

SYNTHESES ET REACTIONS DE QUELQUES COMPLEXES HYDRURES
ET HYDRURO-OLEFINIQUES DE L'IRIDIUM

par

Michel Drouin



Thèse présentée à la Faculté des Etudes Avancées
et de la Recherche en vue de l'obtention du
grade de Docteur en Philosophie (Chimie)

Département de Chimie
Université McGill
Montréal, Québec
Canada

Juin 1983

RESUME

PhD

Michel Drouin

Chimie

SYNTHESES ET REACTIONS DE QUELQUES COMPLEXES HYDRURES ET HYDRURO-OLEFINIQUES DE L'IRIDIUM

Le principal objectif de ces travaux était de générer l'espèce $\text{IrH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ à basse température dans le but de vérifier si l'addition oxydante de dihydrogène à cet intermédiaire était possible. La stratégie adoptée consistait dans la synthèse des complexes $\text{IrH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{ol})$ où ol = alcène asymétrique et labile; cette approche s'est avérée une réussite avec ol = styrène et il a été démontré que l'addition concertée de H_2 à $\text{IrH}(\text{CO})\text{P}_2$ conduisait exclusivement aux produits cis. Ces composés hydruro-oléfiniques où ol = $\text{CH}_2=\text{CHX}$, X = CN, COOCH_3 , C_6H_5 , Cl, et $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Cl})\text{CN}$, lesquels existent sous la forme de deux rotamères en équilibre, ont été caractérisés par IR et RMN. La facilité de dissociation de ol dépend de l'électronégativité du substituant oléfinique. De plus, ces complexes peuvent aussi réagir par insertion de l'alcène dans le lien métal-hydrogène; sous atmosphère inerte, l'hydrogénation se poursuit tandis que sous oxygène les produits $\text{IrR}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{O}_2)$, R = H et $\text{CH}(\text{X})\text{CH}_3$, X = CN, COOCH_3 , sont formés. Quant aux espèces avec des oléfines halogénés, l'halogène se retrouve immanquablement sur le métal.

Enfin, les nouveaux complexes $\text{IrH}_3(\text{CO})\text{L}_2$, $\text{IrH}(\text{CO})\text{L}_3$ et $\text{IrH}(\text{CO})\text{L}_2(\eta^2\text{-CH}_2=\text{CHCN})$, $\text{L} = \text{PMePh}_2$ et $\text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3$, $\text{X} = \text{Cl}$, CH_3 et CH_3O ont été préparés, caractérisés et leur réactivité a été abordée.

ABSTRACT

PhD

Michel Drouin

Chemistry

SYNTHESES AND REACTIONS OF SOME IRIDIUM HYDRIDE

AND HYDRIDO-OLEFINIC COMPLEXES

The main objective of this work was the generation of the species $\text{IrH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ at low temperature in order to check whether trans oxidative addition of dihydrogen to this intermediate may occur. The strategy adopted was the synthesis of a series of complexes $\text{IrH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{ol})$, where ol is an asymmetrical and labile alkene. In the case where ol = styrene, the complex exhibited optimum properties and it has been shown that concerted addition of H_2 to $\text{IrH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ gave only the cis products. These hydrido-olefinic compounds, with $\text{ol} = \text{CH}_2=\text{CHX}$, $\text{X} = \text{CN}$, COOCH_3 , C_6H_5 , Cl and $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Cl})\text{CN}$, were characterized by IR and NMR; the ^1H -NMR spectra were particularly interesting and indicated the presence of two rotamers in equilibrium for each species. The ease of ol dissociation depends on the electronegativity of the alkene substituent. Furthermore, they may also react by insertion of olefin into the metal-hydrogen bond; under inert atmosphere, alkene hydrogenation proceeds to completion whereas under oxygen, the products $\text{IrR}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{O}_2)$, $\text{R} = \text{H}$, $\text{CH}(\text{X})\text{CH}_3$, $\text{X} = \text{CN}$, COOCH_3 , are formed. The compounds with halogenated olefins give rise

ultimately to species with the halogen bound to the metal.

Finally, the new complexes $\text{IrH}_3(\text{CO})\text{L}_2$, $\text{IrH}(\text{CO})\text{L}_3$ and $\text{IrH}(\text{CO})\text{L}_2(\eta^2\text{-CH}_2=\text{CHCN})$, $\text{L} = \text{PMePh}_2$ and $\text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3$, $\text{X} = \text{Cl}$, CH_3 et CH_3O have been prepared, characterized and their reactivity briefly examined.

à Manon et Jean-François

*On met beaucoup de temps
On fait beaucoup de pas
On dit beaucoup de mots
On fait beaucoup de choix
Pour revenir apprendre
Qu'on s'en allait chez soi...*

Gilles Vigneault

REMERCIEMENTS

J'aimerais remercier d'abord mon directeur de recherches, le Dr John F. Harrod, pour les conseils éclairés et les encouragements continuels prodigués tout au long de ce travail; par dessus tout, l'intérêt soutenu ainsi que la latitude accordée au cours de ce projet de recherches ont été grandement appréciés. Je tiens aussi à souligner les nombreuses consultations auprès des Docteurs Alan Shaver, D.F.R. Gilson, et F. Sauriol, qui m'ont maintes fois permis de résoudre les problèmes rencontrés.

J'adresse des remerciements tout particuliers à mes collègues de laboratoire, Gabriela Marmolejo, Anna Tucka, Jim McCall, Susan Quinn, Rabin Lai, Bill Yorke et notamment Emilien Pelletier pour sa persévérance exemplaire.

Un merci tout spécial va à Denise Lemieux-Drouin pour sa diligence à la correction française du manuscrit et à Renée Charron pour sa dactylographie.

Je tiens à remercier le Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada, le Fonds F.C.A.C. pour l'aide et le soutien à la recherche ainsi que l'Université McGill pour leur assistance financière.

J'exprime enfin ma plus sincère gratitude à Manon, mon épouse, dont le support, la patience, la compréhension et

surtout l'amour m'ont été indispensables au cours de toutes ces années d'étude.

TABLE DES MATIERES

	<u>Page</u>
<u>CHAPITRE I - INTRODUCTION</u>	1
A. INTRODUCTION GENERALE	1
B. ORIGINE DU PROBLEME	2
1. Réaction de $\text{Ir(D/H)(CO)[P(C}_6\text{H}_5)_3]_3$ avec H_2/D_2	4
2. Addition oxydante <u>trans</u> ou échange H/D?	8
3. Production de IrH(CO)P_2 à basse température	9
4. Analogues de IrH(CO)P_2 avec d'autres phosphines	10
C. IMPORTANCE DES COMPLEXES HYDRURO-OLEFINIQUES	11
1. Lien métal-hydrogène et métal-alcène	11
2. Réactions catalytiques	15
a. Hydrogénation	15
b. Hydroformylation et carboxylation	17
c. Hydrosilylation et hydrocyanation	18
d. Isomérisation	19
3. Réaction d'insertion d'un alcène	21
D. REVUE DE LA LITTERATURE CONCERNANT LES COMPLEXES HYDRURO-OLEFINIQUES	25
1. Complexes avec le cyclodiène COD	25
a. Avec l'iridium	25
b. Autres métaux	31
2. Autres complexes di- et trihydruro-oléfiniques	31
3. Complexes hydruro-polyène en équilibre avec la forme -ényle	35
4. Complexes avec des monoènes non-cycliques	40
a. Composés stables	40
b. Complexes de plus grande réactivité	45
5. Complexes avec des alcènes "activés"	49

	<u>Page</u>
<u>CHAPITRE II - PREPARATION, CARACTERISATION ET</u>	
<u>REACTIVITE DES COMPLEXES $\text{IrH}(\text{CO})\text{P}_2(\text{ol})$</u>	63
A. INTRODUCTION	63
B. PREPARATION ET CARACTERISATION DES COMPLEXES	64
1. Résultats	64
a. Synthèse et purification	64
b. Caractérisation	68
Infra-rouge	68
Résonance magnétique nucléaire	68
2. Discussion	80
a. Synthèse	80
b. Spectres infra-rouges	82
Complexes hydruro-oléfiniques	82
Analogues deutérés	83
c. Spectres de RMN	86
Structure des complexes	86
Assignation des isomères	88
Transfert de saturation de spin	91
3. Conclusion	95
4. Méthodes expérimentales	96
a. Instrumentation	96
b. Synthèses	98
C. REACTIVITE DES COMPLEXES DES ALCENES NON-HALOGENES	109
1. Introduction	109
2. Sous atmosphère inerte	110
a. Résultats	110
b. Discussion	112
Première étape de l'hydrogénation:	
l'insertion	112
Deuxième étape de l'hydrogénation:	
la capture du second hydrogène requis	114
Composés d'iridium après hydrogénation	118
Comparaison de la réactivité des complexes	119
c. Méthode expérimentale	123
3. Sous oxygène	124
a. Résultats	124
b. Identifications des complexes formés	
sous oxygène	129
Difficultés rencontrées	131
Caractérisation des complexes	132

	<u>Page</u>
c. Discussion	143
d. Intérêt des complexes alkyldioxygènes	145
e. Méthodes expérimentales	149
4. Avec certains substrats	153
a. L'acide trifluoroacétique	153
b. L'iode	159
c. CO, PPh ₃ et H ₂	161
d. L'acrylonitrile	163
e. Réactions du complexe H-[Ir]-ST	168
5. Conclusion	169
D. REACTIVITE DES COMPLEXES DES ALCENES HALOGENES	170
1. Introduction	170
2. Résultats	171
3. Discussion	176
a. Processus non-radicalaire	176
b. Processus radicalaire	180
4. Conclusion	182
 <u>CHAPITRE III - REACTIONS DU COMPLEXE IrH(CO)P₂-</u>	
<u>(η^2-CH₂=CHC₆H₅) AVEC LE DEUTERIUM</u>	183
A. INTRODUCTION	183
B. RESULTATS ET DISCUSSION	183
C. CONCLUSION	191
 <u>CHAPITRE IV - PREPARATION, CARACTERISATION ET</u>	
<u>REACTIVITE DES COMPLEXES IrH₃(CO)L₂,</u>	
<u>IrH(CO)L₃ ET IrH(CO)L₂(ol)</u>	192
A. INTRODUCTION	192
B. PREPARATION ET CARACTERISATION DE IrH ₃ (CO)L ₂	
ET IrH(CO)L ₃	193

	<u>Page</u>
1. Résultats	193
2. Discussion	195
C. REACTIVITE DE $\text{IrH}_3(\text{CO})\text{L}_2$	201
1. Résultats	201
a. Isomérisation	201
b. Réaction avec un excès de phosphine	202
c. Réaction avec l'acrylonitrile	203
2. Discussion	203
D. SYNTHÈSE ET REACTIVITE DE $\text{IrH}(\text{CO})(\text{CH}_2=\text{CHCN}) -$ $[\text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3]_2$	204
E. REACTIVITE DE $\text{IrH}(\text{CO})\text{L}_3$	209
F. CONCLUSION	210
G. METHODES EXPERIMENTALES	211
CONTRIBUTIONS ORIGINALES A L'AVANCEMENT DE LA CONNAISSANCE	217
APPENDICE	220
REFERENCES	223

LISTE DES TABLES

		<u>Page</u>
I.1	Allongement de la liaison C=C et déformation angulaire de l'alcène dans un complexe	14
I.2	Survol des complexes hydruro-oléfiniques	54
II.1	Fréquences de quelques bandes en infra-rouge des complexes $\text{Ir}(\text{H/D})(\text{CO})\text{P}_2(\text{ol})$	70
II.2	Déplacements chimiques et constantes de couplage avec le phosphore du ligand hydrure dans les complexes $\text{IrH}(\text{CO})\text{P}_2(\text{ol})$ ainsi que le rapport approximatif des isomères	74
II.3	Temps de vie d'un isomère calculé par TSS	94
II.4	Table comparative des données de RMN et IR pour les complexes $\text{IrZ}(\text{CO})\text{P}_2(\text{O}_2)$ et $\text{IrZ}(\text{CO})\text{P}_2(\text{SO}_4)$	137
II.5	Produits observés lors de la réaction du trihydrure avec le 2-chloroacrylonitrile sous azote	172
II.6	Produits observés lors de la réaction du trihydrure avec le β -bromostyrène sous azote	175

