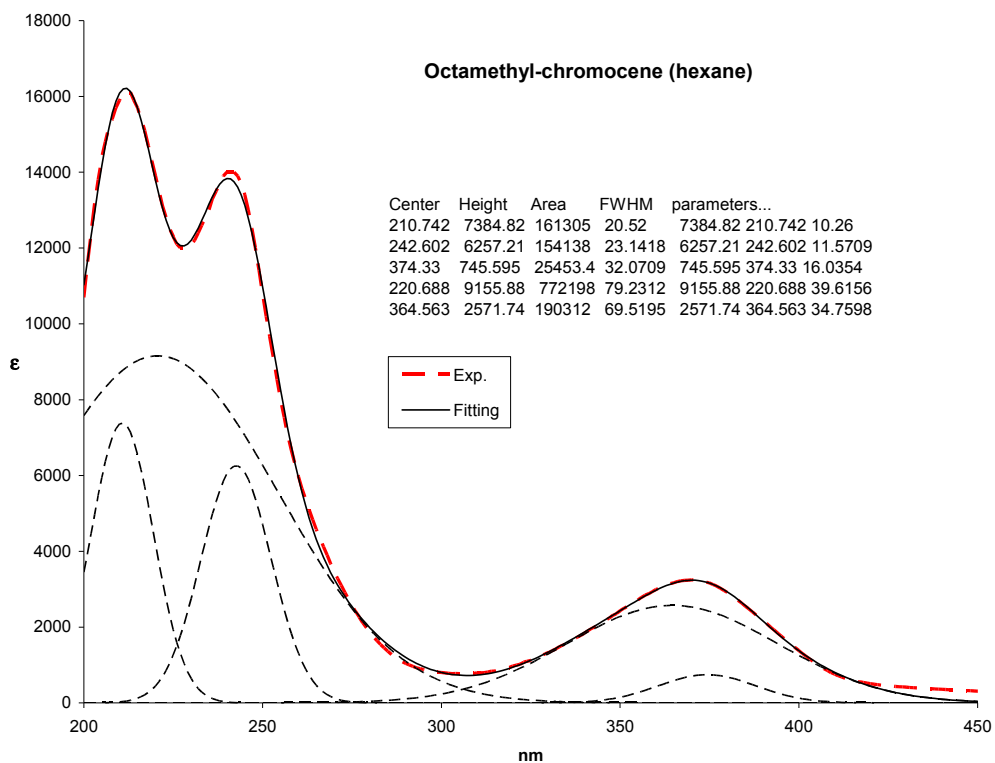


Figure 3-8 : Spectre UV-visible de 1Cr et (C₅Me₄)₂Cr calculés avec cinq pics.

En comparant les deux spectres calculés, il est possible de remarquer que les deux premières bandes étroites situées à environ 210 et 243 nm restent à la même position suite à l'introduction du pont entre les deux cycles tandis que la grosse bande large située à 220 nm pour $(C_5Me_4H)_2Cr$ subit un déplacement bathochromique de 15 nm lorsqu'un pont *ansa* est inséré. Le même phénomène est observé pour les deux bandes situées à 350-370 nm où la grosse bande reste pratiquement immobile, tandis que la petite est déplacée vers le rouge. Il est difficile d'expliquer simplement la provenance de ces bandes, pour lesquelles aucune assignation n'existe dans la littérature, sans faire d'études plus élaborées. Ce qui est toutefois surprenant, c'est que le nombre de bandes calculées soit le même pour les deux molécules. Bien que $(C_5Me_4H)_2Cr$ soit en principe de symétrie C_{2v} , la similarité entre les substituants H et Me, laisse croire que le spectre serait assez bien décrit par la symétrie D_{5d} . En raison de la séparation des niveaux énergétiques causée par le changement de symétrie que provoque l'ajout du pont, il aurait été logique de croire qu'il y ait plus de transitions permises pour le complexe $1Cr$ de symétrie C_{2v} . Le déplacement des deux pics démontre clairement qu'il y a une perturbation d'ordre moléculaire causée par le pliage des cycles dû à l'introduction du pont *ansa*, mais sans connaissance plus détaillée de la nature de ces transitions affectées, il est difficile de tirer des conclusions.

Par la suite, un échantillon du composé $1Cr$ a été envoyé dans le groupe de Laurence K. Thompson à Memorial University dans le but d'effectuer une analyse des propriétés magnétiques à l'aide du magnétomètre de type SQUID. La figure 3-9

représente les résultats obtenus sous forme d'un graphique du moment magnétique, μ_{eff} , en fonction de la température.

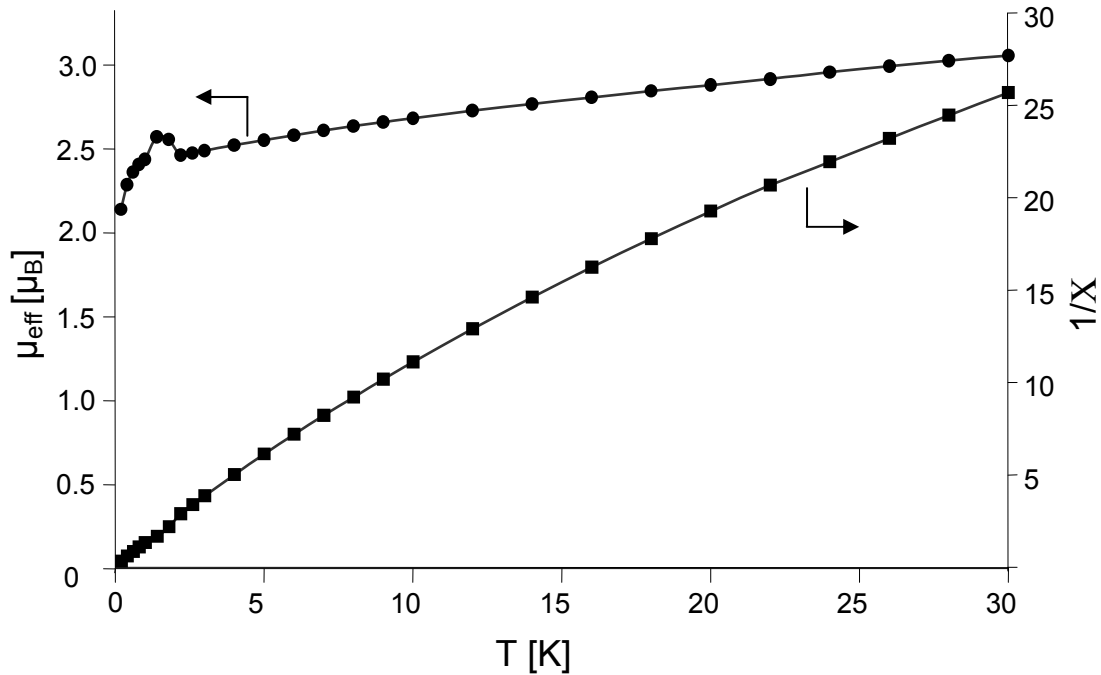


Figure 3-9 : Moment magnétique vs la température pour le complexe 1Cr.

En observant le graphique obtenu, il est possible de discuter de quelques points intéressants. Tout d'abord, l'analyse devrait être refaite afin de déterminer si le «pic» que l'on peut remarquer à 20 K est bien réel ou s'il s'agit d'un artefact expérimental. Si ce dernier existe vraiment, il serait difficile d'expliquer sa provenance puisqu'il n'y a pas beaucoup d'expériences faites sur le sujet et que ce n'est pas très courant dans la littérature. Un des aspects plus intéressants à discuter est le fait que la courbe diminue avec la température. Habituellement, la courbe de μ vs T suit un comportement appelé

«Curie-Weiss», c'est-à-dire qu'elle comporte un plateau stable à 3,0-3,2 MB pour la plupart des chromocènes, jusqu'à des températures très basses, environ 10 K, puis elle descend abruptement à cause de l'effet Jahn-Teller, tel que représenté pour le chromocène et le 1,1'-diméthyl-chromocène à la figure 3-10.⁶⁶

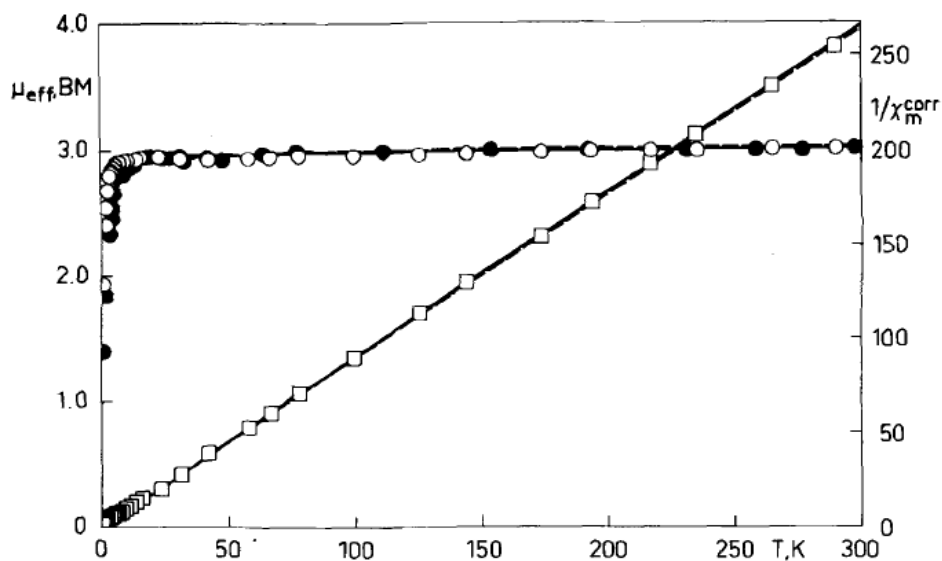


Figure 3-10 : Graphique de μ vs T pour le chromocène (●) et le 1,1'-diméthyl-chromocène (○). Selon la référence 68.

Comme il a été mentionné plus haut, le complexe **1Cr** est un exemple de déviation par rapport au comportement Curie-Weiss. En effet, dans le cas du **1Cr**, le moment magnétique observé à la température de la pièce est sensiblement le même que celui qu'on retrouve chez les autres chromocènes. Cependant, en abaissant la température, il est possible de remarquer que le moment magnétique du complexe descend jusqu'à 2,5 MB avant de subir la chute causée par l'effet Jahn-Teller. Il est difficile d'expliquer avec certitude la raison pour laquelle le complexe **1Cr** possède un moment magnétique qui ne

suit pas un comportement normal, mais l'effet est trop important pour que la déviation puisse s'expliquer simplement par un couplage ferromagnétique, antiferromagnétique ou même un couplage spin-orbite. Une explication pour ce changement au niveau du moment magnétique serait une transition de spin entre un état diamagnétique ($S=0$) et paramagnétique ($S=1$). Mais dans un tel cas, une transition entre deux plateaux serait attendue, et non la diminution lente du moment magnétique observée pour le complexe $1Cr$. De plus, le fait que la courbe ne semble pas atteindre un plateau à la température de la pièce ne laisse pas croire une transition entre $S=0$ et $S=1$. L'explication la plus probable semble être une transition de spin, mais entre les états $S=1$ et $S=2$. Une transition de ce type a déjà été observée pour l'octa-isopropyl chromocène (figure 3-11 A),⁶⁷ ainsi que pour quelques bis(indényles)chromocènes (figure 3-11 B).⁶⁸

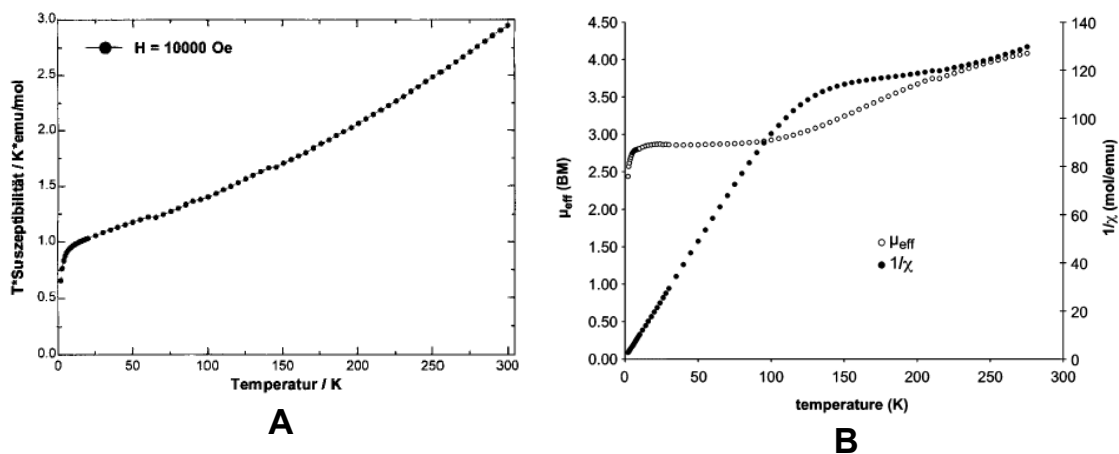


Figure 3-11 : Graphiques du moment magnétique vs la température pour l'octa-isopropyl chromocène (A) et le $(Ind^{Me-1})_2Cr$, selon les références 69 et 70 respectivement.

L'explication proposée par les auteurs est que les interactions stériques perturbent la superposition des orbitales. La séparation énergétique des orbitales sera donc diminuée et l'état S=2 sera plus accessible. La même diminution de la séparation énergétique peut être en cause avec le pliage des cycles cyclopentadiényles, qui empêche la coordination plane. De plus, nous avons déjà remarqué que la réduction de symétrie à C_{2v} devrait réduire la distance entre l'orbitale doublement occupée la plus haute, e_{2g}/a_1 , et la LUMO, e_{1g}/b_1 (voir figure 3-6), ce qui rend l'état S=2 encore plus accessible. Afin de vérifier cela, un autre échantillon sera éventuellement envoyé pour faire une étude en augmentant la température, mais les résultats ne pourront pas être présentés dans le cadre de ce projet de maîtrise.

Chapitre 4 : Tentatives de synthèse de nouveaux complexes *ansa*-chromocènes insaturés

Ce bref chapitre résume les nombreux essais consacrés à la synthèse de nouveaux complexes de la famille des *ansa*-chromocènes insaturés. Le principe est assez simple : il s'agit de changer le ligand de type *ansa* et d'utiliser le même protocole expérimental que pour la synthèse du seul composé *ansa*-chromocène insaturé connu, le $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)_2\text{Cr}$. Ce chapitre discute également des tentatives effectuées avec des composés de Cr(III).

À l'origine, la majeure partie du projet devait être consacrée à la synthèse de nouveaux complexes de type *ansa*-chromocène insaturé. Cependant, comme le montrent les chapitres précédents, le projet ne s'est pas déroulé de la manière escomptée. Donc, peu de temps après la découverte du protocole de synthèse de 1Cr impliquant l'ajout goutte à goutte du chlorure de chrome directement au ligand, et alors que les multiples tentatives d'optimisation s'avéraient des échecs, des essais avec d'autres sortes de ligands *ansa* ont été entrepris dans le but d'obtenir des résultats encourageants.

4.1 Tentatives de synthèse de nouveaux complexes de type *ansa*-chromocène de Cr(II)

Il y a deux principaux paramètres qui peuvent être modifiés sur un ligand *ansa*. Le premier est l'angle formé par l'anse du ligand, qui fige les cycles dans une position plus ou moins inclinée selon que le pont est constitué d'un ou deux atomes de carbone, d'un atome de silicium, etc. Cet angle d'inclinaison peut avoir beaucoup d'impact sur la

réactivité du complexe, comme le résume l'article de revue de Shapiro.⁶⁹ Le deuxième paramètre pouvant être modifié et qui a beaucoup d'influence sur la réactivité du complexe est la composition des cycles du ligand. En effet, en modifiant la nature des cycles, il est possible de changer les propriétés électroniques et stériques du complexe, ce qui a beaucoup d'incidence sur sa réactivité. Dans le but d'étudier l'influence de ces deux paramètres séparément, les premiers essais de synthèse de nouveaux complexes de type *ansa*-chromocène insaturé ont été effectués avec des ligands assez simples ressemblant au $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)_2\text{Li}_2$, soit le $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Li}_2$ et le $[\text{C}_2\text{H}_4(\text{C}_9\text{H}_6)_2]\text{Li}_2$, dans le but de ne modifier que légèrement l'environnement autour du centre métallique afin de tester la voie de synthèse nouvellement découverte, tel qu'illustré à la figure 4-1.

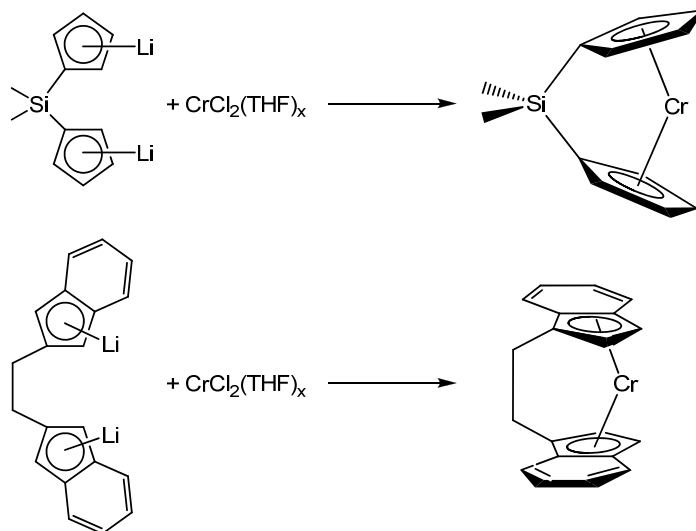


Figure 4-1 : Autres *ansa*-chromocènes insaturés à synthétiser.

L'utilisation du $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Li}_2$ permet de vérifier si le fait de diminuer l'apport électronique provenant du ligand augmente la réactivité du complexe. L'autre ligand choisi, le $[\text{C}_2\text{H}_4(\text{C}_9\text{H}_6)_2]\text{Li}_2$, permet d'étudier l'impact d'une diminution de la tension au niveau du pont en changeant le pont constitué d'un atome de silicium par un pont de deux

carbones. De plus, puisque les cycles Cp* sont remplacés par des cycles indényles, qui sont plus propices à faire un changement d'hapticité, cela peut également permettre de rendre le complexe plus réactif, car comme il a été démontré au chapitre précédent, l'*ansa*-chromocène insaturé n'est pas très réactif.

Les premières tentatives de synthèse à l'aide des deux ligands de type *ansa* sélectionnés n'ont pas été des succès, malgré le fait que le protocole expérimental utilisé étant identique à celui employé pour la synthèse du 1Cr. Après plusieurs essais infructueux, des modifications ont été apportées dans le but d'agrandir la famille des *ansa*-chromocènes insaturés. Les tests ont toujours été effectués avec les deux ligands. Les principales modifications ont été apportées au niveau de la température et du temps de réaction. En effet, des essais ont été faits en ajoutant le chlorure de chrome au ligand à -78 °C, 0 °C et 50 °C, ou en faisant l'ajout à 0 °C suivi d'un chauffage à 50 °C. De plus, les réactions ont été arrêtées après 4 heures de réaction, 24 heures et même 72 heures. À l'aide de ces différentes tentatives, pour lesquelles les variations de couleur au cours de la réaction ont toujours été semblables, plusieurs essais de cristallisation ont été entrepris, mais sans succès. Dans le but d'augmenter les chances de succès, des expériences ont également été effectuées en introduisant un équivalent d'isocyanure de 2,6-xylyle après l'ajout de chrome directement dans le mélange réactionnel, plutôt que de l'introduire dans le tube RMN pour voir s'il y avait formation du dérivé diamagnétique. Finalement, des essais en ajoutant 10% de "catalyseur" ^{Me}nacnacLi ont été tentés, puisqu'il n'avait pas été prouvé hors de tout doute que le ligand de type nacnac n'avait aucune influence. Cependant, toutes ces tentatives n'ont pas permis la synthèse d'un nouveau *ansa*-

chromocène insaturé souhaitée. Néanmoins, lors d'un essai avec le ligand $[\text{C}_2\text{H}_4(\text{C}_9\text{H}_6)_2]\text{Li}_2$ à 0°C dans THF, quelques cristaux orangés ont été obtenus, de qualité suffisante pour faire une analyse de diffraction des rayons X. La structure obtenue n'a pas été celle de l'*ansa*-chromocène désiré, mais celle d'un dimère de chrome, illustré à la figure 4-2.

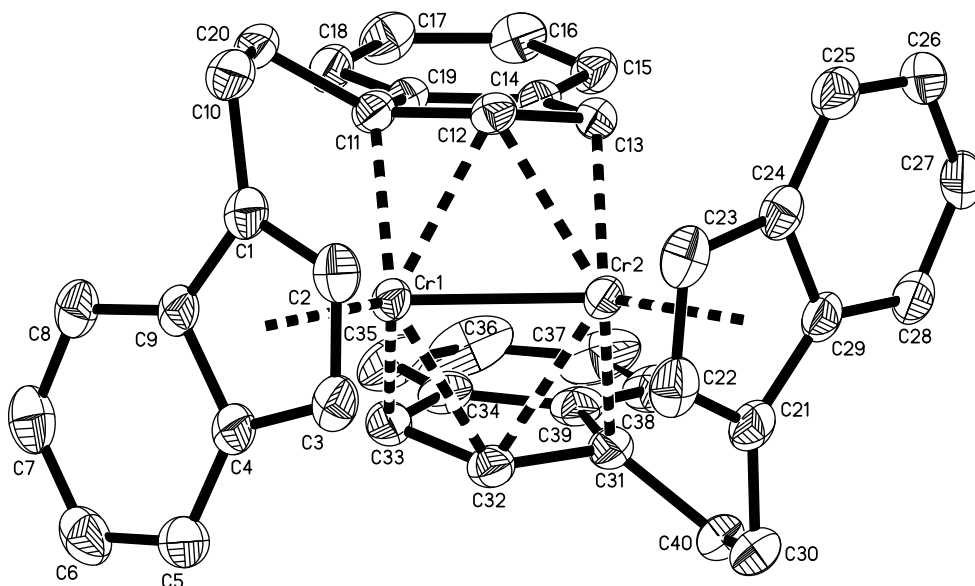


Figure 4-2 : ORTEP du dimère de chrome $[\text{H}_4\text{C}_2(\text{C}_9\text{H}_6)_2\text{Cr}]_2$.

Ce résultat n'est pas très surprenant en soi puisque le complexe analogue non-ponté $(\text{indényl})_4\text{Cr}_2$, qui cristallise également en dimère, a déjà été publié.⁷⁰ Le complexe $[\text{H}_4\text{C}_2(\text{C}_9\text{H}_6)_2\text{Cr}]_2$, dont les longueurs de liaisons principales sont rapportées dans le tableau 4-1, ressemble beaucoup au composé non-ponté. En effet, les deux complexes possèdent deux indényles coordonnés de manière η^5 et deux autres à coordination η^3 . La différence principale entre les deux composés est l'orientation des cycles, puisque dans le

complexe ponté les cycles sont orientés de manière *syn*, c'est-à-dire dans la même direction, tandis qu'ils sont disposés de manière *anti* dans le composé non-ponté. Les distances comparables entre les deux complexes soit Cr-Cr (2,26 Å vs 2,18 Å pour (indényl)₄Cr₂), Cr-C12/C32 (2,24-2,31 Å vs 2,27-2,36 Å) et Cr-Z (1,95-1,98 Å vs 2,00 Å), indiquent que l'introduction du pont C₂ ne cause pas d'encombrement stérique. La distance chrome-chrome de 2,26 Å se situe à la limite supérieure du domaine généralement observé pour les dimères de chrome,⁷¹ mais cette distance évoque clairement qu'un lien multiple est présent entre les deux centres métalliques.

Tableau 4-1 : Distances pour le complexe [H₄C₂(C₉H₆)₂Cr]₂	
Cr1-Cr2	2,2601(4) Å
Cr1-Z1*	1,95 Å
Cr2-Z2**	1,98 Å
Cr1-C11	2,1945(18) Å
Cr1-C12	2,2688(17) Å
Cr1-C32	2,2395(18) Å
Cr1-C33	2,1531(19) Å
Cr2-C12	2,2814(17) Å
Cr2-C13	2,1800(17) Å
Cr2-C31	2,1930(18) Å
Cr2-C32	2,3079(18) Å

* Z1 = centre du cycle C1-C4, C9

** Z2 = centre du cycle C21-C24, C29

4.2 Tentatives de synthèse de nouveaux complexes de type *ansa*-chromocène de Cr(III)

Afin de conclure sur les différents essais touchant la famille des *ansa*-chromocènes, voici un court résumé des tentatives de formation de composés de Cr(III). Comme il a déjà été discuté au chapitre 3, des expériences de synthèse d'*ansa*-

chromocène de Cr(III) ont été effectuées à partir du complexe connu **1Cr** mis en réaction avec le chlorure d'argent et l'iodure de méthyle. Cependant, d'autres tests ont été réalisés pour synthétiser directement le complexe *ansa*-chromocène de Cr(III) à partir du $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{THF}$, dans le but de former un complexe de type *ansa*-chromocène comportant un ligand Cl supplémentaire. Ce complexe serait lui-même très intéressant, car il ouvrirait la porte à de nouveaux projets en plus de pouvoir être utilisé comme point de départ pour former des *ansa*-chromocène de Cr(II) après réduction. La figure 4-3 illustre les différentes tentatives ainsi que les possibilités qu'offrirait de telles synthèses.