		<u>Page</u>
IV.1	Comparaisons des bandes carbonyles des complexes $\text{IrCl}(\text{CO})\text{L}_2$ avec la littérature	194
IV.2	Données spectroscopiques des complexes $\text{IrH}_3(\text{CO})\text{L}_2$	196
IV.3	Données spectroscopiques des complexes $\text{IrH}(\text{CO})\text{L}_3$	198
IV.4	Données spectroscopiques des complexes $\text{IrH}(\text{CO})(\eta^2\text{-CH}_2=\text{CHCN})[\text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3]_2$	206
IV.5	Rendements, résultats d'analyse et températures de décomposition des complexes $\text{IrH}_3(\text{CO})\text{L}_2$	215
IV.6	Rendements, résultats d'analyse et températures de décomposition des complexes $\text{IrH}(\text{CO})\text{L}_3$	216

LISTE DES FIGURES

	<u>Page</u>
I.1 Addition oxydante de H_2 à un complexe métallique	3
I.2 Représentation des orbitales moléculaires participant à la liaison métal-alcène	13
I.3 Réactions de ReH_7P_2 avec les diènes cycliques et non-cycliques	34
II.1 Spectres infra-rouges (Nujol) dans la région $1600-2300\text{ cm}^{-1}$ des complexes a. $H-[Ir]-AN$ (résolution, 0.5 cm^{-1}); b. $H-[Ir]-ST$; c. $H-[Ir]-AM$	69
II.2 Spectre de RMN- 1H de $H-[Ir]-AN$ dans le C_6D_6	72
II.3 Spectres de RMN- 1H (partie oléfinique seulement) de a. $H-[Ir]-ClAN$ (C_6D_6 , $20^\circ C$); b. $H-[Ir]-ClVI$ (toluène- d_8 , $-25^\circ C$); c. $H-[Ir]-ST$ (toluène- d_8 , $-25^\circ C$); d. $H-[Ir]-AM$ (C_6D_6 , $20^\circ C$)	73
II.4 Spectres de RMN- 1H (partie oléfinique seulement) de $H-[Ir]-AN$ dans a. CD_2Cl_2 ; b. pyridine- d_5 ; c. C_6D_6	76
II.5 Diagramme du spectre de RMN- ^{31}P de $H-[Ir]-AN$ dans le C_6D_6	79

	<u>Page</u>
II.6 Réaction de H-[Ir]-AN sous oxygène suivie par RMN- ¹ H dans le C ₆ D ₆ (t = temps écoulé)	125
II.7 a. Spectres de RMN- ¹ H de IrR(CO)P ₂ (O ₂), i) R = CH(CN)CH ₃ et ii) R = CH(CN)CH ₂ D dans le C ₆ D ₆	127
b. Spectre de RMN- ¹ H de IrH(CO)P ₂ (O ₂) dans le CD ₂ Cl ₂	128
II.8 Spectres infra-rouges (Nujol) de a. Ir(CH(CN)CH ₃)(CO)P ₂ (O ₂) (résolution, 0.5 cm ⁻¹); b. IrH(CO)P ₂ (O ₂)	130
II.9 Spectres infra-rouges (KBr) des produits de réactions de a. Ir(CH(CN)CH ₃)(CO)P ₂ (O ₂) et b. IrCl(CO)P ₂ (O ₂) avec SO ₂	134
II.10 Spectres infra-rouges (KBr) des produits de réactions de a. Ir(CH(CN)CH ₃)(CO)P ₂ (O ₂) et b. IrCl(CO)P ₂ (O ₂) avec NO ₂	135
III.1 Spectres de RMN- ¹ H dans la région hydrure des produits de réactions de D ₂ a. avec H-[Ir]-ST à -30°C pendant seize heures et b. après que la température du mélange réactionnel ait été portée à 20°C pendant une heure; c. avec H-[Ir]-ST à 20°C pendant 90 min.; d. avec IrH(CO)P ₃ à 20°C pendant 30 min. Les spectres ont été enregistrés dans le CD ₂ Cl ₂ à 20°C sauf pour a., à -30°C.	185

	<u>Page</u>
III.2 Différentes voies topochimiques par lesquelles $\text{IrH}(\text{CO})\text{P}_2$ peut réagir	187
III.3 Spectres de RMN- ^1H dans la région hydrure de $\text{IrH}_3(\text{CO})[\text{P}(4\text{-ClC}_6\text{H}_4)_3]_2$ a. à 20°C ; b. lorsque l'azote est barboté dans l'échantillon précédent pendant deux heures à 20°C ; c. après refroidissement à -20°C . Tous les spectres ont été enregistrés dans le toluène- d_8 .	189

LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS

acac	acétylacétonato
AN	acrylonitrile
AM	acrylate de méthyle
bipy	bipyridine
BrST	β -bromostyrène
ClAN	2-chloroacrylonitrile
ClVI	chlorure de vinyle
COD	cyclooctadiène
Cp	cyclopentadiényle
D	deutérium
diphos	1,2-bis(diphénylphosphino)éthane
Et	éthyle
fac	facial
FUMN	fumaronitrile
IR	infra-rouge (spectroscopie)
[Ir]	$\text{Ir}(\text{CO})\text{P}_2$
J	constante de couplage
L	ligand
M	métal de transition
Me	méthyle
mer	méridionale
NBD	norbonadiène
ol	oléfines
P	triphénylphosphine
Ph	phényle
phen	1,10-phénanthroline
Pr	propyle
RMN	résonance magnétique nucléaire (spectroscopie)
ST	styrène
t-Bu	<u>tert</u> -butyle
TCNE	tétracyanoéthylène
TF	transformée de Fourier
THF	tétrahydrofuranne
TSS	transfert de saturation de spin
UV	ultra-violet (spectroscopie)

CHAPITRE I

INTRODUCTION

A. INTRODUCTION GENERALE

Les réactions de type addition oxydante revêtent une très grande importance en chimie inorganique. Connues depuis fort longtemps - que l'on songe à l'halogénéation d'un complexe métallique - l'utilisation de ce terme précis remonte au début des années soixante. C'est en effet à cette époque qu'a débuté l'étude systématique de cette classe de réactions décrite par Collman^{1,2} comme étant l'interaction d'un complexe insaturé (cf. nombre de coordination) avec une molécule covalente qui devient dès lors partie intégrante de la sphère de coordination du métal. Il en résulte un nouveau complexe, avec un nombre de coordination supérieur, dont le métal se trouve dans un état d'oxydation plus élevé. Plusieurs excellentes revues ont été publiées sur ce sujet, lesquelles dressent un inventaire des diverses réactions étudiées, des mécanismes en cause ainsi que les tendances observées¹⁻⁶. Une certaine ambiguïté et un certain nombre de contradictions reliées à l'utilisation du terme "addition-oxydante" ont par la suite été relevées et une nouvelle terminologie a été proposée⁷.

L'interaction de l'hydrogène moléculaire avec certains complexes de métaux de transition a suscité un vif intérêt depuis la publication des travaux de Vaska et DiLuzio⁸; en effet l'activation de H_2 par un complexe métallique, aux conditions normales de température et de pression, pour donner une espèce dihydrure stable, a étonné plusieurs chercheurs compte tenu de la très grande énergie de la liaison H-H (450 kJ/mole). Cette réaction revêt une très grande importance du point de vue de la chimie des surfaces (le parallèle entre l'addition d'hydrogène à un complexe et la chimisorption sur une surface métallique est étonnant⁸⁻¹⁰) et de la catalyse (l'hydrogénation et l'hydroformylation des alcènes par exemple^{5,11-13}). L'étude de la stéréochimie des produits de l'addition oxydante de l'hydrogène ainsi que des mécanismes impliqués feront l'objet de la prochaine section, dans laquelle sera exposée l'origine du problème sous-jacent aux travaux de cette thèse.

B. ORIGINE DU PROBLEME

L'addition oxydante d'une molécule XY peut se dérouler de deux façons¹⁴. La première, dite concertée, se définit simplement comme l'entrée simultanée des deux parties de la molécule XY dans la sphère de coordination du complexe qui

doit évidemment être en mesure d'accepter ces deux ligands. Dans la seconde façon, l'addenda se fixe en deux étapes successives au métal (la réaction peut alors être radicalaire ou ionique). Mais peu importe le mécanisme, les nouveaux ligands X et Y peuvent se retrouver en position cis ou trans sur le produit final. On observe une très nette préférence pour un mécanisme concerté lors de l'addition de H_2 , ce qui reflète probablement la très forte énergie de liaison du dihydrogène; de plus, étant non polaire, il n'est que faiblement influencé par son environnement et peu enclin à la dissociation. L'activation hétérolytique a cependant été signalée à quelques occasions^{15,16} mais le produit final n'est jamais une espèce dihydrure. Le déroulement de la réaction concertée se fait probablement par déplacement d'une certaine densité électronique d'une orbitale d du métal vers l'orbitale antiliante $1s^*$ de la molécule d'hydrogène¹⁷ (figure I.1). Jusqu'à très récemment, tous les exemples rapportés dans la littérature^{1-3,18,19}, pour lesquels la stéréochimie fut étudiée, impliquaient une addition stéréospécifique cis.

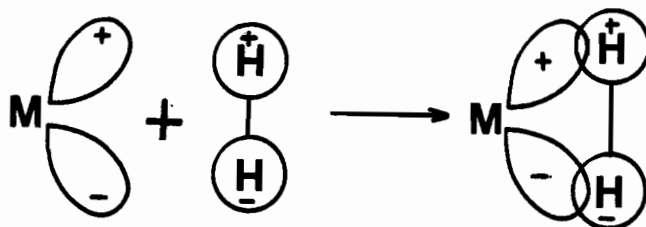


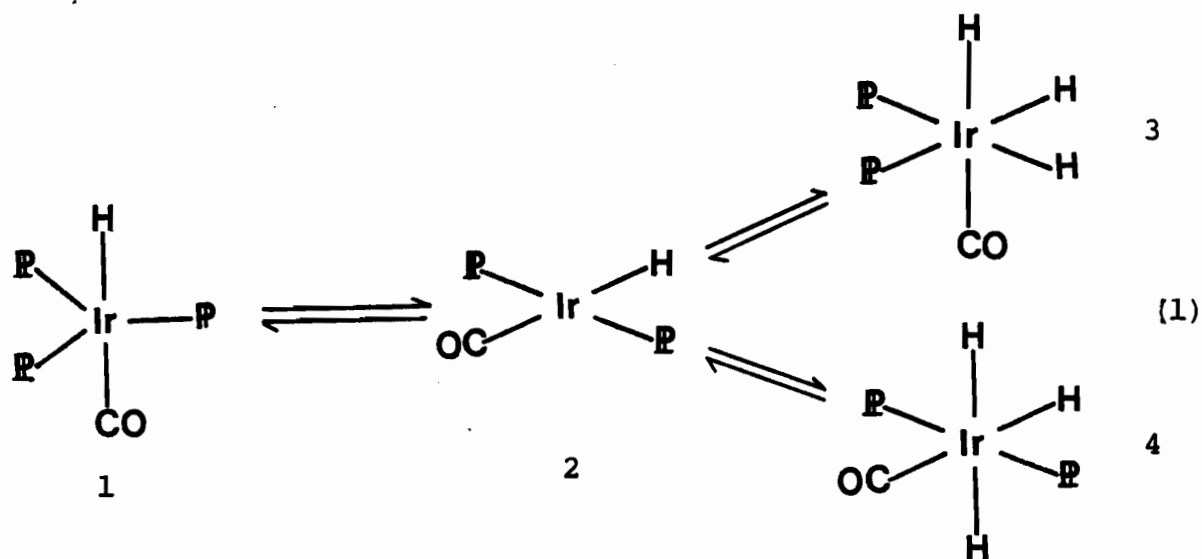
Figure I.1: Addition oxydante de H_2 à un complexe métallique.

Dans un seul cas, la possibilité d'une addition trans de H_2 a été soulevée grâce aux travaux de Harrod et al.²⁰, avec le complexe carbonylhydrurotris(triphénylphosphine)iridium(I) (1), qui sont à la source de cette découverte pour le moins étonnante.