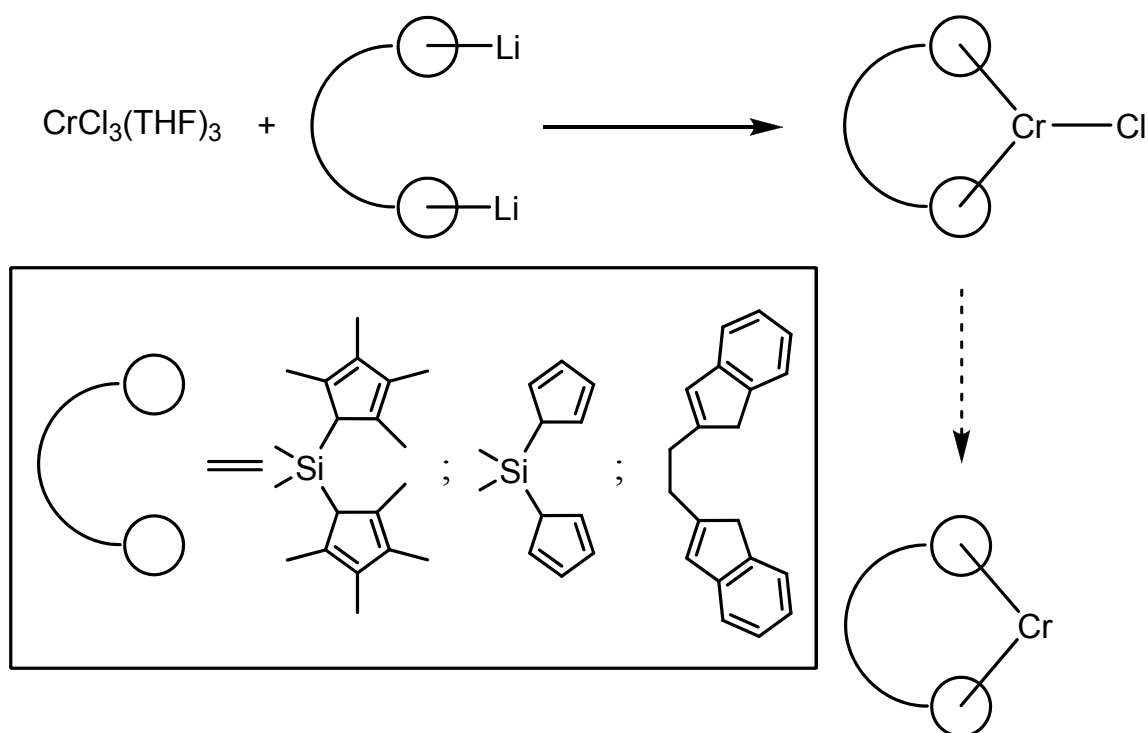


Figure 4-3 : Expériences avec du Cr(III).

En effet, les trois ligands de type *ansa* utilisés lors des expériences avec les composés de Cr(II) ont également été mis en réaction avec $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$. Les tentatives de formation d'*ansa*-chromocènes de Cr(III) ont été effectuées dans une moins grande variété de conditions expérimentales que celles de Cr(II), parce que le temps a manqué et que ce n'était pas la priorité pour ce projet. Cependant, à chaque réaction, la solution devenait bleu turquoise, comme dans le cas des essais de réactivité entre le **1**Cr et AgCl ou MeI, mais aucun cristal n'a été obtenu, ce qui a rendu impossible l'identification de ces composés. Il serait donc très intéressant d'investiguer davantage cette facette de ce projet car elle n'a pas été étudiée en profondeur et qu'il est évident qu'une réaction a eu lieu.

Chapitre 5 : Conclusion

Plusieurs réactions ont été effectuées dans le but de valider le mécanisme proposé pour la de formation du complexe $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)_2\text{Cr}$. Ce mécanisme attribuait un rôle déterminant au ligand encombré de style *nacnac* pour protéger temporairement une partie du centre métallique afin de permettre la coordination du second cycle du ligand *ansa*. Au cours de la présente étude, il a été démontré que ce mécanisme n'est pas exact. En fait, le complexe **1Cr** se forme plus simplement que prévu. Il suffit d'ajouter très lentement le dichlorure de chrome au ligand *ansa*, avec ou sans la présence sous-stœchiométrique d'un catalyseur. Pourtant, dans la littérature, la réaction en absence d'un catalyseur était reconnue pour former des polymères métalliques au lieu du composé de type *ansa*-chromocène désiré. Lors des tentatives de validation du mécanisme proposé, deux nouveaux complexes de chrome ont été synthétisés et caractérisés soit le $[(^{\text{Me}}\text{nacnac})\text{Cr}(\text{THF})(\mu\text{-Cl})]_2$ et le $(\text{RNC})_4\text{CrCl}_2$.

Les essais d'optimisation de la réaction à l'aide de catalyseurs, composés de ligands *nacnac* et de dimères de chrome, n'ont pas fonctionné comme prévu, car la décomposition était trop importante avec des quantités de réactifs inférieures à 100 mg.

La réactivité du composé **1Cr** a été approfondie, car selon les études préliminaires à l'aide de réaction à l'échelle RMN, ce dernier n'était pas très réactifs et ce pour plusieurs types de réactifs tels les phosphines, les phosphites, les amines, les nitriles ou l'acétylène. Des expériences ont été entreprises en faisant réagir le complexe **1Cr** avec

divers réactifs aux propriétés différentes. Les composés choisis ont été le PMe_3 , la PPh_3 , le TMSCl , le diazoacétate d'éthyle, le MeI , l' AgCl et l'isocyanure de 2,6-xylyle. Les essais avec le PMe_3 , la PPh_3 , le TMSCl et le diazoacétate d'éthyle n'ont démontré aucun signe de réactivité détectable par spectroscopie RMN ou même visuellement. Les expériences avec le MeI et l' AgCl n'ont pas permis d'isoler de nouveaux composés de type *ansa*-chromocène, car aucun cristal de qualité suffisante n'a été obtenu pour effectuer une analyse par diffraction des rayons X. Cependant, il est évident qu'une réaction est survenue, car la couleur du mélange réactionnel est passée d'un rouge foncé à un bleu turquoise, laissant croire que le degré d'oxydation du chrome est passé de +2 à +3. Lors de la réaction entre le 1Cr et l'isocyanure de 2,6-xylyle, un complexe asymétrique identifié comme étant le $\text{Me}_2\text{Si}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)(\eta^3\text{-C}_5\text{Me}_3(\text{H})\text{CH}_2)\text{Cr}(\text{CNC}_6\text{H}_3\text{Me}_2)_2$ a été obtenu et caractérisé. Ce complexe est similaire à ce qui a été obtenu la réaction entre l'*ansa*-chromocène insaturé et le monoxyde de carbone.

L'analyse par spectroscopie UV-visible a confirmé la présence de trois transitions de type ligand vers métal, soit deux transitions de e_{1u} vers a_{1g} et une transition de e_{1u} vers e_{2g} . Cependant, l'ajustement théorique calculé à l'aide de courbes gaussiennes suggère la présence d'une ou deux bandes supplémentaires. Les transitions associées à ces nouvelles bandes n'ont pas été déterminées mais elles sont assurément le résultat du changement de symétrie que génère l'ajout du pont *ansa*.

L'analyse du moment magnétique du complexe **1Cr** à l'aide d'un magnétomètre de type SQUID confirme la présence de deux électrons non-pairés à la température de la pièce. Le graphique de μ_{eff} en fonction de la température ne présente pas un comportement normal appelé «Curie-Weiss», c'est-à-dire un moment magnétique constant jusqu'à de très basses températures. En effet, le graphique pour **1Cr** est en pente ascendante en fonction de la température sans plafonner à la température de la pièce, laissant croire à une possible transition à $S=2$ pour des températures plus élevées.

Plusieurs essais ont été tentés à l'aide de deux ligands semblables au $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)_2\text{Li}_2$, soit le $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Li}_2$ et le $[\text{C}_2\text{H}_4(\text{C}_9\text{H}_6)_2]\text{Li}_2$, afin de synthétiser de nouveaux complexes de la famille des *ansa*-chromocènes insaturés. Cependant, la synthèse de nouveaux *ansa*-chromocènes insaturés n'a pas eu lieu. La réaction avec $[\text{C}_2\text{H}_4(\text{C}_9\text{H}_6)_2]\text{Li}_2$ a mené à un produit dimérique, identifié par analyse structurale de rayons X.

La synthèse efficace de **1Cr** sans présence d'un ligand additionnelle, l'incapacité de formation de nouveaux complexes *ansa*-chromocènes insaturés dans des conditions identiques, l'absence d'exemple de réactivité du **1Cr** dans la littérature sans avec le CO ou l'isonitrile, de même que la non-coordination de PMe_3 ou d'un carbène au chrome électroniquement insaturé, laissent présumer que la surprenante synthèse de **1Cr** est plutôt reliée à des particularités du ligand perméthylé **1**, qui arrive à protéger et stabiliser efficacement le centre métallique.

Suite du projet

Je crois que la meilleure voie pour de futurs projets serait d'approfondir l'étude des *ansa*-chromocènes de Cr(III), car il est évident qu'une réaction a eu lieu et il serait intéressant d'obtenir des cristaux afin de voir les possibilités de ce projet.

Pour ce qui est des *ansa*-chromocènes de Cr(II), l'analyse du moment magnétique à température élevée doit être faite afin de valider l'hypothèse d'une transition à $S=2$. Cependant, je ne conseillerais pas d'essayer de synthétiser d'autres *ansa*-chromocènes insaturés avec des ligands non-substitués. Il semble qu'une forte substitution des cycles cyclopentadiényles soit nécessaire pour arriver à un complexe stable. Des exemples potentiels seraient des ligands tels que le $[C_2H_4(C_5Me_4)_2]Li_2$, qui permettraient d'étudier les effets causés par la simple diminution de la tension stérique du pont *ansa*.

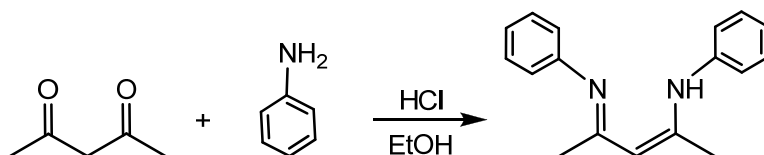
Partie expérimentale

Généralités. Toutes les synthèses, sauf celles des ligands organiques, furent effectuées sous une atmosphère d'azote en utilisant les techniques Schlenk standards et/ou une boîte à gants. Tous les solvants utilisés ont été préalablement séchés à l'aide d'un système de solvant de marque Mbraun, à l'exception du THF qui fut séché par distillation sur Na/benzophénone sous atmosphère d'azote. Les solvants furent également désoxygénés par extraction de l'air par l'azote. Les analyses élémentaires ont été effectuées par le Laboratoire d'analyse élémentaire (Université de Montréal). Les spectres RMN ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker AV400 (400 MHz pour ^1H et 100,6 MHz pour ^{13}C). Le signal résiduel des solvants deutérés a servi de référence interne : C_6D_6 à 7,15 ppm (^1H) et 128,02 ppm (^{13}C), CDCl_3 à 7,26 ppm (^1H). Le logiciel utilisé pour traiter les spectres RMN fut MestreC.

Synthèse des ligands nacnacH

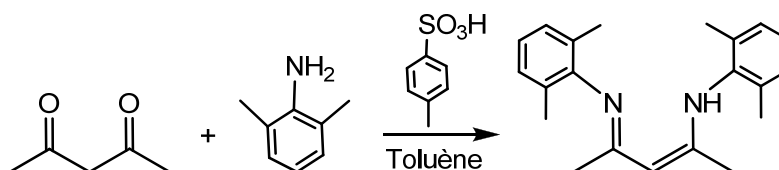
Les ligands nacnac ont été synthétisés selon une méthode similaire à celle décrite dans les références 58, 72, 73 et 74.

2-phenylamino-4-phenylimino-pent-2-ene, ^Hnacnac



À une solution d'acétylacétone (20,02 g, 0,200 mole) et d'aniline (37,26 g, 0,400 mole) dans l'éthanol (200 mL) refroidi à 0 °C, on ajoute du HCl concentré (16,6 mL), puis la solution est agitée pendant 24 heures. Le mélange réactionnel est filtré et le précipité jaune est lavé à l'hexane, puis dissous dans un mélange de dichlorométhane (20 mL), eau (100 mL) et triéthylamine (40 mL). Les deux phases sont ensuite décantées, et la phase aqueuse est extraite avec de l'éther. Les phases organiques sont combinées, séchées sur Na₂SO₄, filtrées, puis évaporées pour obtenir une huile jaune. L'ajout d'éthanol (20 mL) provoque la précipitation du produit sous forme d'un solide jaune (**36,22 g, 0,145 mole, 72%**). ¹H RMN (400 MHz, 298 K, C₆D₆) : δ 13,05 (s, 1H, NH), 7,10-6,86 (m, 10H, C₆H₅), 4,77 (s, 1H, CH), 1,79 (s, 6H, CH₃).