1. Réaction de $Ir(D/H)(CO)[P(C_6H_5)_3]_3$ avec H_2/D_2 ²⁰

Le complexe $IrH(CO)P_3$ (1, $P = P(C_6H_5)_3$) réagit en solution avec le dihydrogène pour former $IrH_3(CO)P_2$ (lequel existe sous la forme de 2 isomères) par déplacement d'une phosphine. A partir d'une étude cinétique de la réaction inverse²¹, il a été proposé que toutes deux procèdent par l'intermédiaire $IrH(CO)P_2$ (2). Par ailleurs, une analyse publiée récemment²² par un autre groupe de chercheurs, arrive à la conclusion que l'intermédiaire actif est le complexe tricoordonné $IrH(CO)P$, qui réagit avec H_2 pour donner un composé trigonal bipyramidal, lequel forme très rapidement avec une phosphine libre le produit final, $IrH_3(CO)P_2$. Cependant, cette hypothèse est mise en doute d'abord en regard d'autres travaux^{23,24} qui concluent à la formation de 2 comme intermédiaire; de plus il est très difficile de croire au rôle actif d'une problématique espèce d⁸ tricoordonnée alors qu'un complexe d⁸ tétracoordonné, pourtant déjà plus vraisemblable, n'a même jamais pu être observé. Ensuite, dans plusieurs

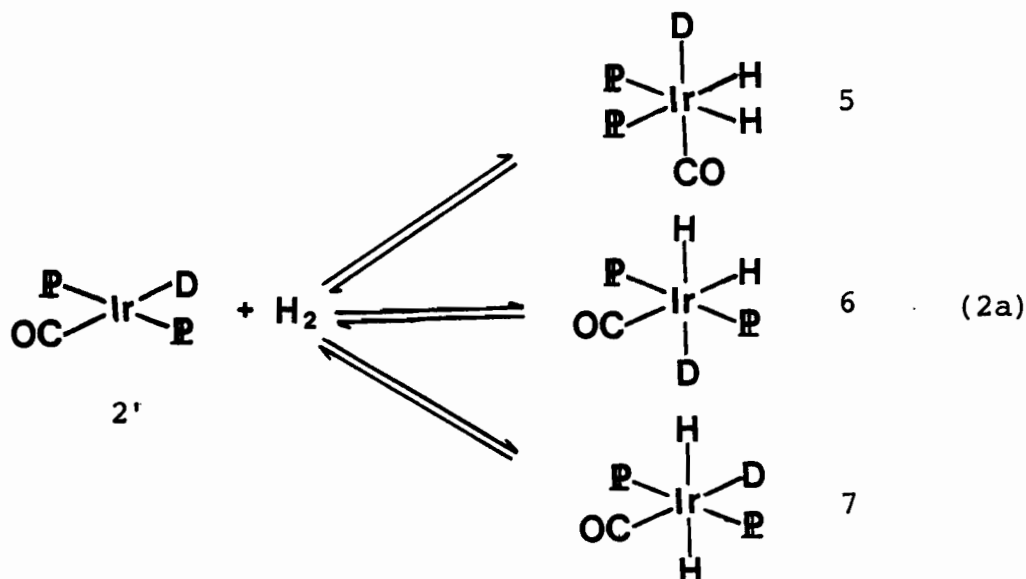
autres réactions différentes, on a démontré²⁵⁻²⁸ ou proposé²⁹⁻³⁵ la présence de $\text{IrH}(\text{CO})\text{P}_2$. Enfin, le rôle-clef joué par un analogue, $\text{IrH}(\text{CO})[(4\text{-ClC}_6\text{H}_4)_3\text{P}]_2$, a été démontré au cours des travaux de cette thèse (voir chapitre III). Notons que les



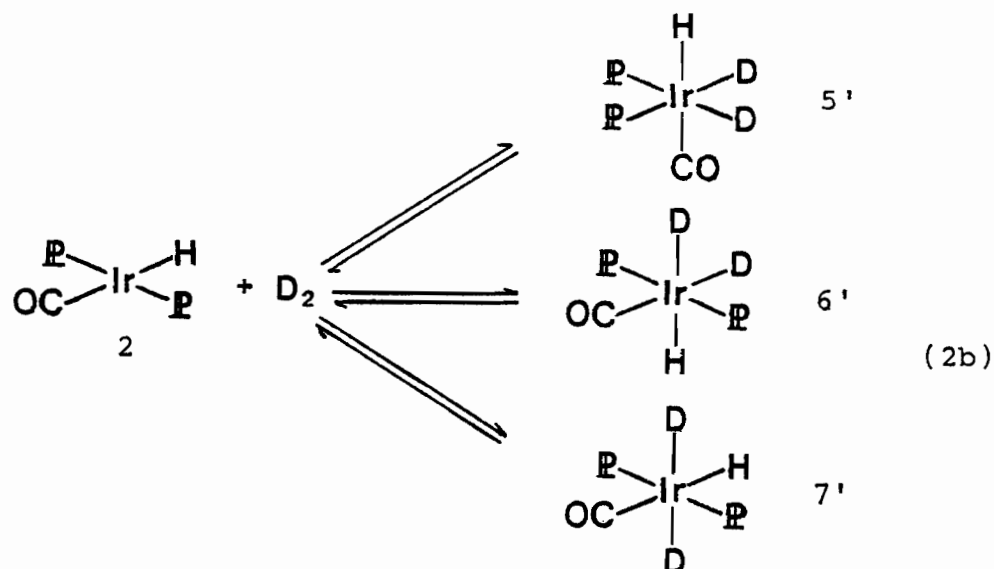
isomères 3 et 4 restent en équilibre par un processus répétitif d'addition oxydante et d'élimination réductrice de H_2 , faisant à nouveau intervenir l'espèce 2³⁶. Ce complexe tétracoordonné, malgré son rôle dans de nombreuses réactions, n'a jamais pu être isolé; certains chercheurs^{37,38} ont cependant prétendu l'avoir préparé et caractérisé. L'erreur, il a en effet été démontré qu'il s'agissait en réalité de $\text{IrH}(\text{CO})_2\text{P}_2$ ³⁹, a par la suite été reprise dans

plusieurs travaux⁴⁰⁻⁴². Une géométrie plan carré avec les ligands phosphines en position trans a été proposée⁴³ pour $\text{IrH}(\text{CO})\text{P}_2$.

Lorsque la réaction du dihydrogène est répétée avec l'analogue deutéré $\text{IrD}(\text{CO})\text{P}_3$, 1', les produits observés (par infra-rouge et résonance magnétique nucléaire du proton, RMN-¹H) sont les isotopomères suivants:



Les composés 5 et 6 correspondent à l'addition cis de H_2 alors que 7 proviendrait d'une addition trans à l'intermédiaire 2'. On obtient des résultats similaires pour la réaction de D_2 avec le complexe 1:



La seule alternative valable à l'addition trans de $H_2(D_2)$ pour expliquer l'espèce 7 (7'), est un mécanisme d'échange H/D par lequel l'hydrure (ou le deutérium) central[#] s'interchange avec son voisin deutérium (hydrure) dans le complexe 6 (6'). La possibilité d'un tel échange est fortement suggérée par le fait que les isotopomères 6' et 7' apparaissent toujours dans un rapport 2 à 1 (résultat obtenu par RMN- 1H). En effet, l'hydrure central de 7' a deux fois plus de chances de se retrouver dans une position trans à D que le H de 6' dans une position trans à CO. Il est donc impossible de déterminer si 7' et 7 proviennent d'une addition cis ou trans, puisqu'un échange H/D donnerait les mêmes résultats dans les deux cas.

[#] Les isotopomères 6 et 6' correspondent à l'isomère mer 4, dans lequel la position des ligands H détermine un triangle isocèle; l'hydrure central est donc celui qui se trouve à l'intersection des deux côtés égaux.

2. Addition oxydante trans ou échange H/D?

Il a été démontré que l'échange H/D est très lent, sur l'échelle de temps du RMN, à des températures inférieures à 0°C⁴⁴. Une solution logique, pour faire le partage entre la possibilité d'une addition oxydante trans ou d'un échange H/D, consistait donc à répéter la réaction de l'hydrogène (D₂) avec le complexe 1 (1') à une température plus basse que 0°C; cependant le déplacement d'un ligand phosphine n'a pas lieu à moins de 0°C⁴⁵, rendant toute réaction avec H₂(D₂) impossible. Une autre méthode pour déterminer si l'échange H/D est réellement responsable des résultats obtenus, consiste dans la synthèse stéréospécifique de l'isotopomère 6' ou 7'; plusieurs approches ont été tentées, entre autres la réaction de IrH₂Cl(CO)P₂ avec LiAlH₄ ou NaBH₄ dans différents solvants sous diverses conditions, ou bien [IrH₂(CO)P₂]ClO₄ avec LiAlH₄ ou encore [IrH₂(CO)P₃]ClO₄ avec NaH ou LiAlH₄⁴⁶, mais aucune ne s'est avérée satisfaisante.

L'alternative envisagée dans la présente thèse vise à la production de l'intermédiaire IrH(CO)P₂ à basse température, suivie de la réaction avec H₂(D₂), dans des conditions où l'échange H/D est très lent. Ainsi il devrait être possible de discerner si l'addition concertée du dihydrogène peut effectivement avoir lieu de façon trans.

3. Production de $\text{IrH}(\text{CO})\text{P}_2$ à basse température

Dans tous les cas où l'espèce $\text{IrH}(\text{CO})\text{P}_2$ a été proposée comme intermédiaire, il semble impossible de répéter la réaction à basse température; en effet les complexes de départ sont la plupart du temps $\text{IrH}(\text{CO})\text{P}_3$ et $\text{IrH}_3(\text{CO})\text{P}_2$. Il a été mentionné précédemment que le composé 1 ne peut réagir par la perte d'un ligand phosphine à des températures au-dessous de zéro. Quant à $\text{IrH}_3(\text{CO})\text{P}_2$, la vitesse d'isomérisation est très lente à 0°C ⁴⁷, ce qui suggère que la dissociation de H_2 se fait à vitesse réduite (et probablement négligeable pour des températures plus basses). Le complexe $\text{IrH}(\text{CO})_2\text{P}_2$ peut aussi générer 2; mais encore une fois, la perte de CO est lente même à 20°C ²⁹. Une avenue qui ne semble pas avoir été développée en profondeur jusqu'à présent réside dans l'utilisation de la photolyse⁴⁸. En effet il serait intéressant d'observer la réaction de $\text{IrH}(\text{CO})_2\text{P}_2$, soumis au rayonnement UV par exemple, dans lequel on ferait barboter un gaz inerte (ou H_2). Dans le même ordre d'idée, Fisher et al., lors de l'irradiation de $\text{IrH}_3(\text{CO})(\text{diphos})$ (diphos = 1,2-bis-(diphénylphosphino)éthane), thermiquement stable, ont observé une élimination facile de H_2 ⁴⁹. Nous ignorons ce qu'il en serait de $\text{IrH}_3(\text{CO})\text{P}_2$ soumis à de telles conditions. L'approche adoptée dans cette thèse pour générer le

complexe 2 à basse température consiste dans la préparation de $\text{IrH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{ol})$, dont le ligand ol (ol = oléfines) est un alcène très faiblement lié au métal. Plusieurs composés hydruro-oléfiniques de l'iridium(I) sont déjà connus mais dans aucun d'entre eux l'alcène n'est facilement détachable. Par un choix judicieux des oléfines utilisées, il sera possible de synthétiser des produits où ol sera très labile et dissociable, même à basse température, pour générer in situ l'intermédiaire 2.

4. Analogues de $\text{IrH}(\text{CO})\text{P}_2$ avec d'autres phosphines

Une autre variable avec laquelle il sera intéressant de jouer c'est la nature des phosphines. Il est bien connu qu'un changement de phosphine peut radicalement modifier le comportement et les propriétés d'un complexe. Cependant, puisque l'aspect stéréochimique de cette étude est très important, il convient de minimiser les changements structuraux apportés à ces ligands; en effet des facteurs tels l'encombrement stérique ou la capacité de "chélation" peuvent devenir prépondérants dans la modification des propriétés d'un composé. Voilà pourquoi l'accent sera mis sur la variation des propriétés électroniques des phosphines, qui se répercutent dans le lien métal-phosphore et, par conséquent, dans la distribution générale de la densité électronique dans le

complexe. Les ligands $P(4-XC_6H_4)_3$, dans lesquels les groupes phényles sont substitués en position para, seront utilisés à cette fin. Ces modifications altèreront ainsi plus ou moins grandement les propriétés des complexes $IrH(CO)L_2$, $IrH(CO)L_3$, $IrH_3(CO)L_2$ et $IrH(CO)L_2(ol)$ (L est utilisé pour désigner les ligands phosphines de façon générale); à partir de ces données, des informations pertinentes aux réactions observées seront déduites. De plus, peut-être sera-t-il possible de préparer un analogue stable du complexe $IrH(CO)P_2$ et d'en étudier les caractéristiques.