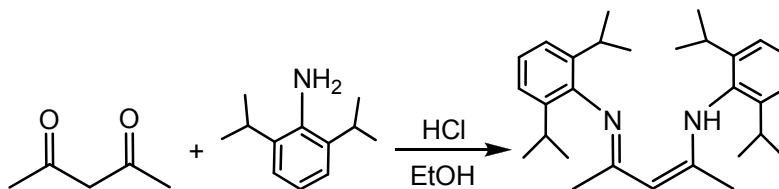
[2-{(2,6-diméthylphényl)amino}-4-{(2,6-diméthylphényl)imino}-pent-2-ene], ^{Me}nacnac



Une solution d'acétylacétone (20,69 g, 0,207 mole), de 2,6-diméthylaniline (50,00 g, 0,413 mole) et d'acide *p*-toluènesulfonique (39,22 g, 0,206 mole) est ajoutée dans un

ballon muni d'un appareil de type Dean-Stark. On ajoute du toluène (400 mL) et on chauffe cette solution à reflux pour 24 heures. Le mélange réactionnel est filtré puis le précipité blanc est dissous dans de l'éther (400 mL). On neutralise avec une solution saturée de Na₂CO₃ (400 mL) et on agite les deux phases pendant 45 minutes. On sépare les phases, puis la phase organique est séchée sur MgSO₄, évaporée et le 2,6-diméthylaniline restant est retiré sous la pompe pendant 12 heures. L'ajout de méthanol (200 mL) fait précipiter le produit qui peut être filtré sous forme de solide beige (**53,14 g, 0,173 mole, 84%**). ¹H RMN (400 MHz, 298 K, C₆D₆) : δ 12,22 (s, 1H, NH), 7,01-6,94 (m, 6H, C₆H₃), 4,81 (s, 1H, CH), 2,13 (s, 12H, CH₃Ph) 1,54 (s, 6H, CH₃).

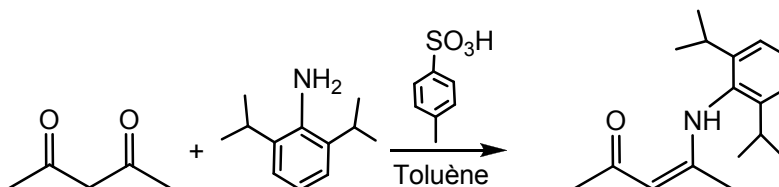
[2-{{(2,6-diisopropylphényl)amino}}-4-{{(2,6-diisopropylphényl)imino}}-pent-2-ene], ^{iPr}nacnac



À une solution d'acétylacétone (14,15 g, 0,141 mole) et de 2,6-diisopropylaniline (50,05 g, 0,282 mole) dans l'éthanol (500 mL), on ajoute du HCl concentré (10,0 mL), puis la solution est chauffée à reflux pendant 24 heures. Le solvant du mélange réactionnel est évaporé, puis on dissout dans le dichlorométhane (200 mL). On lave avec une solution aqueuse de Na₂CO₃ (3 x 100 mL). La phase organique est séchée sur Na₂SO₄, filtrée et évaporée. On recristallise avec méthanol (200 mL), puis on filtre et lave avec méthanol (2 x 20 mL), et on sèche sous vide le solide blanc (**37,30 g, 0,089 mole, 63%**). ¹H RMN (400 MHz, 298 K, C₆D₆) : δ 12,47 (s, 1H, NH), 7,20-7,13 (m, 6H, C₆H₃),

4,88 (s, 1H, CH), 3,31 (m, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) 1,66 (s, 6H, CH_3), 1,21-1,45 (dd, 24H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

4-(2,6-diisopropylphényl)amino-pent-3-en-2-one], $\text{nacnac}^{\text{mono}}$



Une solution d'acétylacétone (11,69 g, 0,117 mole), de 2,6-diisopropylaniline (20,76 g, 0,117 mole) et d'acide *p*-toluènesulfonique (1,00 g, 0,005 mole) est ajoutée dans un ballon muni d'un appareil de type Dean-Stark. On ajoute du toluène (200 mL) et on chauffe cette solution à reflux pour 6 heures. On évapore le solvant et on distille l'huile brune (95-110 °C sous pression réduite) pour obtenir une poudre beige (**4,57 g, 0,018 mole, 15%**) ^1H RMN (400 MHz, 298 K, C_6D_6) : δ 12,75 (s, 1H, NH), 7,13-6,99 (m, 3H, C_6H_3), 5,12 (s, 1H, CH), 3,11 (m, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) 2,08 (s, 3H, $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$), 1,38 (s, 3H, $\text{C}(\text{N})\text{CH}_3$), 1,07-1,01 (dd, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

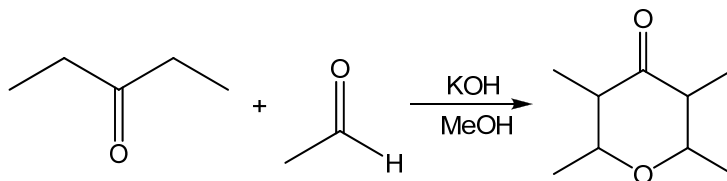
Déprotonation des nacnacs (exemple avec le Me^e nacnac)

À une solution de Me^e nacnac (5,00 g, 16,3 mmol) dans THF (50 mL) à -78 °C, on ajoute lentement du $^n\text{BuLi}$ (6,2 mL, 17,9 mmol). Après agitation jusqu'au retour à la température de la pièce, le solvant est évaporé et le précipité est lavé avec de l'hexane (2 x 50 mL). Après séchage sous vide, on obtient Me^e nacnacLi \cdot THF sous forme de poudre jaunâtre (**4,85 g, 15,5 mmol, 95%**).

Synthèse de ligands de type *ansa*

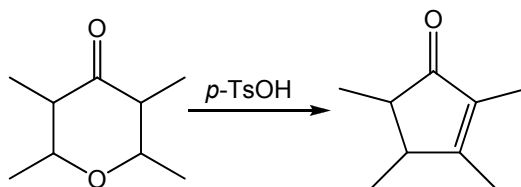
$\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{Li})_2$ ⁵⁷ (Synthèse en plusieurs étapes)

1) 2,3,5,6-tétrahydro-2,3,5,6-tetraméthyl- γ -pyrone



À une solution de KOH (63,00 g, 1,123 moles) de 3-pentanone (335 mL, 3,20 moles) dans le méthanol (400 mL) refroidi à 0 °C, on ajoute de l'acétaldéhyde (700 mL, 11,6 moles), fraîchement distillé, goutte à goutte sur 8 heures. À la fin de l'ajout, on agite 2 heures puis on neutralise avec HCl concentré (25 mL). L'huile organique rouge est séparée puis lavée avec H₂O (2 x 500 mL). On distille (60-70 °C, sous pression réduite) pour obtenir une huile jaune (**414,1 g, 2,62 moles, 82%**). ¹H RMN (400 MHz, 298 K, CDCl₃) : δ 3,29 (m, 2H, OCHCH₃), 2,26 (m, 2H, C(O)CHCH₃), 1,30 (d, 6H, OCHCH₃), 0,94 (d, 6H, C(O)CHCH₃)

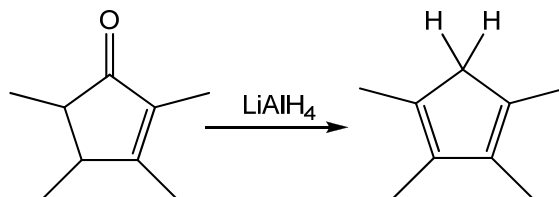
2) 2,3,4,5-tétraméthylcyclopent-2-enone



À une solution de 2,3,5,6-tétrahydro-2,3,5,6-tetraméthyl- γ -pyrone (414,1 g, 2,62 moles) dans le toluène (300 mL), on ajoute de l'acide *p*-toluènesulfonique (52,0 g, 0,28 mole). On chauffe à reflux dans un ballon, muni d'un appareil Dean-Stark, pendant 24 heures. Après évaporation du solvant, on distille (65-85 °C, sous pression réduite) pour

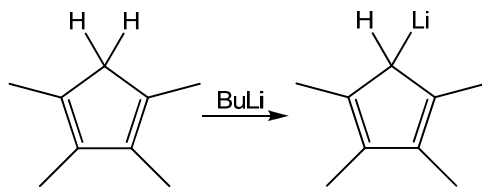
recueillir une huile jaune (**104,5 g, 0,76 mole, 28%**). ^1H RMN (400 MHz, 298 K, CDCl_3) : δ 1,93 (s, 3H, $\text{C}(\text{O})\text{CCH}_3$), 1,83 (m, 2H, CHCH_3), 1,62 (s, 3H, CCH_3), 1,13 (d, 3H, $\text{C}(\text{O})\text{CHCH}_3$), 1,09 (d, 3H, CHCH_3)

3) 1,2,3,4-tétraméthylcyclopenta-1,3-diène



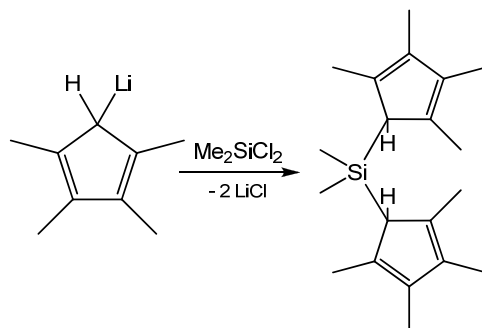
À une suspension de LiAlH_4 (9,6 g, 0,25 mole) dans de l'éther (600 mL) à 0 °C, on ajoute lentement une solution de 2,3,4,5-tétraméthylcyclopent-2-enone (104,5 g, 0,76 mole) dans de l'éther (200 mL). Une fois l'ajout terminé, on chauffe à reflux pendant 1 heure, puis on agite pendant 12 heures. On ajoute lentement du HCl 15% (500 mL), puis on chauffe à reflux pendant 3 heures. On sépare les phases puis on extrait la phase aqueuse avec de l'éther (2 x 150 mL). Les phases organiques sont combinées, lavées avec une solution saturée de Na_2CO_3 (3 x 150 mL), lavées avec une solution saturée de NaCl (2 x 150 mL), séchées sur Na_2SO_4 , puis le solvant est évaporé pour obtenir une huile jaune (**83,4 g, 0,69 mole, 90%**). ^1H RMN (400 MHz, 298 K, CDCl_3) : δ 2,72 (m, 2H, CH_2), 1,90 (s, 12H, CH_3).

4) (1,2,3,4,-tétraméthylcyclopentadiényl)lithium



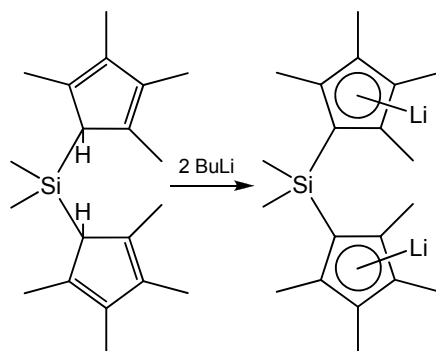
À une solution de 1,2,3,4-tétraméthylcyclopenta-1,3-diène (40,1 g, 0,33 mole) dans hexane (1,3 L) à 0 °C, on ajoute lentement ⁿBuLi (130 mL, 0,36 mole). On agite 72 heures, puis on chauffe à reflux pendant 4 heures. On filtre la suspension, on lave le précipité avec de l'hexane (2 x 100 mL) et on sèche sous vide pour obtenir une poudre blanche (28,0 g, 0,21 mole, 65%).

5) Me₂Si(C₅Me₄H)₂



À une suspension de (2,3,4,5-tétraméthylcyclopenta-2,4-diényl)lithium (9,90 g, 78,0 mmol) dans THF (350 mL), on ajoute du Me₂SiCl₂ (4,2 mL, 37 mmol). On chauffe à reflux pendant 1 semaine. On ajoute de l'eau (5 mL), puis on évapore le solvant. On cristallise avec de l'éthanol chaud (100 mL) pour obtenir un précipité blanc (4,60 g, 15,3 mmol, 42%). ¹H RMN (400 MHz, 298 K, CDCl₃) : δ 3,16 (s, 2H, C₅Me₄H), 1,98 (s, 12H, C₅Me₄H), 1,82 (s, 12H, C₅Me₄H), -0,35 (s, 6H, SiMe₂).

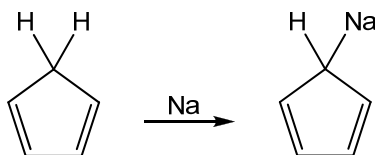
6) $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)_2]\text{Li}_2, 1\text{Li}_2$



À une solution de $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2$ (4,00 g, 13,3 mmol) dans de l'hexane (125 mL), on ajoute ${}^n\text{BuLi}$ (11,0 mL, 30,5 mmol). On chauffe à reflux pour 1 semaine. On filtre, puis on lave avec de l'hexane (2 x 25 mL). On sèche sous vide pour obtenir une poudre blanchâtre (3,60 g, 11,5 mmol, 89%).

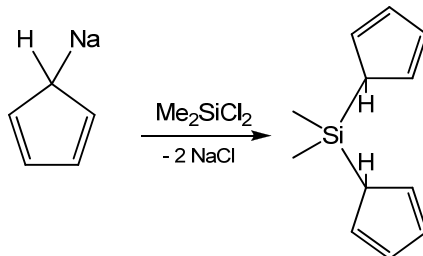
$[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2]\text{Li}_2$ ⁷⁵ (Synthèse en plusieurs étapes)

1) $\text{Na}(\text{C}_5\text{H}_5)$



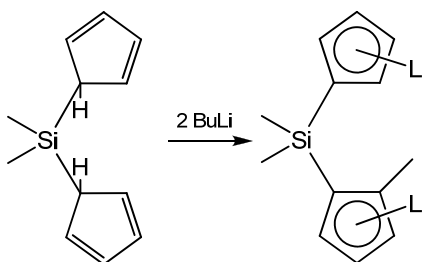
On chauffe à reflux pendant 24 heures une suspension de dicyclopentadiène (500 mL, 3,73 moles) et du sodium (15,4 g, 0,67 mole) en petit morceaux. On ajoute de l'hexane (200 mL), puis on filtre. On lave avec du toluène (3 x 30 mL), puis de l'hexane (1 x 50 mL). On sèche sous vide pour obtenir une poudre beige (105,7 g, 1,20 moles, 92%).

2) $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$



À une suspension de $\text{Na}(\text{C}_5\text{H}_5)$ (9,98 g, 113,4 mmol) dans de l'hexane (100 mL) à 0 °C, on ajoute du Me_2SiCl_2 (5,7 mL, 46,9 mmol), puis on agite pendant 24 heures. On filtre la suspension, puis on évapore le filtrat pour obtenir une suspension jaune. On dissout dans de l'hexane (40 mL), puis on filtre et évapore le filtrat pour obtenir un huile brune. On distille (100 °C, sous pression réduite) pour obtenir une huile brune (**5,48 g, 32,6 mmol, 65%**). ^1H RMN (300 MHz, 298 K, CDCl_3) : Spectre plus difficile à analyser à cause de la présence de tautomères. δ 6,90-6,52 (m, 14H, C_5H_5), 3,60 (m, 2H, C_5H_5), -1,9 (s, 6H, Me_2Si).

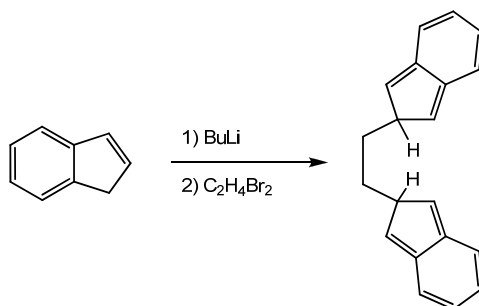
3) $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2]\text{Li}_2$



À une solution de $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ (1,53 g, 8,12 mmol) dans de l'hexane (50 mL) à -78 °C, on ajoute du $^n\text{BuLi}$ (6,9 mL, 17 mmol), puis on chauffe à reflux pendant 24 heures. On filtre, puis on lave avec de l'hexane (2 x 30 mL) et on sèche sous vide pour obtenir une poudre blanche (**1,58 g, 7,89 mmol, 97%**).

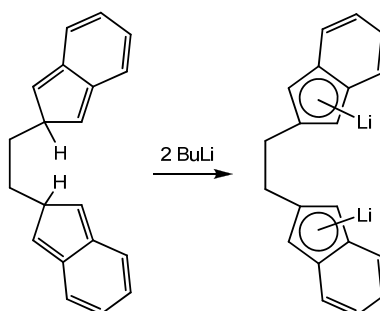
$[\text{C}_2\text{H}_4(\text{C}_9\text{H}_6)_2]\text{Li}_2$ ⁷⁶ (Synthèse deux étapes)

1) $\text{C}_2\text{H}_4(\text{C}_9\text{H}_7)_2$



À une solution d'indène (14 mL, 116 mmol) dans du THF (200 mL) à $-78\text{ }^\circ\text{C}$, on ajoute du ⁿBuLi (42 mL, 121 mmol), puis on agite pour 24 heures. On ajoute cette solution rouge goutte à goutte à une solution de 1,2-dibromoéthane (5,0 mL, 56 mmol) dans du THF (45 mL) à $-78\text{ }^\circ\text{C}$, puis on agite pendant 24 heures. On ajoute du HCl 4% (70 mL) puis on extrait avec de l'éther (4 x 100 mL). On lave la phase organique avec de l'eau (100 mL), puis une solution saturée de NaCl (100 mL). On sèche sur Na_2SO_4 , on concentre, puis on cristallise avec l'éthanol et l'acétone. On filtre et on sèche sous vide pour obtenir une poudre jaune (**12,4 g, 48,2 mmol, 86%**).

2) $[\text{C}_2\text{H}_4(\text{C}_9\text{H}_6)_2]\text{Li}_2$



À une solution de $\text{C}_2\text{H}_4(\text{C}_9\text{H}_7)_2$ (0,46 g, 1,8 mmol) dans un mélange de toluène (15 mL) et d'éther (35 mL) à $-78\text{ }^\circ\text{C}$, on ajoute du ⁿBuLi (1,3 mL, 3,6 mmol), puis on agite

pendant 3 heures. On filtre la suspension sur poreux, puis on sèche sous vide pour obtenir une poudre blanche (**0,4 g, 1,5 mmol, 82%**).

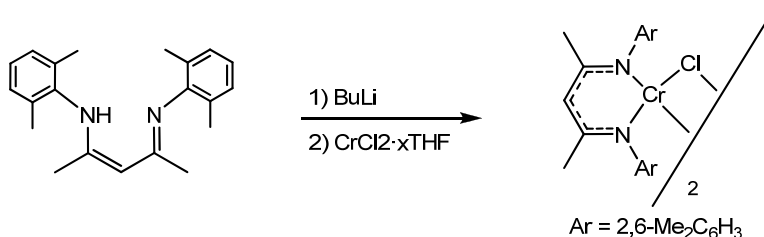
Synthèse des complexes de chrome

CrCl₃·3THF⁷⁷

On ajoute SOCl₂ (250 mL, 3,41 moles) à du CrCl₃·6H₂O (50,15 g, 0,188 mole), puis on chauffe à reflux pour 5 heures. On refroidit à 0 °C, puis on ajoute lentement du THF (150 mL, 1,84 moles). On chauffe à reflux pour 3 heures, on refroidit à la température pièce, filtre et lave le précipité violet avec de l'hexane (200 mL). On conserve le filtrat afin de recristalliser au congélateur, puis on récupère en filtrant la nouvelle portion et on lave avec de l'hexane (200 mL). On combine les précipités, puis on sèche sous vide pour obtenir une poudre violette (**55,62 g, 0,148 mole, 80%**). Anal. Calc. pour C₁₂H₂₄Cl₃O₃Cr : C, 38,47; H, 6,46 Trouvé : C, 37,62; H, 6,27.

CrCl₂·xTHF

On prépare une solution mauve de CrCl₃·3THF (17,00 g, 45,40 mmol) dans THF (100 mL). Par ailleurs, on fait une solution de LiAlH₄ (0,65 g, 17,0 mmol) dans THF (70 mL). On transfère lentement par canule la solution de LiAlH₄ dans la solution de CrCl₃·3THF jusqu'à ce que la solution devienne incolore. On filtre, puis on lave avec THF jusqu'à ce que le filtrat ne soit plus coloré. On sèche le précipité gris sous vide (**8,95 g, 33,5 mmol, 74%**)



À une solution de ^{Me}nacnac (7,00 g, 22,8 mmol) dans THF (50 mL) à -78 °C, on ajoute du ⁿBuLi (8,4 mL, 22,8 mmol). On agite jusqu'au retour à la température de la pièce. On ajoute cette solution à une suspension de CrCl₂·xTHF (6,09 g, 22,8 mmol) dans THF (100 mL). On agite 24 heures, puis on évapore le solvant. On dissout le précipité dans le dichlorométhane (100 mL) et on filtre. On évapore le solvant et on dissout dans un minimum de THF pour cristalliser sous forme de cristaux vert forêt à -30 °C (**6,20g, 6,67 mmol, 58,5%**). ¹H RMN (400 MHz, 298 K, C₆D₆) Pic caractéristique à 118 ppm. Anal. Calc. pour C₅₀H₆₆Cl₂Cr₂N₄O₂ : C, 64,57; H, 6,04 ; N, 7,15. Trouvé : C, 63,16; H, 6,09; N, 6,85. Pour les informations sur la structure, consulter la banque CCDC # 723529.

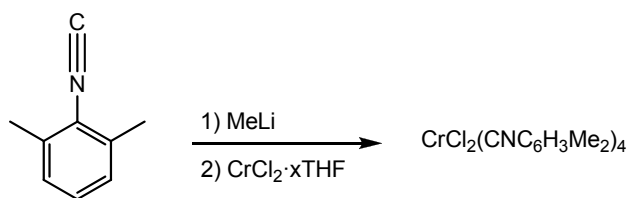
Caractérisation du [(^{Me} nacnac)Cr(THF)(μ-Cl)] ₂	
Formule	C ₅₀ H ₆₆ Cl ₂ Cr ₂ N ₄ O ₂
M _w (g/mol)	929.97
Forme et couleur	Bloc vert foncé
Format du cristal (mm)	0.25 x 0.15 x 0.12
T (K) ; longueur d'onde	150 ; 1.54178
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P2 ₁ /n
Paramètres de maille : a (Å)	12.9618(3)
Paramètres de maille : b (Å)	12.7209(3)
Paramètres de maille : c (Å)	15.1066(4)
Paramètres de maille : α (°)	90.00

Paramètres de maille : β ($^\circ$)	97.6750(10)
Paramètres de maille : γ ($^\circ$)	90.00
V (\AA^3) ; Z ; $d_{\text{calcd.}}$ (g/cm^3)	2468.55(10) ; 2 ; 1.251
θ domaine ($^\circ$) ; état complet	4.22-71.99 ; 0.997
Réflexions collectées ; R_σ	14877 ; 0.0224
Réflexions uniques ; R_{int}	4848 ; 0.0264
μ (mm^{-1}) ; Abs. Corr.	4.936 ; multi-scan
R1(F) ; wR(F ²) [$ I > 2\sigma(I) $]	0.0381 ; 0.1124
R1(F) ; wR(F ²) (toutes les données)	0.0417 ; 0.1149
GoF(F ²)	1.092
Densité électronique résiduelle ($\text{e}/\text{\AA}^3$)	0.519

$[(^{\text{iPr}}\text{nacnac})\text{Cr}(\text{THF})(\mu\text{-Cl})]_2$, $^{\text{iPr}}_2$

Même procédure que pour $[(^{\text{Me}}\text{nacnac})\text{Cr}(\text{THF})(\mu\text{-Cl})]_2$. ^1H RMN (400 MHz, 298 K, C_6D_6) Pic caractéristique à 127 ppm. Anal. Calc. pour $\text{C}_{66}\text{H}_{98}\text{Cl}_2\text{Cr}_2\text{N}_4\text{O}_2$: C, 68,67; H, 8,56 ; N, 4,85. Trouvé : C, 67,56; H, 8,27; N, 5,47

$(\text{CNR})_4\text{CrCl}_2$

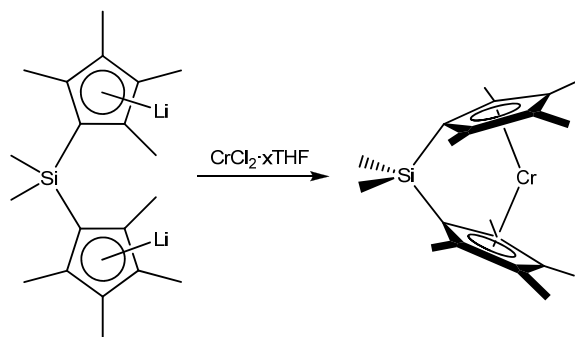


À une solution d'isocyanure de 2,6-xylyle (0,20 g, 1,5 mmol) dans du THF (40 mL) à -78 $^\circ\text{C}$, on ajoute du MeLi (0,35 mL, 0,50 mmol). La solution passe rapidement d'incolore à mauve. On laisse revenir à la température de la pièce, puis on agite 2 heures. À cette solution, on ajoute une suspension de $\text{CrCl}_2 \cdot x\text{THF}$ (0,40 g, 1,5 mmol) dans THF (20 mL). La solution devient brun orangé et on agite pendant 24 heures. On évapore complètement le solvant, puis on extrait avec CH_2Cl_2 (3 x 20 mL) avant de filtrer sur

poreux. On évapore totalement le solvant, puis on dissout dans un minimum de THF avant de cristalliser à -30 °C pour obtenir des cristaux orangés (**0,08 g, 0,12 mmol, 32 %**). Pour les informations sur la structure, consulter la banque CCDC # 723530.