C. IMPORTANCE DES COMPLEXES HYDRURO-OLEFINIQUES

1. Lien métal-hydrogène et métal-alcène

Les premiers complexes hydrures avec des métaux de transition remontent au début des années 1930, alors que $FeH_2(CO)_4$ et $CoH(CO)_4$ ont été isolés⁵⁰. Avant 1960, le ligand H était considéré plutôt comme un proton "flottant" dans une mer d'électrons métalliques et n'ayant donc aucune position bien précise dans la sphère de coordination⁵¹. Un peu plus tard ce modèle fut rejeté lorsque des études structurales démontrèrent que cet hydrogène occupe un emplacement bien défini dans la structure du complexe⁵², quoique sa petite taille en fasse un ligand plus

"compressible" et apte à se déplacer (i.e. déformations fréquentes par rapport à une géométrie régulière). La longueur du lien M-H est compatible avec l'addition des simples rayons covalents de chaque partenaire⁵². Cependant, dans l'application de la règle du nombre atomique efficace, appelée aussi règle des 18 électrons⁵³, le ligand hydrogène est plutôt considéré comme H^- (voir la section 'Réaction d'insertion d'un alcène'), fournissant deux électrons à la sphère de coordination. De nombreuses revues ont traité divers aspects de la chimie des complexes hydrures (voir la référence 54).

L'histoire des composés oléfiniques des métaux de transition remonte toutefois beaucoup plus loin; en effet, c'est en 1827 qu'un pharmacien Danois a préparé le complexe $[PtCl_3(C_2H_4)]K$, connu aujourd'hui sous le nom de sel de Zeise en son souvenir⁵⁵. La description la plus utile, et généralement la plus acceptée, du lien métal-alcène est celle qui fait intervenir les orbitales moléculaires et développée par Dewar⁵⁶ ainsi que par Chatt et Duncanson⁵⁷. D'après ce modèle, la liaison en question est constituée de deux composantes: la première provient du recouvrement de l'orbitale pleine π de l'alcène, $\pi_{C=C}$, avec une orbitale vide du métal, de symétrie σ . Dans la seconde, il y a formation d'un lien π de retour aussi appelé rétrodonation de type π (π back-bonding), noté π_{M-ol} (ol = oléfines), entre une orbitale d pleine du métal et

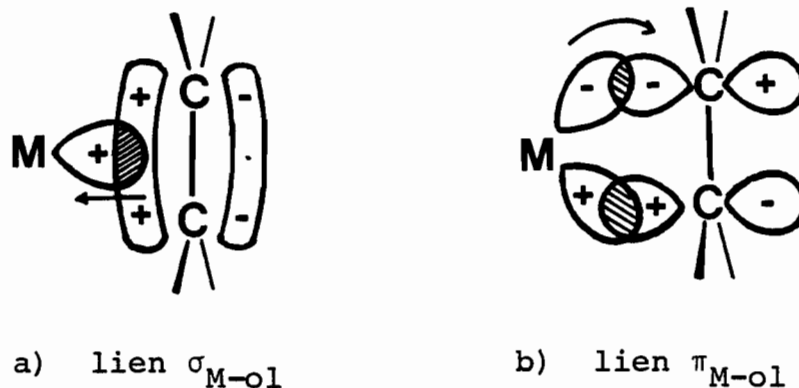


Figure I.2: Représentation des orbitales moléculaires participant à la liaison métal-alcène

l'orbitale pi antiliante vide du lien C=C, $\pi_{C=C}^*$ (voir figure I.2). La diminution de la densité électronique dans $\pi_{C=C}$ (due à la formation de σ_{M-ol}) ainsi que le transfert de charge dans $\pi_{C=C}^*$ ont pour effet d'affaiblir le double lien C=C, ce qui se traduit par un allongement de la liaison et une déformation angulaire de l'alcène (i.e. les substituants oléfiniques sont repoussés vers l'arrière, loin du métal). Une certaine relation semble d'ailleurs exister entre le pouvoir électro-accepteur des substituants et l'importance de ces changements⁵⁸, illustrée par les deux exemples de la table I.1. Dans le cas extrême où la liaison carbone-carbone devient très longue, il n'est pas exagéré de considérer que le système forme un métallocycle à trois membres; à ce moment précis il n'y a plus qu'un simple lien entre les carbones "oléfiniques" et les angles de liaisons autour de ceux-ci

Table I.1: Allongement de la liaison C=C et déformation angulaire de l'alcène dans un complexe

	<u>distance C=C(Å)</u>	<u>angle α°</u>	<u>ref.</u>
éthylène	1.344	-	60
$[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^-$	1.35	100°	59
$(\text{CN})_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2$, TCNE	1.339	-	61
$\text{IrBr}(\text{CO})\text{P}_2$, TCNE	1.51	111°	59

*Angle défini par les plans passant par les points C-C-X (X = substituant de l'alcène) et C-C-M. Cet angle serait de 90° s'il n'y avait aucune déformation de l'alcène

s'approchent de la valeur caractéristique d'une hybridation sp^3 . Cette dernière vision de l'interaction d'un alcène avec un métal n'est pas incompatible avec la théorie de Dewar-Chatt-Duncanson, bien qu'elle n'en fasse pas, à proprement parler, partie; ces deux représentations sont plutôt complémentaires et en réalité le lien M-ol se situe quelque part entre ces deux extrêmes^{62a} (i.e. le métallocycle et celui où l'alcène est très perturbé). Pour une excellente revue de la littérature, le lecteur est prié de consulter la référence 62b. Enfin, il a été établi, autant par RMN⁶³, par détermination de structures cristallines^{64a} et par réactivité envers un nucléophile^{64a}, que dans certains complexes avec un

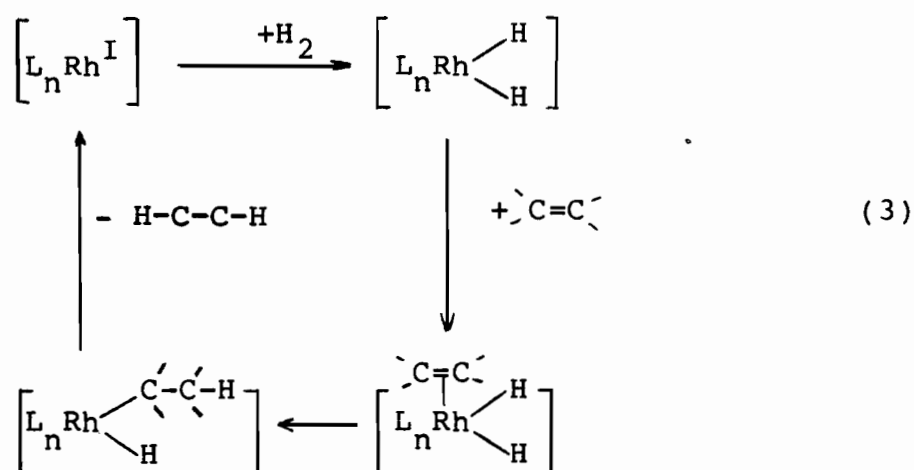
alcène non-symétrique, un autre type de déformation plus ou moins importante du lien M-ol se produit. Celle-ci se traduit par un glissement du fragment métallique vers l'une des extrémités de l'alcène (habituellement vers le carbone non-substitué dans le cas de $\text{CH}_2=\text{CHX}$) et par une réorganisation des orbitales moléculaires^{64b}.

2. Réactions catalytiques

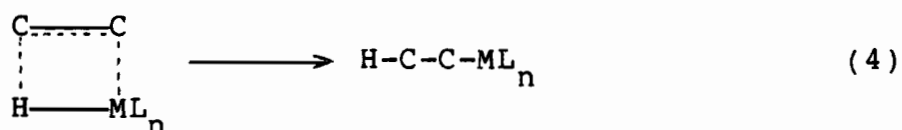
De nombreux processus catalytiques différents font intervenir un complexe hydruro-oléfinique comme intermédiaire à un stade ou l'autre de la réaction. Plusieurs de ces processus seront abordés dans cette section et l'accent sera mis sur le rôle-clef de cet intermédiaire; de plus cette courte revue se limite aux réactions en phase homogène, lesquelles font appel à plusieurs espèces métalliques distinctes et très réactives qui parfois n'ont jamais pu être observées.

a. Hydrogénation⁶⁵

L'un des premiers catalyseurs, rapide et efficace à 25°C et à la pression atmosphérique, fut $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$, utilisé pour la réduction des alcènes, alcynes et autres substances insaturées⁶⁶. L'un des cycles observé est décrit ci-dessous où $[\text{L}_n\text{Rh}^{\text{I}}]$ représente le complexe actif (L = ligand):

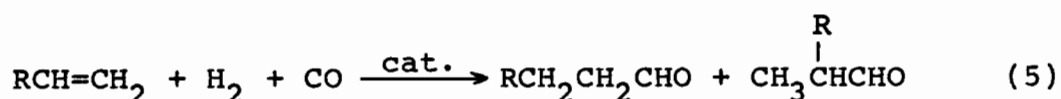


Le processus (3) représente donc une série d'étapes élémentaires, à savoir l'addition oxydante de H_2 suivie de la coordination de l'espèce insaturée (l'inverse a aussi été suggéré⁶⁷), de l'insertion de l'alcène dans un lien M-H et finalement de l'élimination réductrice de l'alcane, qui sont communes à la plupart des réactions d'hydrogénation catalytiques. L'intermédiaire primordial à toutes ces réactions est, dans la plupart des cas, un complexe hydruro-oléfinique où les ligands H et ol occupent des positions adjacentes (cis). Un mécanisme radicalaire, dans lequel l'hydrogène est directement transféré d'une espèce hydrure au substrat, a aussi été proposé à quelques reprises⁶⁸. Enfin, quelques auteurs ont avancé l'idée que, dans certains cas, le transfert de l'hydrogène, du métal à l'alcène, peut se faire sans coordination préalable⁶⁹:

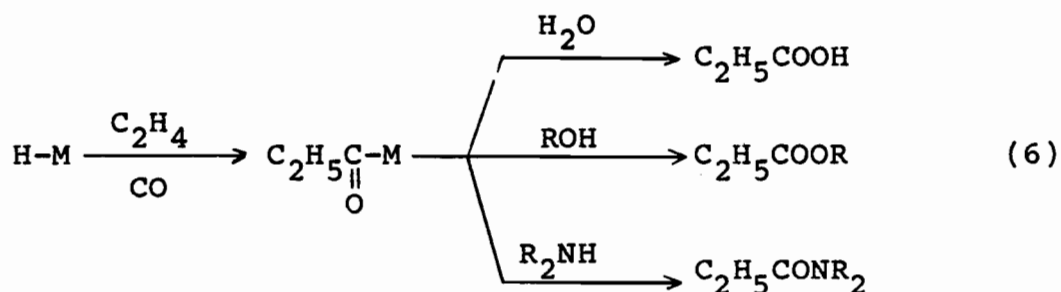


b. Hydroformylation et carboxylation

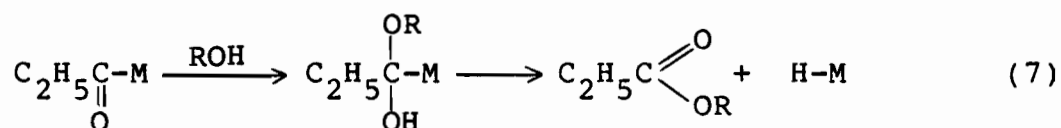
L'hydroformylation se définit comme l'addition de H_2 et de CO à un alcène pour former un aldéhyde.



Les catalyseurs probablement les plus étudiés sont les complexes de cobalt⁷⁰ ($HCo(CO)_4$) et de rhodium⁷¹ ($RhH(CO)(PPh_3)_3$). Chacun réagit selon un mécanisme propre; mais de façon générale, le processus implique, comme dans le cas précédent, la coordination de ol et son insertion dans un lien M-H; par la suite, un ligand CO s'insère dans la liaison M-R et l'espèce acyle ainsi formée peut alors subir une élimination réductrice (avec un second hydrogène présent sur le complexe) pour donner l'aldéhyde recherché. Jusqu'à une certaine limite, il est possible de modifier le rapport aldéhyde linéaire/aldéhyde branché en variant les conditions de la réaction⁷². Le processus de carboxylation des oléfines procède par les mêmes voies jusqu'à la formation de l'espèce acyle.



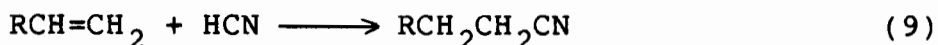
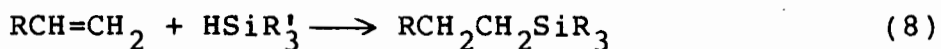
La scission du lien métal-acyle avec l'eau, un alcool ou un amine, implique probablement l'addition initiale de O-H (ou N-H) à la fonction carbonyle de l'acyle suivie de l'élimination de l'acide carboxylique (ou de ses dérivés) et de la régénération du complexe hydrure initial⁷¹.



Des composés tels $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ et $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ sont particulièrement efficaces comme catalyseurs.

c. Hydrosilylation et hydrocyanation

Le premier processus est l'addition d'un organosilane à un alcène tandis qu'il s'agit de HCN dans le second cas.

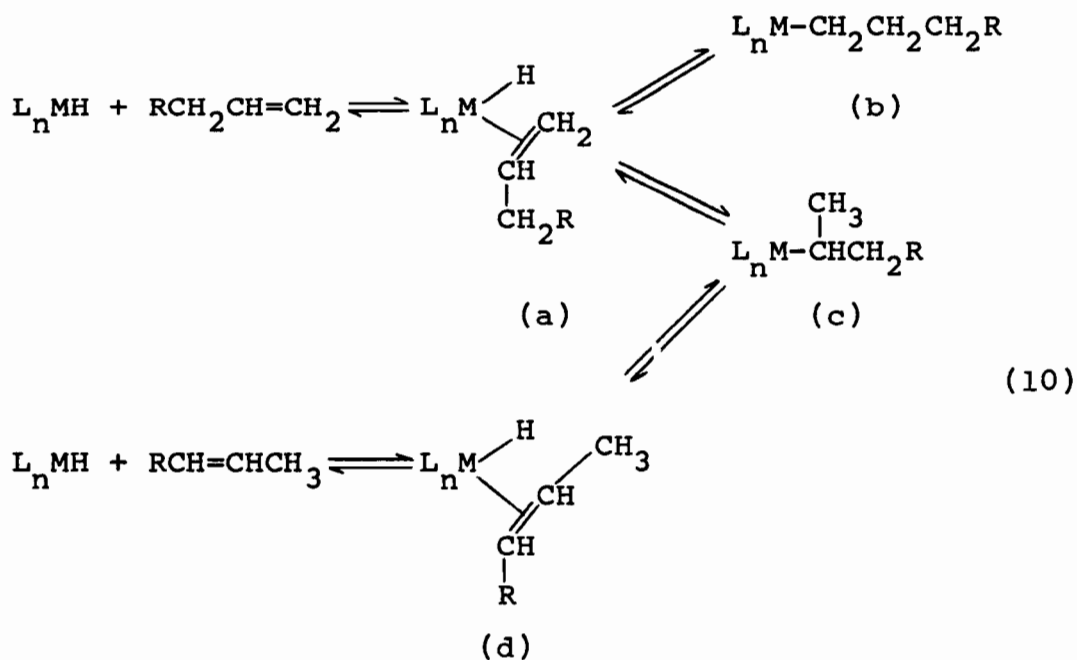


Quoique des douzaines de complexes de métaux de transition catalysent la réaction (8) (par exemple, de nombreux composés de phosphines avec Co, Rh, Pd ou Ni⁷²), le plus utilisé reste l'acide chloroplatinique, $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Le mécanisme procède

par l'addition oxydante de HSiR_3 suivie de la coordination de l'alcène (ou bien l'inverse), de son insertion dans le lien M-H et de l'élimination réductrice du produit final. Quant à l'hydrocyanation, elle est catalysée par certains complexes de phosphites du nickel et du palladium comme $\text{M}[\text{P}(\text{OPh})_3]_4$ ⁷³. Le mécanisme est probablement très similaire au cas précédent; la sélectivité n'est pas aussi bonne, quoique certaines espèces catalysent l'isomérisation de la forme branchée au produit linéaire⁷⁴.

d. Isomérisation

Le dernier processus catalytique abordé est l'isomérisation des oléfines qui fait intervenir un phénomène d'insertion - "dé-sertion" (i.e. élimination de l'hydrogène sur le carbone en bêta de l'alkyle, encore appelé élimination β) pour produire le second isomère.



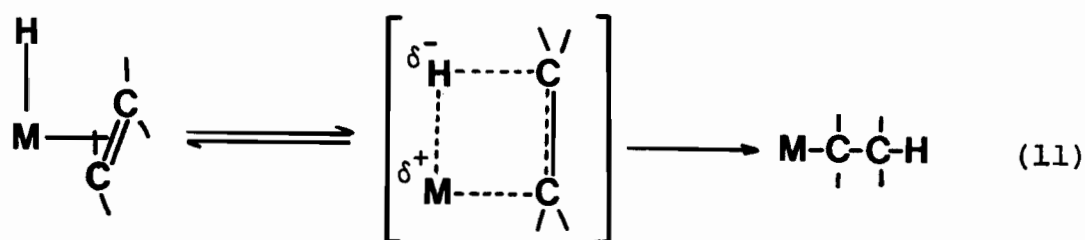
Le processus (10) dépeint la façon dont un 1-alcène est transformé en 2-alcène à l'aide du catalyseur L_nMH . Donc une fois le complexe hydruro-oléfinique (a) formé, l'insertion peut conduire au produit (b) ou (c). L'élimination β à partir de (b) redonne (a). Dans le cas de (c), il y a toutefois deux possibilités: si l'hydrogène provient du méthyle, (a) est reformé et, comme précédemment, il n'y a aucune isomérisation. Mais si un hydrogène du groupe méthylène CH_2R est transféré au métal, (d) est produit et le 2-alcène libéré (l'isomère cis ou trans, ou les deux). Un grand nombre de complexes hydrures - spécialement ceux du groupe VIII - sont d'efficaces catalyseurs en plus de nombreux autres qui ne possèdent pas initialement de lien M-H (comme $NiCl_2(PEt_3)_2$), pourvu qu'une source d'hydrogène soit présente (comme H_2)⁷⁵. De plus, dans toutes les réactions abordées précédemment (hydrogénation, hydroformylation, etc.), l'isomérisation reste une possibilité toujours présente et explique, selon son importance, le degré de sélectivité du processus. Dans tous les systèmes catalytiques précédents l'insertion d'un alcène dans le lien métal-hydrogène, quelquefois appelé migration de l'hydrure, joue un rôle prépondérant et fera donc l'objet de la prochaine section.

3. Réaction d'insertion d'un alcène

De nombreuses études tant théoriques qu'expérimentales ont été menées pour essayer d'élucider les règles fondamentales de la réaction d'insertion. Il n'est pas facile d'en dégager les principaux aspects car, faisant habituellement partie de processus catalytiques très complexes, elle n'est qu'une étape élémentaire parmi de nombreuses autres. Il serait logique d'introduire la discussion en examinant les critères de production d'une insertion. Cette approche s'avère cependant difficile, sinon impossible, et les raisons pour lesquelles cette réaction n'a pas lieu seront plutôt décrites (i.e. les raisons pour lesquelles certains complexes hydruro-oléfiniques restent stables face à l'insertion). Puisque cette orientation nécessite la description d'exemples connus, nous en traiterons dans la section 'Revue de la littérature' où ces raisons seront exposées au fur et à mesure de leur pertinence.

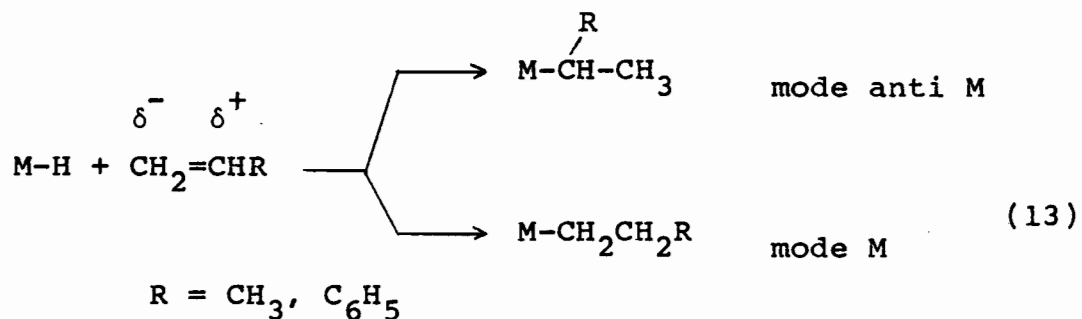
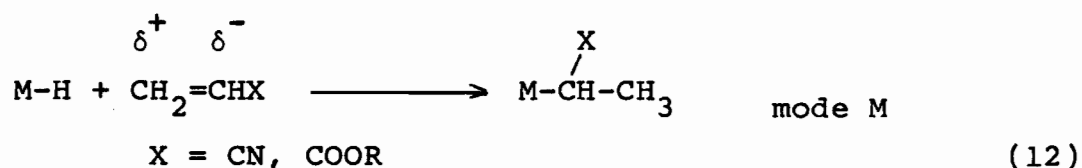
Voyons maintenant les règles qui gouvernent la régiosélectivité de l'insertion, évidemment lorsque l'alcène n'est pas symétriquement substitué (règle de Markownikoff). De nombreux indices de même que certains calculs théoriques démontrent que, de façon générale, le lien M-H (de même que M-C) est modérément polarisé, l'hydrogène (ou le carbone) portant la charge négative^{54b,76}. Dans le même ordre d'idée,

l'introduction d'un substituant sur l'alcène a aussi pour effet de polariser la double liaison de telle sorte que les électrons sont attirés (ou repoussés) vers le (ou du) site de substitution, selon la nature du substituant⁷⁶. Thorn et Hoffmann ont par ailleurs étudié l'insertion de l'éthylène dans un lien Pt-H⁷⁷ et proposé une façon dont les orbitales moléculaires, de symétrie appropriée, de l'alcène et du métal se mélangent, ou si l'on veut interagissent, pour former le produit éthyle. Cette vue théorique est en accord avec les données expérimentales⁷⁶ où il est question de réaction concertée, par un état transitoire cyclique, avec rupture et formation simultanée des différents liens. Si l'on



considère aussi la polarisation de l'alcène, il est facile de prévoir comment s'orientera la double liaison et ce que sera le produit formé. L'insertion sera donc dite de mode Markownikoff (M) si elle emprunte la direction indiquée par

la polarité des liens, alors qu'elle sera nommée anti-Markownikoff (anti-M) dans le cas contraire⁷⁶. Cette définition ne suit pas la règle originale énoncée par Markownikoff qui veut que l'hydrogène se fixe sur le carbone de la double liaison portant le plus grand nombre d'hydrogènes⁷⁸. Ainsi, l'insertion de l'acrylonitrile et des esters acryliques (forte polarisation du double lien) est dans la plupart des cas du type M, alors qu'avec le propylène ou le styrène (faible polarisation) on observe les deux tendances. Evidemment des



effets stériques importants peuvent subjuguer ceux de la polarité des liens. D'autres explications ont aussi été avancées pour expliquer les réactions anti-M, notamment l'inversion de la polarisation du double lien (causée par la présence de ligands donneurs d'électrons)⁷⁹ et l'utilisation de l'orbitale π du lien $\text{C}=\text{C}$ ⁷⁶.

Finalement, l'influence des autres ligands sur le complexe et des substituants de l'alcène sur la facilité de l'insertion ont fait l'objet de très peu de recherches. En fait de nombreux travaux impliquaient cet aspect de la question mais toujours dans un cadre plus global de catalyse où l'insertion n'est qu'un maillon de la chaîne et donc où toute une série de réactions complexes subissent les changements apportés aux ligands et à l'alcène. Il n'existe que quelques rares exemples (voir la prochaine section) où l'insertion est directement observée, i.e. où il est possible d'assister directement à la transformation d'une espèce hydruro-oléfinique au produit alkyle. Et dans aucun cas, ces modifications n'ont été étudiées; seules quelques prédictions théoriques ont été posées en ce sens^{77,80}.