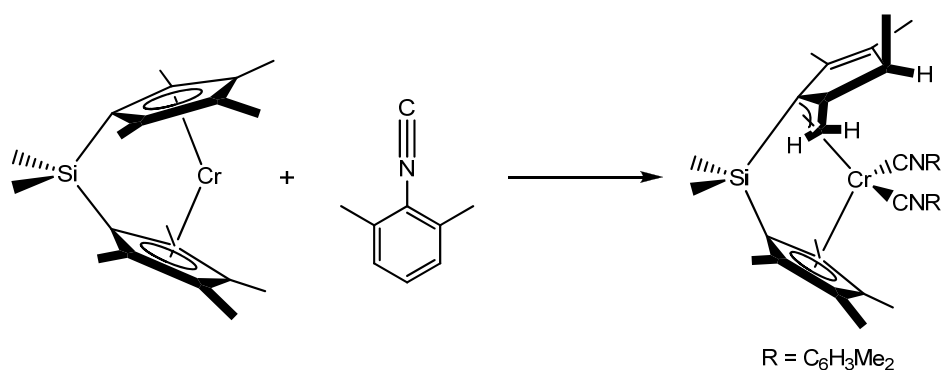
Caractérisation du (CNR)₄CrCl₂	
Formule	C ₃₆ H ₃₆ Cl ₂ CrN ₄
M _w (g/mol)	647.59
Forme et couleur	Bloc orangé
Format du cristal (mm)	0.2 x 0.1 x 0.1
T (K) ; longueur d'onde	173 ; 1.54178
Système cristallin	Tétragonal
Groupe d'espace	P4nc
Paramètres de maille : a (Å)	13.9638(2)
Paramètres de maille : b (Å)	13.9638(2)
Paramètres de maille : c (Å)	8.5830(3)
Paramètres de maille : α (°)	90.00
Paramètres de maille : β (°)	90.00
Paramètres de maille : γ (°)	90.00
V (Å ³) ; Z ; d _{calcd.} (g/cm ³)	1673.58(7) ; 2 ; 1.285
θ domaine (°) ; état complet	4.48-71.72 ; 1.000
Réflexions collectées ; R _G	1641 ; 0.0251
Réflexions uniques ; R _{int}	885 ; 0.0332
μ (mm ⁻¹) ; Abs. Corr.	4.509 ; multi-scan
R1(F) ; wR(F ²) [>2σ(I)]	0.0359 ; 0.0882
R1(F) ; wR(F ²) (toutes les données)	0.0397 ; 0.0916
GoF(F ²)	0.813
Densité électronique résiduelle (é/Å ³)	0.208

$\text{Me}_2\text{Si}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)_2\text{Cr}$, 1Cr



À une solution de $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2]\text{Li}_2$ (0,20 g, 0,64 mmol) dans THF (20 mL) à 0 °C, on ajoute goutte à goutte (à l'aide d'une ampoule à addition montée sur Schlenk) sur 30 minutes une suspension de $\text{CrCl}_2 \cdot x\text{THF}$ (0,17 g, 0,64 mmol) dans THF (70 mL), puis on laisse agiter pendant 24 heures. On évapore complètement le solvant de la solution rouge, puis on extrait avec de l'hexane (50 mL). On filtre sur poreux et on lave avec hexane (2 x 10 mL). On évapore, puis on dissout dans un minimum de THF avant de cristalliser à -30 °C pour obtenir des cristaux rouge (**0,16 g, 0,46 mmol, 68 %**).

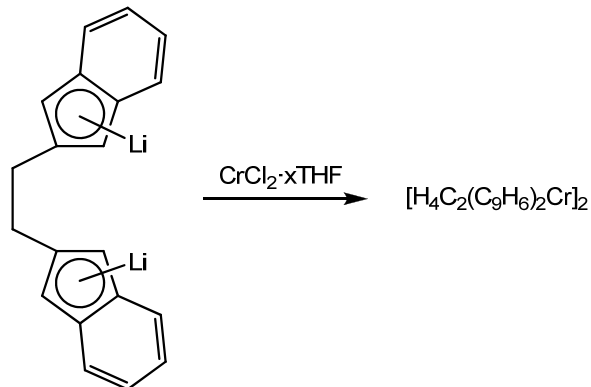
$\text{Me}_2\text{Si}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)(\eta^3\text{-C}_5\text{Me}_4)\text{Cr}(\text{CNC}_6\text{H}_3\text{Me}_2)_2$



À une solution de $\text{Me}_2\text{Si}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)_2\text{Cr}$ (0.1 g, 0.28 mmol) dans THF (25 mL), on ajoute une solution d'isocyanure de 2,6-xylyle (75 mg, 0.57 mmol) dans THF (15 mL), puis on laisse agiter pendant 48 heures, afin d'assurer la conversion complète en di-

isocyanure. On réduit le volume de la solution avant de cristalliser à -30 °C pour obtenir des cristaux orange foncé (**74 mg, 0,12 mmol, 71 %**). ^1H RMN (400 MHz, 298 K, C_6D_6) : δ 6,72-6,85 (m, 6H), 2,75 (s, 3H), 2,32 (s, 6H), 2,08 (s, 6H), 2,02 (s, 6H), 1,87 (s, 3H), 1,58 (s, 3H), 1,33 (d, 3H), 1,32 (s, 3H), 0,72 (s, 3H), 0,02 (s, 3H). Pour les informations sur la structure, consulter la banque CCDC # 723531.

Caractérisation du $\text{Me}_2\text{Si}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)(\eta^3\text{-C}_5\text{Me}_4)\text{Cr}(\text{CNC}_6\text{H}_3\text{Me}_2)_2$	
Formule	$\text{C}_{38}\text{H}_{48}\text{CrN}_2\text{Si}$
M_w (g/mol)	612.87
Forme et couleur	Bloc orangé foncé
Format du cristal (mm)	0.08 x 0.06 x 0.06
T (K) ; longueur d'onde	150 ; 1.54178
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	P-1
Paramètres de maille : a (Å)	8.8863(7)
Paramètres de maille : b (Å)	12.4106(9)
Paramètres de maille : c (Å)	15.4473(12)
Paramètres de maille : α (°)	89.555(4)
Paramètres de maille : β (°)	89.255(4)
Paramètres de maille : γ (°)	79.292(4)
V (Å ³) ; Z ; $d_{\text{calcd.}}$ (g/cm ³)	1673.8(2) ; 2 ; 1.216
θ domaine (°) ; état complet	2.86-71.40 ; 0.951
Réflexions collectées ; R_σ	20260 ; 0.0951
Réflexions uniques ; R_{int}	6184 ; 0.041
μ (mm ⁻¹) ; Abs. Corr.	3.353 ; multi-scan
R1(F) ; wR(F ²) [$I > 2\sigma(I)$]	0.0654 ; 0.1603
R1(F) ; wR(F ²) (toutes les données)	0.1108 ; 0.1850
GoF(F ²)	1.042
Densité électronique résiduelle (é/Å ³)	0.670



À une solution de $[\text{C}_2\text{H}_4(\text{C}_9\text{H}_6)_2]\text{Li}_2$ (0,40 g, 1,48 mmol) dans THF (70 mL) à 0 °C, on ajoute goutte à goutte (à l'aide d'une ampoule à addition montée sur Schlenk) sur 2 heures une suspension de $\text{CrCl}_2 \cdot x\text{THF}$ (0,39 g, 1,48 mmol) dans THF (125 mL), puis on laisse agiter pendant 24 heures. On évapore complètement le solvant de la solution orangée, puis on extrait avec du toluène (2 x 50 mL). On filtre sur poreux pour obtenir une solution brun orangé. On réduit le volume à environ 10 mL et on cristallise à -30 °C. On a obtenue quelques cristaux pour faire l'analyse de diffraction des rayons X, mais aucun rendement n'a pu être déterminé. Pour les informations sur la structure, consulter la banque CCDC # 723532.

Caractérisation du $[\text{H}_4\text{C}_2(\text{C}_9\text{H}_6)_2\text{Cr}]_2$	
Formule	$\text{C}_{40}\text{H}_{32}\text{Cr}_2$
M_w (g/mol)	616.66
Forme et couleur	Bloc orangé
Format du cristal (mm)	0.12 x 0.09 x 0.06
T (K) ; longueur d'onde	150 ; 1.54178
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$C2/c$
Paramètres de maille : a (Å)	39.9472(8)
Paramètres de maille : b (Å)	9.9804(2)

Paramètres de maille : c (Å)	15.0248(3)
Paramètres de maille : α (°)	90.00
Paramètres de maille : β (°)	110.4370(10)
Paramètres de maille : γ (°)	90.00
V (Å ³) ; Z ; d _{calcd.} (g/cm ³)	5613.18(19) ; 8 ; 1.459
θ domaine (°) ; état complet	5.32-67.79 ; 0.986
Réflexions collectées ; R _{σ}	44756 ; 0.0153
Réflexions uniques ; R _{int}	5011 ; 0.036
μ (mm ⁻¹) ; Abs. Corr.	6.587 ; multi-scan
R1(F) ; wR(F ²) [$ I > 2\sigma(I)$]	0.0319 ; 0.0912
R1(F) ; wR(F ²) (toutes les données)	0.0327 ; 0.0918
GoF(F ²)	1.039
Densité électronique résiduelle (é/Å ³)	0.418

Références

1. Kealy, T. J.; Pauson, P.L. *Nature* **1951**, 168, 1039.
2. Wilkinson, G.; Pauson, P. L.; Cotton, F. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 76, 1970.
3. Cotton, F. A.; Whipple, R.O.; Wilkinson, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 76, 3586.
4. Wilkinson, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 6146.
5. Togni, A.; Hayashi, T. *Ferrocenes: Homogeneous Catalysis, Organic Synthesis, Materials Science*, VCH, Weinheim, **1995**.
6. Wilkinson, G.; Birmingham, J. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 4281.
7. Willoughby, C. A.; Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 7562.
8. Viso, A.; Lee, N. E.; Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 9373.
9. RajanBau, T. V.; Nugent, W. A.; Beattie, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 6408.
10. Hollis, T. K.; Robinson, N. P.; Bosnich, B. *Organometallics*, **1992**, 11, 2747.
11. Jaquith, J. B.; Guan, J.; Collins, S.; Wang, S. *Organometallics*, **1995**, 14, 1079.
12. Kiplinger, J. L.; Richmond, T. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 1805.
13. Köhler, F. H.; Prössdorf, W. *Z. Naturforsch. Teil B*, **1977**, 32, 1026.
14. Elson, I. H.; Kochi, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 1262.
15. Troyanov, S. I.; Antropiusova, H.; Mach, K. *J. Organomet. Chem.*, **1992**, 427, 49.
16. Bercaw, J. E.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, 5087.
17. Hitchcock, P. B.; Kerton, F. M.; Lawless, G. A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 10264.
18. Fischer, E. O.; Jira, R. *Z. Naturforschung*, **1953**, 8b, 217.
19. Chetwynd-Talbot, J.; Grebenik, P.; Perutz, R. N. *Inorg. Chem.*, **1982**, 21, 3647.
20. Lauher, J. W.; Hoffmann, R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, 98, 1729.

21. Piers, W. E.; Shapiro, P. J; Brunel, E. E.; Bercaw, J. E. *Synlett*, **1990**, 2,74.
22. Armstrong, D. R.; Wright, D.S. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 927.
23. Harvey, S.; Raston, C.L.; Srivastava, G. *J. Organomet. Chem.*, **1987**, 328, C1-C6.
24. Duer, M. J.; Wright, D.S. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 1141.
25. Smith, J. A.; Seyerl, J. V.; Huttner, G.; Brintzinger, H. H. *J. Organomet. Chem.*, **1979**, 173, 175.
26. Fischer, A. B.; Kinney, J. B.; Staley, R. H.; Wrighton, M. S. *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, 101, 6501.
27. Nelson, J. M.; Rengel, H.; Manners, I. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 7035.
28. Manners, I. *Polyhedron*, **1996**, 15, 4311.
29. Tanabe, M.; Manners, I. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 11434.
30. Buchowicz, W.; Jerzykiewicz, L. B.; Krasinska, A.; Losi, S.; Pietrzykowski, A.; Zanello, P. *Organometallics*, **2006**, 25, 5076.
31. Nelson, J. M.; Lough, A. J.; Manners, I. *Angew. Chem., int. Ed.*, **1994**, 33, 989.
32. Fox, S.; Dunne, J. P.; Tacke, M.; Schmitz, D.; Dronskowski, R. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 3039.
33. Kaminsky, W.; Külper, K.; Brintzinger, H. H.; Wild, F. R. W. P. *Angew. Chem., int. Ed.*, **1985**, 24, 507.
34. Resconi, L.; Cavallo, L.; Fait, A.; Piemontesi, F. *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 1253.
35. Ewen, J. A. *J. Mol. Catal. A: Chemistry*, **1998**, 128, 103.
36. Kaminsky, W. *Angew. Makromol. Chem.*, **1986**, 145/146, 149.
37. Ewen, J. A.; Jones, R. L.; Razavi, A.; Ferrara, J. D. *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 6255.

38. Chirik, P. J.; Zubris, D. L.; Ackerman, L. J.; Henling, L. M.; Day, M. W.; Bercaw, J. E. *Organometallics*, **2003**, 22, 172.
39. Ackerman, L. J.; Green, M. L. H.; Green, J. C.; Bercaw, J. E. *Organometallics*, **2003**, 22, 188.
40. Wong, K. L. T.; Brintzinger, H. H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 5143.
41. Brintzinger, H. H.; Lohr, L. L.; Wong, K. L. T. *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 5146.
42. Huttner, L.; Brintzinger, H. H.; Bell, L. G. *J. Organomet. Chem.*, **1978**, 145, 329.
43. Green, J. C.; Jardine, C. N. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 3767.
44. Schwemlein, H.; Zsolnai, L.; Huttner, G.; Brintzinger, H. H. *J. Organomet. Chem.*, **1983**, 256, 285.
45. Schwemlein, H.; Brintzinger, H. H. *J. Organomet. Chem.*, **1983**, 254, 69.
46. Van Raaji, E. U.; Brintzinger, H. H. *J. Organomet. Chem.*, **1988**, 356, 315.
47. Van Raaji, E. U.; Brintzinger, H. H.; Zsolnai, L.; Huttner, G. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1989**, 577, 217.
48. Schaper, F.; Rentzsch, M.; Prosenc, M-H.; Rief, U., Schmidt, K; Brintzinger, H. H. *J. Organomet. Chem.*, **1997**, 534, 67.
49. Schaper, F.; Wrobel, O.; Schwörer, R.; Brintzinger, H. H. *Organometallics*, **2004**, 23, 3552.
50. Foo, D. M. J.; Shapiro, P. J. *Organometallics*, **1995**, 14, 4957.
51. Paolucci, G.; Ossolo, F.; Bettinelle, M.; Sessoli, R.; Benetollo, F.; Bamberi, G. *Organometallics*, **1994**, 13, 1746.
52. Sinnema, P.-J.; Shapiro, P. J.; Foo, D. M. J.; Twamley, B. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 10996.

53. Murakami, M.; Ito, H.; Ito, Y. *Chemistry Letters*, **1996**, 25, 7.
54. Gibson, V. C.; Newton, C.; Redshaw, C.; Solan, G. A.; White, A. J. P.; Williams, D. *J. Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 1895.
55. MacAdams, L. A.; Kim, W. K.; Liable-Sands, L. M.; Guzei, I. A.; Rheingold, A. L.; Theopold, K. H. *Organometallics*, **2002**, 21, 952.
56. Doherty, J. C.; Ballem, K. H. D.; Patrick, B. O.; Smith, K. M. *Organometallics*, **2004**, 23, 1487.
57. Kohl, F.; Jutzi, P. *J. Organomet. Chem.*, **1983**, 243, 119.
58. Budzelaar, P. H. M.; Moonen, N. N. P.; de Gelder, R.; Smits, J. M. M.; Gal, A. W. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, 753.
59. Braga, D.; Koetzle, T. F. *Acta Cryst.*, **1988**, B44, 151.
60. Danopoulos, A. A.; Wilkinson, G.; Sweet, T. K. N.; Hursthouse, M. B. *Polyhedron*, **1997**, 16, 2631.
61. Champouret, Y.; Baisch, U.; Poli, R.; Tang, L.; Conway, J. L.; Smith, K. M. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2008**, 47, 6069.
62. Smith, K. M. *Communication privée*, **2007**.
63. Lauher, J. W.; Hoffmann, R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, 98, 1729.
64. Wojdyr, M, *fityk 0.8.6 – A curve fitting and data analysis program*, **2008**, disponible sur <http://www.unipress.waw.pl/fityk>.
65. Gordon, K. R.; Warren, K. D. *Inorganic chemistry*, **1978**, 17, 987.
66. Desai, V. P.; König, E. *J. Chem. Phys.* **1983**, 78, 6299.
67. Sitzmann, H.; Schär, M. *Z.anorg. allg. Chem.* **1997**, 623, 1850.
68. Meredith, M. B. et al. *Organometallics*, **2006**, 25, 4945.

69. Shapiro, P. J. *Coordination Chemistry Reviews*, **2002**, 231, 67.
70. Heinemann, O.; Jolly, P.W.; Krüger, C.; Verhovnik, G. P. J. *Organometallics*, **1996**, 15, 5462.
71. Cotton, F. A.; Murillo, C. A.; Walton, R. A. *Multiple bonds between metal atoms*, 3rd ed., Springer, **2005**.
72. Parks, J. E.; Holm, R. H. *Inorg. Chem.*, **1998**, 7, 1408.
73. Feldman, J.; McLain, S. J.; Parthasarathy, A.; Marshall, W. J.; Calabrese, J.C.; Arthur, S. D. *Organometallics*, **1997**, 16, 1514.
74. Stender, M.; Wright, R. J.; Eichler, B. E.; Prust, J.; Olmstead, M. M.; Roesky, H. W.; Power, P. P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 3465.
75. Reddy, K. P.; Petersen, J. L. *Organometallics*, **1989**, 8, 2107.
76. Khvostov, A. V. et al. *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 584, 164.
77. Shamir, J. *Inorganica Chimica Acta*, **1989**, 156, 163.
78. Weller, M. T. In *Inorganic materials chemistry*; Oxford University Press, New York, **1994**, chap. 2.
79. <http://www.icdd.com/>; Site internet officiel du Centre international pour les données de diffraction, visité le 15 janvier 2009.

Annexe

Diffraction des rayons X sur poudres

L'idée d'appliquer la diffraction des rayons X sur poudre à l'analyse des composés sensibles résulte des problèmes fréquents de cristallisation. En effet, malgré les efforts fournis pour obtenir des cristaux de qualité suffisante pour effectuer une analyse par diffraction des rayons X, le résultat a très souvent été négatif et une poudre se formait au lieu de cristaux. La diffraction des rayons X sur poudre est une technique de caractérisation connue depuis le début des années 1930 et a été majoritairement développée pour l'industrie minière.⁷⁸ Cette technique ne permet pas d'identifier directement un composé inconnu, à moins de procéder par comparaison avec un composé connu, mais elle peut fournir une certaine information qu'en à la composition d'un mélange. Afin d'illustrer l'application de la diffraction des rayons X sur poudres, la figure A-1 représente un exemple simple, tiré du livre de Weller,⁷⁸ celui d'une réaction entre MgO et Al₂O₃.

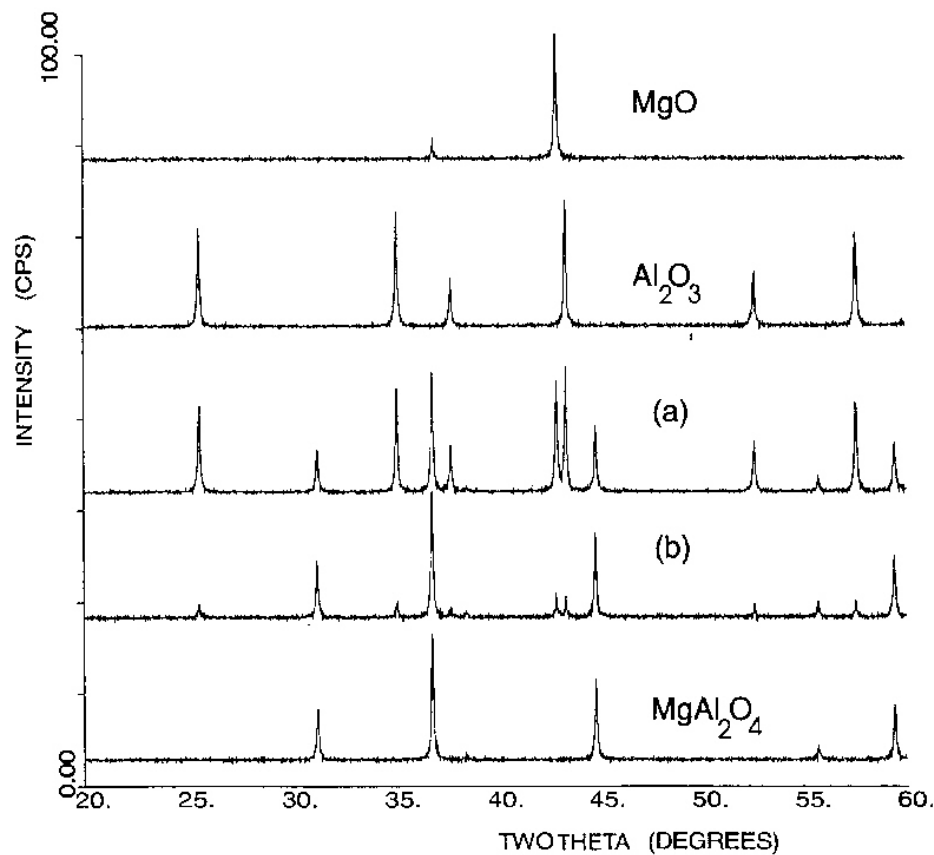


Figure A-1 : Exemple de diffraction des rayons X sur poudre : réaction entre MgO et Al₂O₃.

Comme on peut le remarquer, en enregistrant le spectre de diffraction sur poudre des réactifs de départ, MgO et Al₂O₃ dans l'exemple, on peut suivre la réaction (figure A-1 (a) et (b)) et vérifier que la réaction s'est bien produite, en se basant l'absence des produits de départ dans le spectre final. Cette méthode demande une charge de travail supplémentaire puisque pour être vraiment efficace, il faut avoir les spectres de tous les réactifs utilisés et l'interprétation des spectres peut devenir rapidement compliquée lorsque les réactifs et les produits sont plus complexes que ceux de l'exemple ci-haut. Heureusement, cette technique analytique a pris beaucoup d'ampleur depuis le début des

années 2000, comme illustré à la figure A-2,⁷⁹ de sorte que de plus en plus de spectres de diffraction des rayons X de poudre des composés organiques et inorganiques sont disponibles dans des banques de données, comme la PDF (Powder Diffraction Files) créée par l'ICDD (International Centre for Diffraction Data), ce qui peut faciliter l'interprétation si les réactifs utilisés se trouvent dans cette banque.

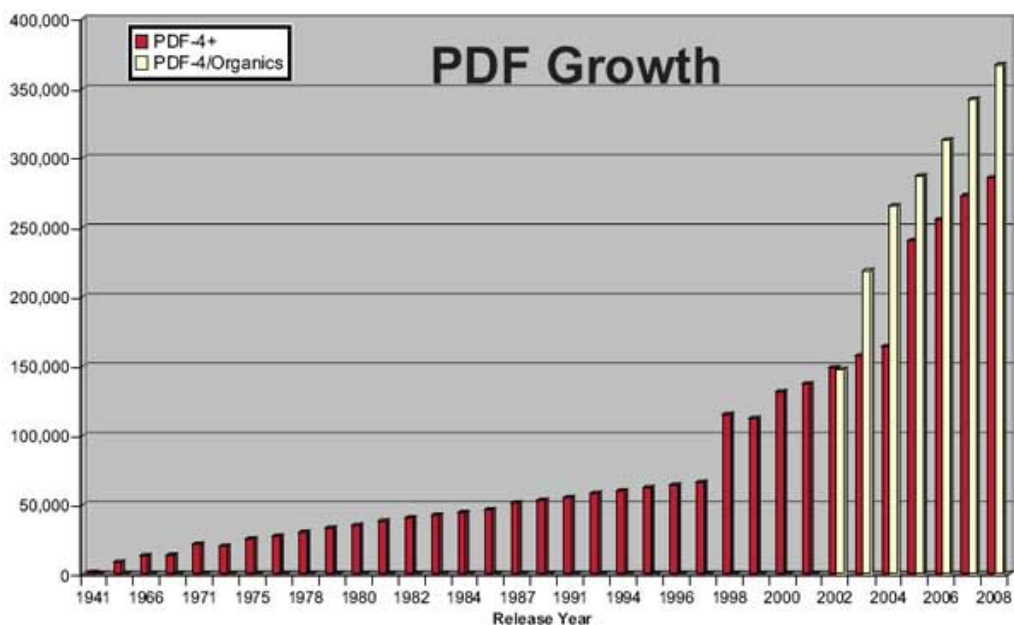


Figure A-2 : Évolution de la banque de spectres de diffraction des rayons X sur poudre.

La majeure partie du développement de cette technique dans le cadre des travaux de ce mémoire a été axée sur le côté pratique, car une fois de plus, la sensibilité des composés en a compliqué l'application. En effet, l'enregistrement ne pouvant se faire à l'air libre, l'échantillon devait être protégé de l'atmosphère ambiante sans trop diminuer la résolution du spectre. Pour ce faire, trois systèmes ont été élaborés et essayés. Il est important de noter que toutes les manipulations doivent être faites dans la boîte à gants et compte tenu que certaines manipulations demandent de la dextérité, la patience est

fortement conseillée. Le premier système a consisté en une lamelle de microscope, dont le centre comprenait une partie convexe pour former un genre de petit récipient pour contenir la poudre, le tout scellé par une autre petite lamelle de verre collée avec de la colle époxy. Le résultat avec ce système a été négatif puisque la lamelle de verre absorbait complètement les rayons. Le deuxième système essayé était très semblable au premier, la seule différence consistait à remplacer la lamelle de verre par un matériau laissant passer les rayons tout en conservant l'atmosphère inerte. Le matériau retenu a été le Mylar, un polymère de polyéthylène téréphtalate. Les résultats obtenus ont été satisfaisants, leur défaut principal étant la présence d'une grosse bande large située entre 25 et 30 degrés due à l'absorption du Mylar. Afin de remédier à ce désavantage, un troisième système a été expérimenté, soit l'utilisation d'un capillaire en verre très mince dont l'extrémité ouverte était scellée avec de la colle époxy. Cette méthode comportait deux désavantages majeurs, soit les difficultés techniques liées à l'insertion de la poudre dans le capillaire et la perte de résolution par rapport à la méthode avec le Mylar, tel qu'illustré à la figure A-3. La figure A-3 compare les spectres obtenus par la technique du Mylar et par la technique du capillaire pour l'*ansa*-chromocène 1Cr. Tous les tests de développement de la technique ont été effectués à l'aide de ce composé, car il était pur et sa structure est connue. Il est important de mentionner que lorsqu'une structure cristallographique par diffraction des rayons X est obtenue pour un composé, le spectre de diffraction des rayons X sur poudre peut être calculé à l'aide d'un logiciel comme Platon, ce qui explique pourquoi les tests ont été faits à l'aide de l'*ansa*-chromocène connu. De plus, ce composé étant très sensible, il nous permettait de vérifier l'étanchéité du système.