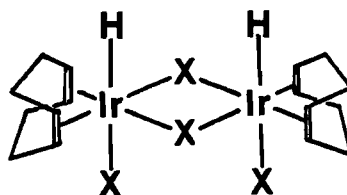
Dans la section suivante seront revus tous les complexes hydruro-oléfiniques connus, de même que les rares exemples où l'insertion est observée; de plus, les raisons probables de la stabilité de ces derniers seront décrites. Notons enfin que ne seront pas considérés les composés hydrures contenant les ligands $C_5H_5^-$, C_6H_6 , allyle et autres ényles, i.e. les complexes dont les seuls ligands insaturés consistent en des groupements stabilisés par délocalisation des électrons sur plusieurs liens.

D. REVUE DE LA LITTERATURE CONCERNANT LES COMPLEXES
HYDRURO-OLEFINIQUES

1. Complexes avec le cyclodiène COD

a. Avec l'iridium

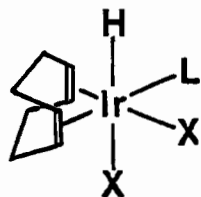
Le premier exemple d'un complexe stable d'un métal de transition possédant à la fois les ligands hydrogène et alcène ne date que de 1964; il s'agit du dimère $[\text{IrHCl}_2(1,5\text{-COD})]_2$ ^{81,82} (8, COD = cyclooctadiène), préparé sous des conditions relativement rigoureuses. Par la suite, les analogues avec Br et I ont été rapportés⁸³. L'équivalent



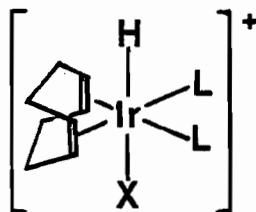
(8)

monomérique de 8 a été synthétisé par l'addition de cyanure d'hydrogène au $[\text{IrCl}(\text{COD})]_2$ ⁸⁴; pour la première fois dans l'étude des complexes hydruro-oléfiniques, le produit isolé, $\text{IrHCl}(\text{CN})(1,5\text{-COD})$, était suffisamment soluble pour que l'on puisse détecter la résonance de l'hydrure à $\delta\text{-14.1 ppm}$ (large singulet). Une espèce semblable, $\text{IrHCl}_2(\text{Dqu})$,

(Dqu = duroquinone) a été décrite par Schrauzer⁸⁵, mais aucune donnée spectroscopique ne vient confirmer cette formulation. Par la suite, plusieurs séries de complexes hexacoordinés d'iridium(III) ont été synthétisés. D'abord la série $\text{IrHX}_2\text{L}(1,5\text{-COD})$ (9) où $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{CN}$ et $\text{L} = \text{PR}_3, \text{AsPh}_3$, a été préparée à partir de l'addition de HX sur le monomère $\text{IrClL}(1,5\text{-COD})$ ⁸⁶ ou encore à partir de $[\text{IrL}_2(1,5\text{-COD})]\text{PF}_6$ ⁸⁷. Ensuite, les composés cationiques $[\text{IrHXL}_2(1,5\text{-COD})]\text{PF}_6$ (10) ont été rapportés par Crabtree⁸⁸ et Louw^{87,89}. Enfin,



(9)



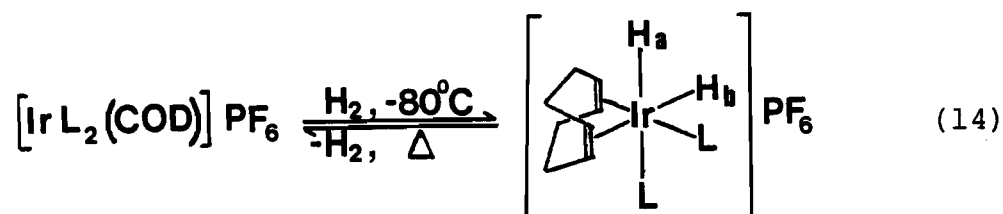
(10)

des ligands chélatés ont aussi été utilisés pour fabriquer des produits similaires à 10; il s'agit de la série $[\text{Ir}(\text{chel})(\text{diol})\text{HY}]\text{X}$ ⁹⁰ où $\text{chel} = \text{bipyridine}$ et $1,10\text{-phénanthroline}$, $\text{diol} = \text{norbornadiène}$ et $1,5\text{-COD}$, $\text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}$ et I et $\text{X} = \text{PF}_6$ et ClO_4 . La structure la plus probable selon les auteurs est celle où l'hydrure occupe une position trans à Y , bien que la présence d'isomères soit vraisemblable avec les dérivés de l'hexafluorophosphate. Les complexes

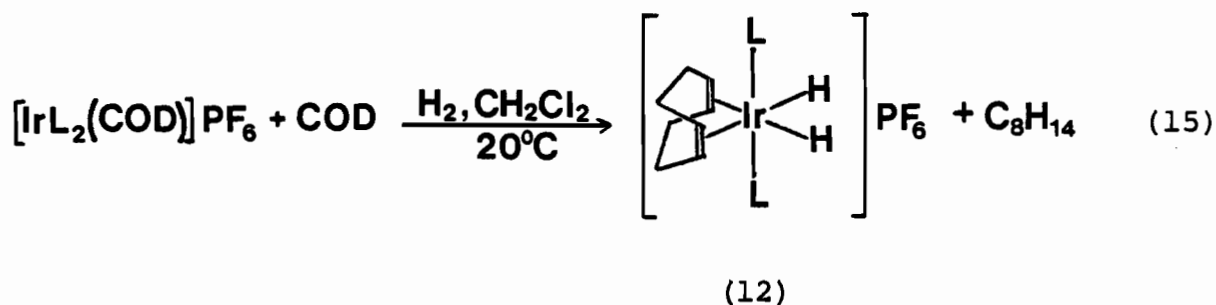
$[\text{Ir}(\text{chel})(\text{diol})\text{HZ}](\text{ClO}_4)_2$, Z = les ligands neutres CH_3CN et PEt_3 , ont également été rapportés⁹⁰.

La famille de complexes d'iridium(III) avec le diène 1,5-COD apparaît comme l'une des plus nombreuses pour ce type de produits. De plus, il est fascinant de constater que les toutes premières espèces hydruro-oléfiniques ont été préparées avec le 1,5-cyclooctadiène dans des conditions assez rigoureuses; ce ligand semble donc jouer un rôle stabilisateur. Dans les prochaines pages, il sera question des travaux de Crabtree, lesquels ont apporté un élément indispensable à la compréhension de la chimie des complexes hydruro-oléfiniques.

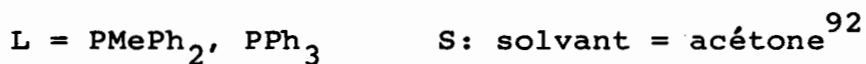
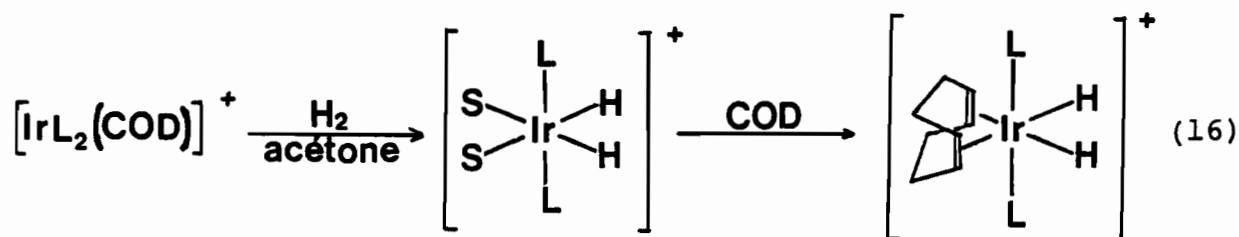
Au cours d'une étude des complexes $[\text{Ir}(1,5\text{-COD})\text{L}_2]\text{PF}_6$ (L = phosphine mono- et bidentate) en rapport avec l'hydrogénation catalytique des oléfines, Crabtree et al. ont découvert que ces substances réagissent rapidement avec le dihydrogène⁹¹⁻⁹³. Dans un solvant tel CH_2Cl_2 à -80°C , l'isomère cis- est observé par RMN (réaction 14).



Par contre, lorsque H_2 est ajouté à une solution de $[Ir(1,5-COD)L_2]PF_6$, $L = PMe_2Ph$ et PPh_3 , qui contient aussi COD, le complexe cis,trans- est rapidement formé à $20^\circ C$ (réaction 15). L'isomère 12 peut aussi être obtenu en



utilisant un solvant polaire dans une réaction en deux étapes (réaction 16). Les espèces 11 et 12 sont la



preuve que les complexes dihydruro-oléfiniques sont effectivement des intermédiaires dans le processus d'hydrogénation catalytique des alcènes; $[Ir(1,5-COD)L_2]PF_6$ est

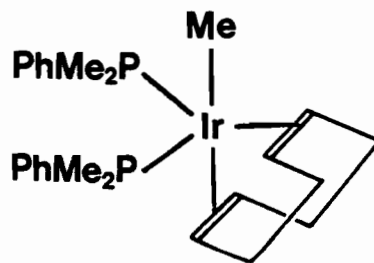
d'ailleurs considéré comme un des plus efficaces catalyseurs (surtout $\text{Ir}(1,5\text{-COD})(\text{py})(\text{PR}_3)^{94,95}$), particulièrement pour les alcènes stériquement encombrés comme $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$. A cet égard, les composés cis,cis,trans- $[\text{IrH}_2(\text{ol})_2\text{L}_2]^+$ ($\text{ol} = \text{C}_2\text{H}_4$, $\text{PhCH}=\text{CH}_2$ et cyclooctène) ont été observés par RMN du proton à -60°C ⁹⁶⁻⁹⁸. Les réactions 14 et 16 montrent en outre que les deux voies possibles dans le cycle catalytique de l'hydrogénation, à savoir la voie dite de l'hydrure et celle dite insaturée, sont plausibles.

L'étude de 11 et 12 apporte un élément primordial dans la compréhension à la fois de la réaction d'insertion et de la réactivité des complexes contenant le ligand COD. En effet, Crabtree a démontré^{92,93}, à partir d'études cinétiques et d'observations pertinentes, que contrairement à 11, 12 ne transfert pas aisément ses hydrures au diène coordonné, en dépit du fait que dans les deux cas ils sont tous en position cis par rapport à l'une des doubles liaisons de COD. Les auteurs attribuent^{92,96} ainsi cette différence au fait que la liaison M-H est coplanaire avec les liens C=C et M-alcène, disposition plus favorable à l'insertion de l'alcène dans le lien métal-hydrogène[#] et qui n'existe pas dans l'isomère

[#]Thorn et Hoffmann parviennent à la même conclusion dans une étude théorique de l'insertion au moyen des orbitales moléculaires⁷⁷.

cis,trans-. Dans ce dernier cas, chaque lien M-H est orthogonal à l'unité M(C=C); 12 est d'ailleurs considéré⁹² comme un produit de désactivation temporaire dans le cycle de l'hydrogénation catalytique de COD.

Par conséquent, la situation où le groupement M(C=C)H n'est pas coplanaire explique, du moins en partie⁹⁹, la stabilité de plusieurs espèces hydruro-oléfiniques. C'est le cas par exemple des complexes $\text{RIr}(1,5\text{-COD})\text{P}_2$ (R = alkyle ou hydruure) dont la structure de $\text{Ir}(\text{CH}_3)(1,5\text{-COD})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2$ (13) a été déterminée¹⁰⁰. La mobilité conformationnelle de telles molécules a de plus été étudiée^{101,102}. Les analogues hydruures avec PPh_3 ¹⁰²⁻¹⁰⁴ et PPh_2Me ¹⁰² sont connus.



(13)

Pour compléter cette brève série de complexes Ir(I) avec le ligand COD, des chercheurs milanais ont préparé $\text{IrH}(\text{C}_4\text{H}_6)(\text{P-}i\text{-Pr}_3)_2$ ¹⁰⁵, dont la structure est tout à fait semblable à 13¹⁰⁶.