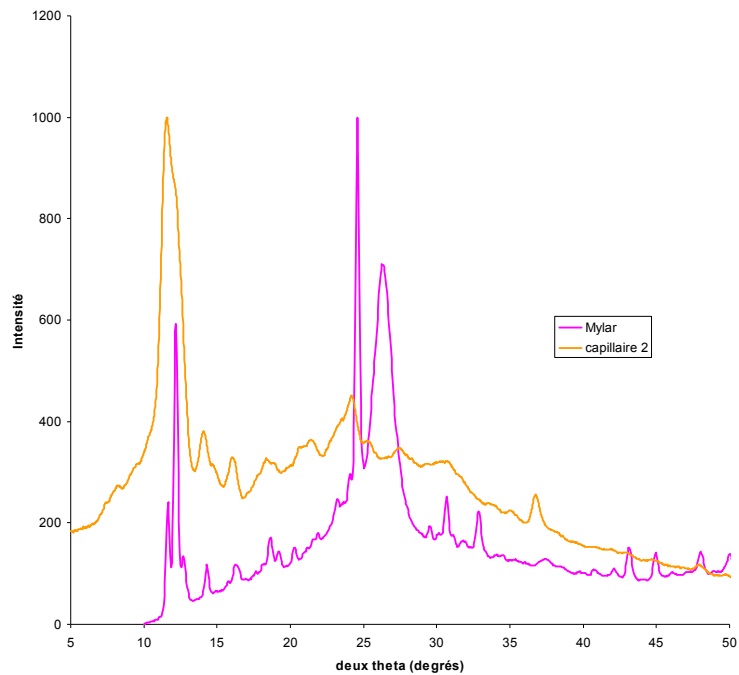


Figure A-3 : Comparaison entre la technique du Mylar et celle du capillaire.

Comme on peut le remarquer à la figure A-3, le spectre avec le Mylar est relativement mieux défini que celui utilisant un capillaire. On peut également observer la large bande d'absorption causée par le Mylar. Malgré le fait que la résolution soit meilleure avec le Mylar qu'avec le capillaire, elle demeure médiocre, ce qui est une des faiblesses de cette méthode d'analyse. Cependant, cette faiblesse n'empêche pas l'identification puisque chaque composé possède un spectre de diffraction sur poudre unique. Le logiciel Platon permet de modifier la résolution des spectres, ce qui est très pratique pour comparer un spectre théorique avec un spectre expérimental. La figure A-4 illustre l'utilisation de Platon pour changer la résolution et créer des spectres théoriques à haute résolution (a), à résolution moyenne (b) ou à résolution faible (c), dans le cas de 1Cr .

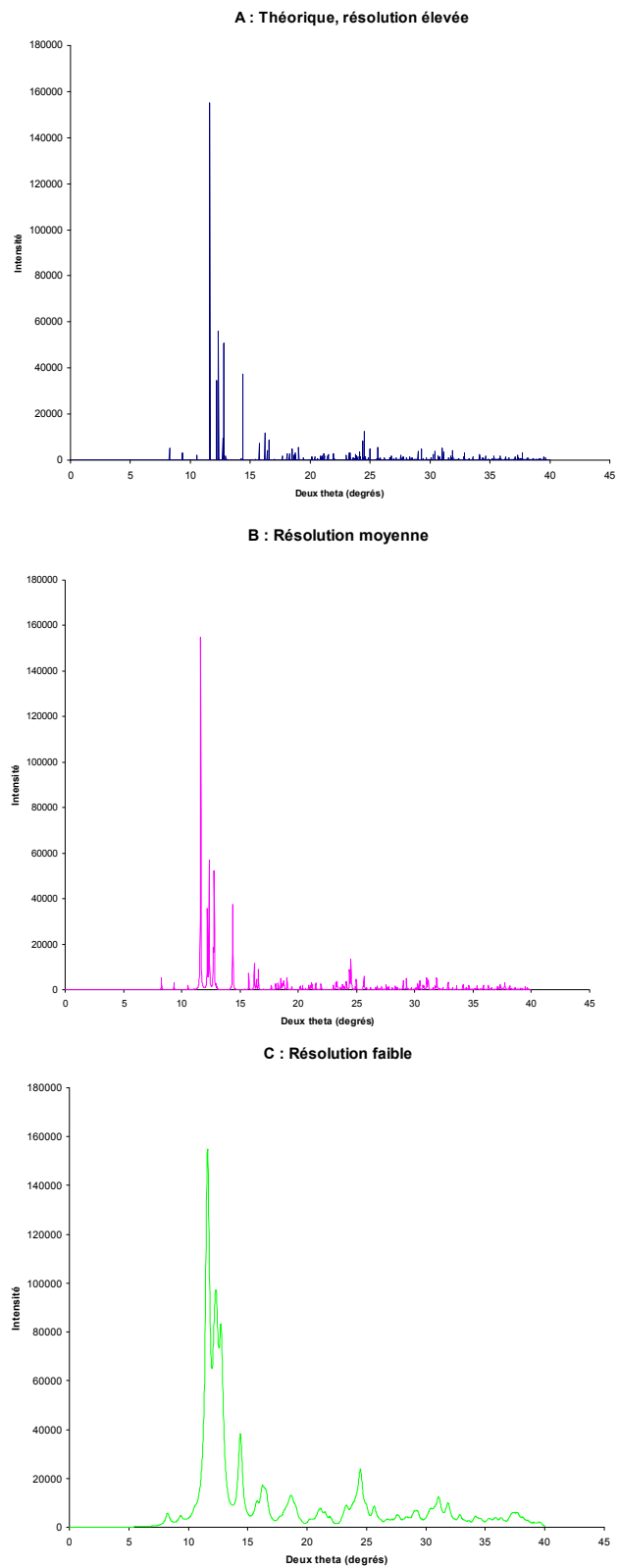


Figure A-4 : Spectres de différentes résolutions pour le $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)_2\text{Cr}$, calculé à l'aide de Platon.

Ainsi, en comparant le spectre théorique à faible résolution calculé par Platon avec le spectre de diffraction des rayons X sur poudre obtenu lors de l'expérience avec le Mylar, on se rend compte que la technique fonctionne bien, comme illustré à la figure A-5.

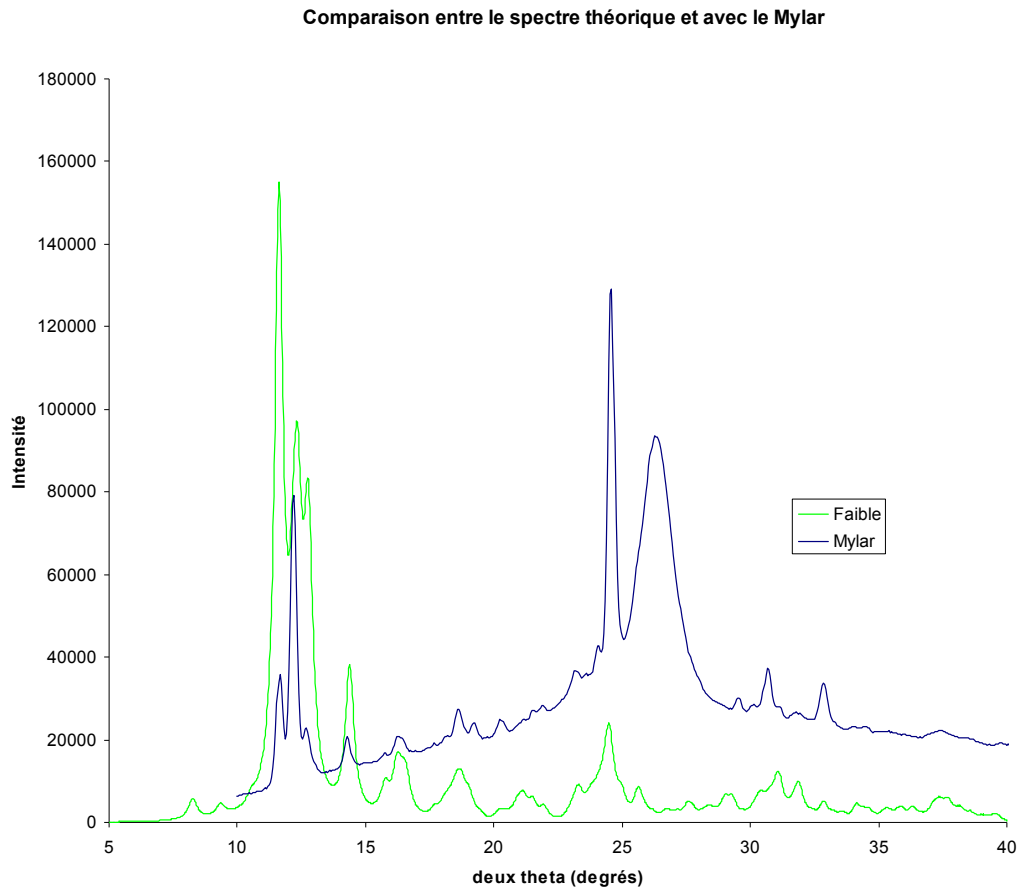


Figure A-5 : Comparaison entre le spectre théorique à faible résolution (faible dans la légende) et celui obtenu avec l'expérience du Mylar.

Il est important de mentionner que l'intensité des pics peut varier d'un échantillon à l'autre et ne doit pas être considérée trop rigoureusement lors de l'interprétation d'un spectre de diffraction sur poudre, c'est la position des pics qu'il est surtout important de comparer. Cela s'explique bien à l'aide de l'illustration A-6 où on peut remarquer que

l'homogénéité de l'échantillon est très importante pour avoir un spectre reproductible. Une poudre uniforme (figure A-6 (A)) devrait donner des intensités similaires d'un spectre à l'autre tandis qu'un échantillon moins uniforme (figure A-6 (B)) présente de grandes variations d'intensité selon la région où l'enregistrement du diagramme est effectué sur l'échantillon. Il existe un moyen simple de diminuer l'effet de l'hétérogénéité, en faisant bouger le rayon lors de la prise de donnée, mais même dans le cas d'un échantillon très homogène, les intensités risquent de varier un peu d'un spectre à l'autre. Il est donc important de bien broyer sa poudre avant de faire un enregistrement afin de la rendre la plus homogène possible.

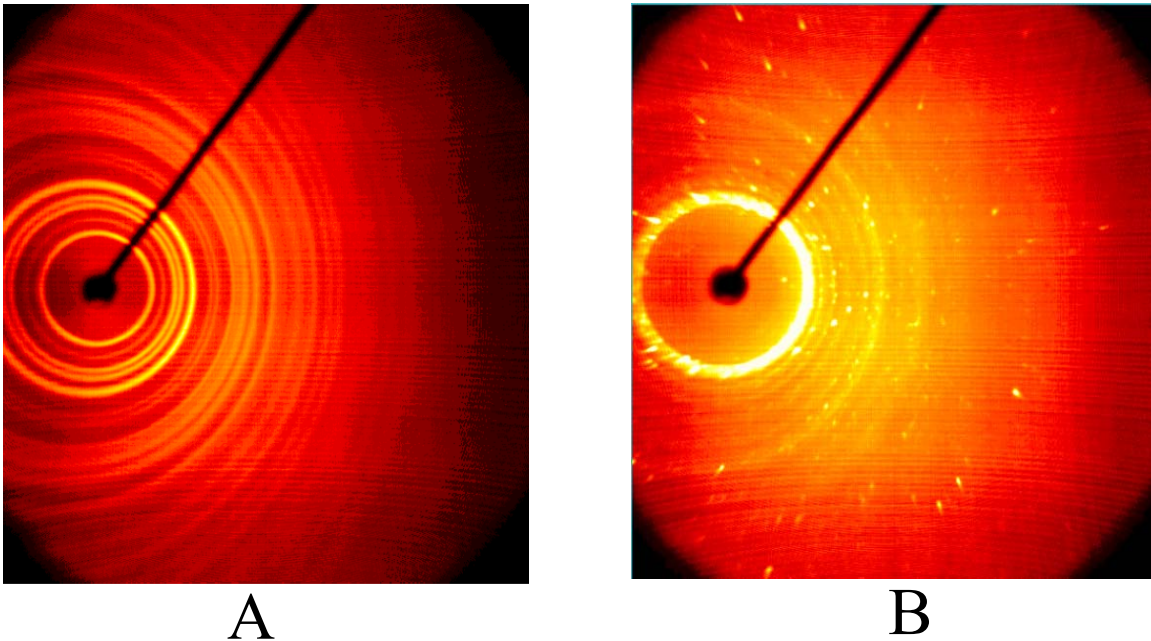


Figure A-6 : Représentation des réflexions d'un échantillon homogène, en A, et d'un échantillon hétérogène, en B.

La diffraction des rayons X sur poudre peut donc offrir une solution alternative pour obtenir de l'information sur les réactions impliquant des composés sensibles et paramagnétiques. Malheureusement, cette méthode n'a pu être utilisée pour les travaux de ce mémoire, car elle a été élaborée à la fin du projet de maîtrise et les problèmes purement techniques ont pris tout le temps disponible. Cependant, on a jugé nécessaire de faire mention des efforts effectués dans l'élaboration de cette technique afin d'offrir une base d'information à quiconque voudrait l'utiliser dans le cadre de ses travaux de recherche.