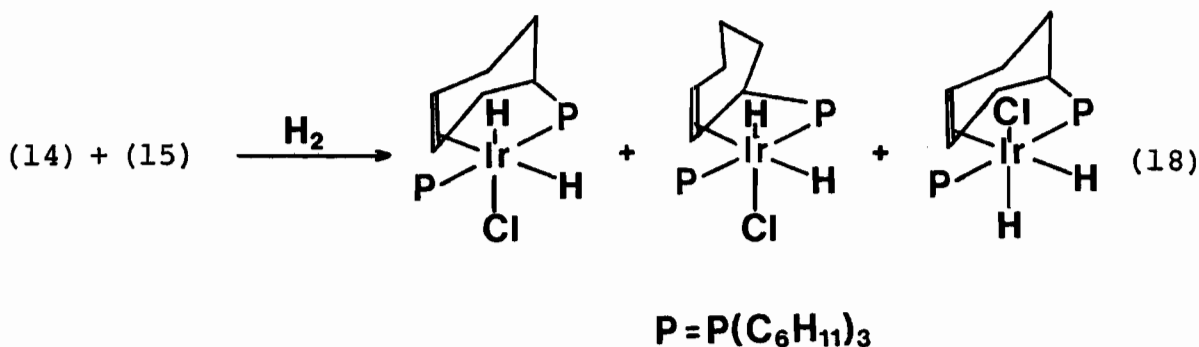
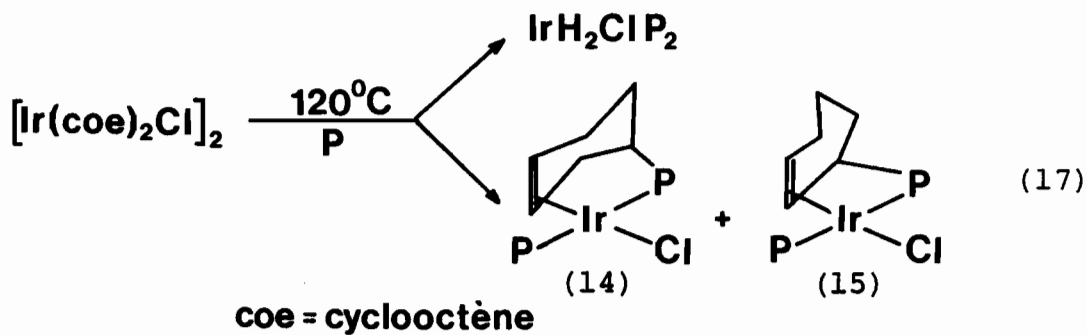
b. Autres métaux

Au cours d'une impressionnante série d'articles qui ont débuté en 1965 sur la catalyse homogène¹⁰⁷, Bailar et al. rapportaient la synthèse du complexe $[\{PtH(SnCl_3)P_2\}_2(1,5-COD)]$ et de quelques analogues contenant tous le ligand $SnCl_3^-$ ¹⁰⁸ (voir table I.2). Enfin, les espèces $RuClH(C_7H_8)P_2$ et $RuClH(1,5-COD)P_2$ (C_7H_8 = bicycloheptadiène) ont été préparées par Wilkinson et al. en 1968¹⁰⁹.

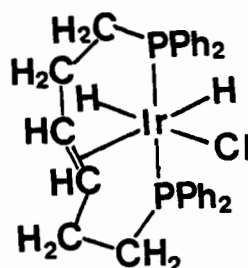
2. Autres complexes di- et trihydruro-oléfiniques

Bien que Crabtree et ses collaborateurs aient réclamé la primeur pour l'observation directe d'une espèce dihydruro-oléfinique⁹² (complexes 11 et 12), Pennella a rapporté presque un an auparavant la préparation de $RuH_2(\text{pentène-2})P_3$ à partir de RuH_4P_3 , ou encore de $RuH_2(N_2)P_3$ par addition de l'alcène¹¹⁰. Ce composé, détecté en solution par RMN-¹H, est considéré comme l'espèce active lors de l'isomérisation catalytique du pentène-2 au pentène-1 (voir la mise au point à la référence 298). Le complexe tétra-coordonné $[P(C_6H_{11})_3]Ir[P(C_6H_9)(C_6H_{11})_2]Cl$, dans lequel un groupe cyclohexyle a été déhydrogéné (pour former un cyclohexényle)¹¹¹, existe sous la forme de deux isomères (14 et 15); l'addition de dihydrogène conduit à la formation de trois isomères, de formule $[P(C_6H_{11})_3]H_2Ir[P(C_6H_9)(C_6H_{11})_2]Cl$ ^{111,112}, dont

étonnamment le double lien du groupe cyclohexényle est resté intact (réaction 18). Pour rester dans le même ordre d'idées

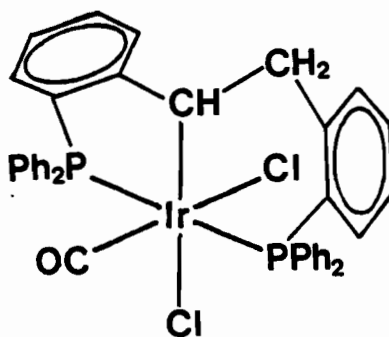


au sujet de ces produits constitués de métallocycles, Clark et al.¹¹³ ont rapporté la préparation de $\text{IrH}_2\text{Cl}(\text{BDPH})$ (16) à partir de $\text{IrCl}(\text{BDPH})$, BDPH = 1,6-bis(diphénylphosphino)-trans-hex-3-ène. Stable, 16 a très bien été caractérisé, entre autres par détermination de la structure cristalline par rayons-X; l'insaturation conserve sa disposition trans et les distances Ir-C (de l'alcène) de même que la longueur du lien C=C laissent entrevoir la faiblesse de la liaison métal-alcène. L'analogue $\text{IrH}_2\text{Cl}(\text{bdpps})$, bdpps = 2,2'-bis(diphénylphosphino)-trans-stilbène, n'a pu qu'être observé en solution



(16)

par spectroscopie¹¹⁴, contrairement à $\text{IrHCl}_2(\text{bdpps})$ qui a été isolé et caractérisé. Si l'espèce de départ $\text{IrCl}(\text{bdpps})$, utilisée avec H_2 et HCl pour former les 2 complexes précédents, est d'abord traitée avec CO (ou PPh_3) pour donner un composé penta-coordonné, ce dernier réagit par la suite avec HCl pour produire 17¹¹⁴. Aucune réaction n'est observée



(17)

avec H_2 dans les mêmes conditions. Il semble donc que la formation des complexes dihydruro-oléfiniques (au lieu de l'hydrogénation du double lien), à partir de précurseurs tétra-coordonnés contenant une insaturation à l'intérieur d'un métallocycle, est rendue possible grâce à la grande disponibilité de deux sites de coordination.

Tout récemment, un groupe de chercheurs français ont trouvé que ReH_7P_2 réagit facilement avec des diènes, cycliques et non-cycliques, pour former $\text{ReH}_3\text{P}_2(\eta^4\text{-diène})$ ¹¹⁵ (voir figure I.3). La conformation de la plupart de ceux-ci est mobile à 20°C, alors qu'à basse température, ils semblent tous avoir une structure pentagonale bipyramidale où les phosphines occupent les apex et les autres ligands, les positions équatoriales.

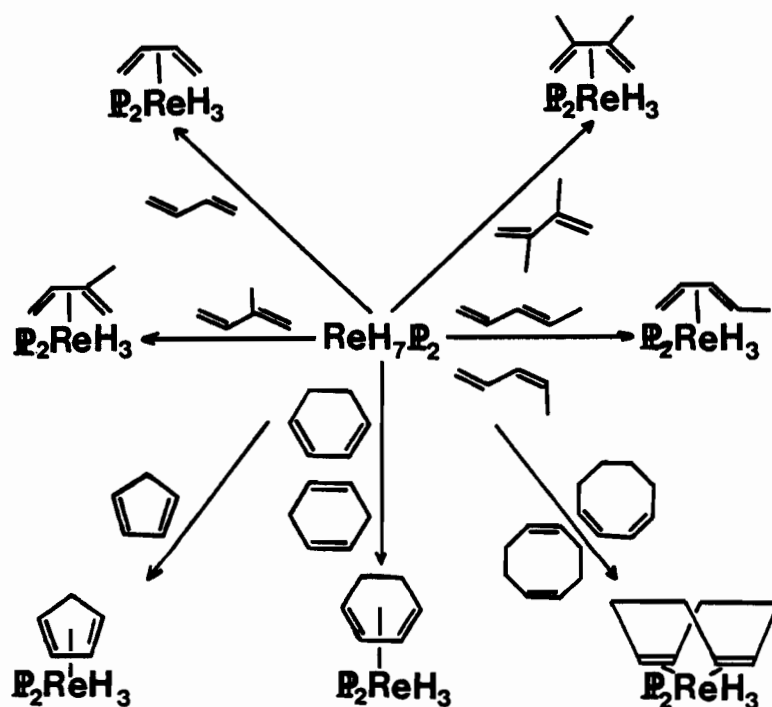
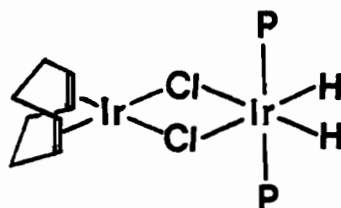


Figure I.3: Réactions de ReH_7P_2 avec les diènes cycliques et non-cycliques¹¹⁵

Finalement, des complexes tels $\text{Ir}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{Cl}_2(1,5\text{-COD})$ (18) sont aussi connus¹¹⁶. Cependant, cette catégorie de dimères, dans lesquels l'alcène et les ligands hydrures ne sont pas liés au même métal, n'a que peu d'intérêt dans le cadre de ce travail, puisque ce sont les monomères, semblables à ceux qui ont été décrits jusqu'à présent, qui constituent les espèces réactives lors des différentes réactions.

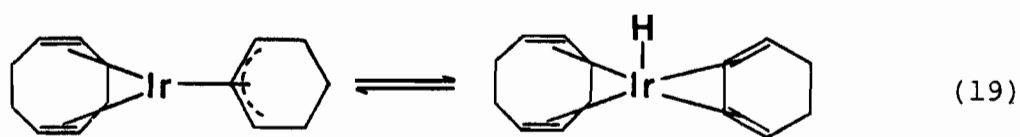


(18)

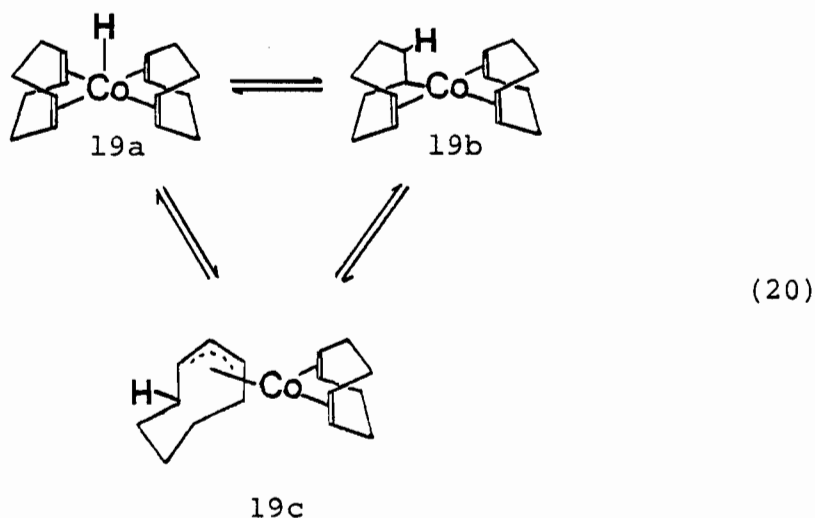
3. Complexes hydruro-polyène en équilibre avec la forme -ényle

La prochaine série de complexes abordés constitue principalement l'oeuvre d'un unique groupe dirigé par le Dr. Jörn Müller. Une impressionnante série d'articles a débuté en 1976 par une communication où il est fait état de complexes d'iridium (encore une fois!) dans lesquels un équilibre $\eta^3\text{-ényle} \rightleftharpoons \eta^4\text{-diène}$ s'établit avec la formation concomitante d'un lien Ir-H ¹¹⁷. Ainsi les composés

$(1,5\text{-COD})\text{Ir}(\eta^3\text{-ényle})$, où $\eta^3\text{-ényle} = 1\text{-}3\text{-}\eta\text{-C}_6\text{H}_9$ et $1\text{-}3\text{-}\eta\text{-C}_7\text{H}_{11}$, préparés par irradiation UV d'une solution de $[\text{IrCl}(1,5\text{-COD})]_2$ avec le cyclohexadiène-1,3 (ou le cycloheptadiène-1,3) en présence de $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$, sont tous deux en équilibre avec une forme hydrure aux environs de 20°C (équation 19).



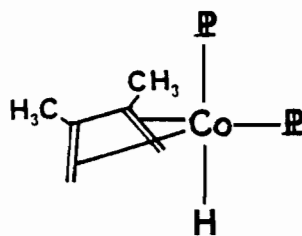
L'histoire de ce type de produits remonte cependant plus loin et a débuté sur une fausse note. En effet, Grard¹¹⁸ et Wilke¹¹⁹ rapportaient la synthèse de $\text{CoH}(1,5\text{-COD})_2$ par réduction de $\text{Co}(\text{acac})_3$, acac = acétylacétonato, avec l'hydrure de dialkylaluminium. D'après la complexité du spectre de RMN, l'équilibre suivant était postulé:



Peu après, Otsuka et al.¹²⁰ décrivaient un complexe semblable, formulé $\text{Co}(\text{C}_8\text{H}_{13})(\text{C}_8\text{H}_{12})$ et préparé à partir d'un mélange de CoCl_2 , de pyridine et de 1,5-COD dans le THF, lequel est traité avec du sodium métallique. La structure du composé correspond à 19c¹²¹; toutefois, des études spectroscopiques excluent l'équilibre vers la forme hydrure. Lehmkuhl et al. ont développé une troisième méthode de préparation¹²², par réduction électrochimique de $\text{Co}(\text{acac})_2$ en présence de 1,5-COD dans le méthanol (formation de 19c). Mais ce sont finalement les travaux de Bonnemann¹²³ qui ont permis de résoudre l'énigme; en effet, il a été démontré que 19a et 19b sont effectivement en équilibre en solution mais pas avec 19c. Voilà l'explication des différences de réactivité et de propriétés physiques de l'espèce 19 notées par les divers groupes de chercheurs. L'auteur a de plus suggéré que 19c pouvait aussi se réarranger en une forme hydruro-diène (réaction 21) à plus haute température. Les analogues de 19c avec l'iridium et le rhodium ont aussi été préparés¹⁰³.

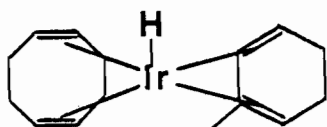
Un peu avant la première communication de Müller, $\text{CoHP}_2(\text{diène})$, 20, était synthétisé, lequel exhibe aussi l'équilibre $\eta^4\text{-diène} \rightleftharpoons \eta^3\text{-ényle}$ ¹²⁴.



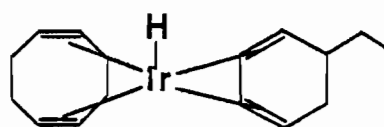


(20)

Après leur travail avec le cyclohexadiène et le cycloheptadiène, Müller et al. ont poursuivi les recherches en changeant le diène utilisé (mais toujours avec le 1,5-COD comme second ligand) et ont découvert les composés suivants en équilibre avec la forme ényle¹²⁵:



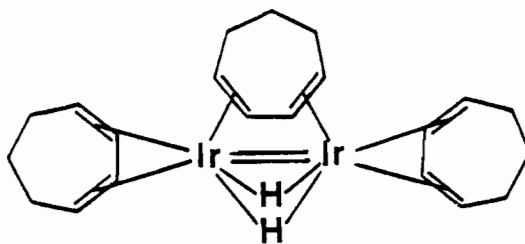
(21)



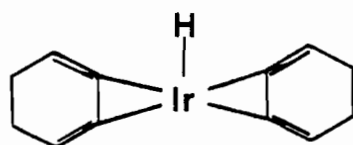
(22)

Avec le cycloheptatriène-1,3,5, seul le produit d'aspect 1-5-η-ényle est obtenu (aucun équilibre); avec un mélange de cyclooctatriène-1,3,5 et -1,3,6 la forme η⁵-ényle de même que le complexe hydruro-1-4-η-cyclooctatriène-1,3,6 sont formés, mais ne sont pas en équilibre l'un avec l'autre¹²⁶. Par la suite, les méthodes de synthèse ont été diversifiées.

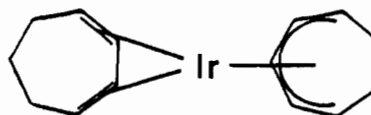
L'utilisation de $[\text{Ir}(\text{cyclohexadiène-1,3})_2\text{Cl}]$ et de $[\text{Ir}(\text{cycloheptadiène-1,3})_2\text{Cl}]$ comme produits de départ, en conjonction avec RLi, ont permis la production de plusieurs autres espèces comme^{126,127}:



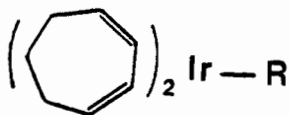
(23)



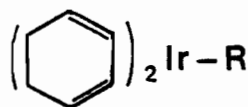
(24)



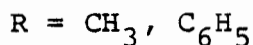
(25)



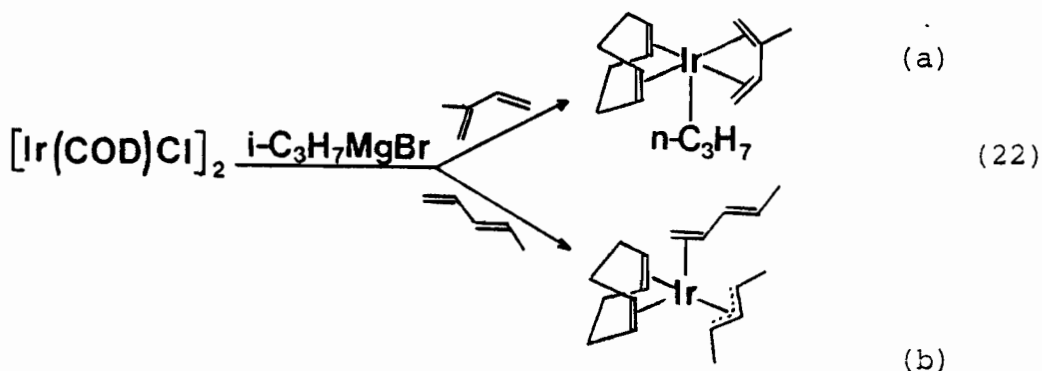
(26)



(27)



Il semble donc que l'équilibre entre la forme ényle et la forme diène est possible seulement lorsque le métal peut parvenir à la configuration électronique des gaz rares (i.e. la règle des 18 électrons). Ainsi, avec un ligand η^3 -cycloényle, la conversion à l'aspect hydruro- η^4 -cyclodiène permet à l'iridium d'accéder à la configuration du radon; par contre, avec un ligand η^5 -cycloényle, le métal répond déjà à la règle des 18 électrons. Il est d'ailleurs intéressant de noter que pour les analogues avec le rhodium, seule la forme η^3 -ényle est observée¹²⁸. Pour terminer cette section il est important de mentionner qu'aucun composé hydrure équivalent à 21, 22 ou 23 par exemple, n'a pu être préparé avec des diènes non-cycliques, comme l'isoprène ou le trans-pentadiène-1,3 (réaction 22)¹²⁹.



4. Complexes avec des monoènes non-cycliques

Hormis $[\text{IrH}_2(\text{ol})_2\text{L}_2]^+$ vu à la section 1, tous les autres complexes abordés comprenaient un alcène cyclique ou un polyène. Dans cette partie seront revus les composés hydrures avec des monoènes non-cycliques.

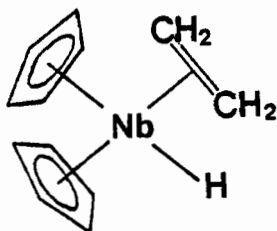
a. Composés stables

Le premier composé hydruro-éthylène a été isolé par Deeming et al.¹³⁰; il s'agit du trans- $[\text{PtH}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PEt}_3)_2]\text{BPh}_4$ (28) préparé à partir du trans- $[\text{PtH}(\text{NO}_3)(\text{PEt}_3)_2]$ dans le méthanol en présence de NaBPh_4 avec l'éthylène à pression atmosphérique. La stabilité de 28 est évidemment associée à la disposition trans des ligands hydruure et éthylène. L'isomère cis ou encore l'espèce dioléfinique représente probablement l'intermédiaire¹³¹ dans la préparation du dérivé alkyle $\text{PtRX}(\text{PR}_3)_2$, plutôt que le composé pentacoordonné $\text{PtHX}(\text{ol})(\text{PR}_3)_2$ ¹³². Clark et Kurosawa parvenaient aux mêmes conclusions en étudiant la réaction du trans- $[\text{PtHX}(\text{PR}_3)_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{PR}_3 = \text{PPh}_3, \text{PMe}_2\text{Ph}, \text{PPh}_2\text{Me}$) avec l'éthylène. Seul le complexe trans- $[\text{PtH}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_2\text{Me})_2]^+$ préparé à partir de l'intermédiaire trans- $[\text{PtH}(\text{acétone})(\text{PPh}_2\text{Me})_2]^+$ ¹³³ et l'éthylène à -50°C , fut effectivement observé¹³⁴. A 20°C , le trans- $[\text{Pt}(\text{Et})(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_2\text{Me})_2]^+$ est rapidement formé. Les auteurs concluaient que la réactivité des complexes

trans-[PtHL(PR₃)₂] face à l'insertion d'un alcène dans le lien Pt-H, est liée à la facilité d'accès de ce dernier au métal, donc à la facilité avec laquelle L est déplacé^{134,135a}. Quant à la stabilité de l'intermédiaire hydruro-oléfinique, elle est reliée à plusieurs facteurs dont la basicité de la phosphine PR₃ et la nature de l'alcène¹³⁴.

Le composé ReH(C₂H₄)(diphos)₂ a été préparé par déplacement de N₂ de ReH(N₂)(diphos)₂ sous pression d'éthylène^{135b}.

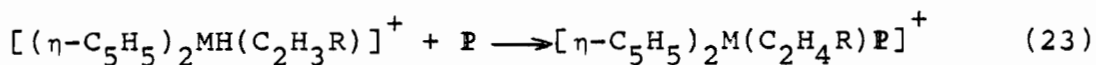
Les complexes abordés dans les pages suivantes contiennent tous le ligand η⁵-cyclopentadiényle, C₅H₅⁻ ou Cp. Le tout premier composé de cette série a été synthétisé à partir de Cp₂NbH₃ et l'éthylène pour donner Cp₂NbH(C₂H₄), (29)¹³⁶.



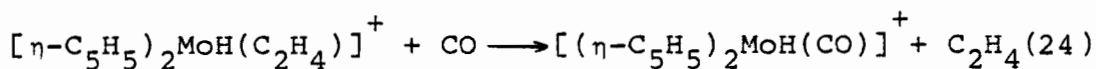
(29)

Peu après, les analogues cationiques avec le molybdène et le tungstène ont été préparés par la réaction de Cp₂MCl₂ avec un excès du dimère dichlorure d'éthylaluminium dans le benzène; Cp₂MoCl(C₂H₅) est aussi formé selon un rendement équivalent¹³⁷. La synthèse du [Cp₂WH(CH₂=CHCH₃)]⁺ (endo- et exo-) est possible en utilisant le chlorure d'isopropylmagnésium. La chimie de ces complexes (M = Mo, W) s'est

avérée très intéressante¹³⁸. D'une part, ceux-ci peuvent être facilement déprotonés, au moyen d'une base aqueuse, pour former les composés oléfiniques neutres et la réaction est réversible. D'autre part, mis en présence de triphénylphosphine, l'insertion survient et les dérivés éthyloxy sont formés (réaction 23). Cependant, avec CO, le cation carbonylhydrure est isolé (réaction 24).



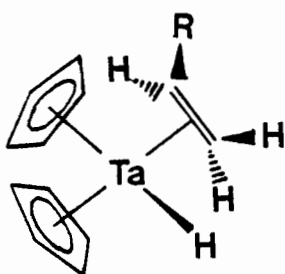
M = Mo, R = H; M = W, R = H, CH₃
(seul le dérivé n-propyl est formé)



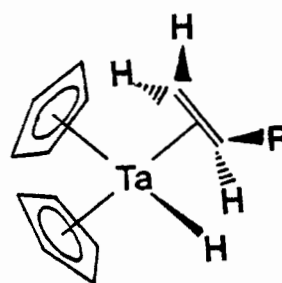
Ce n'est qu'en 1978 que les analogues de 29 avec le tantale[#] ont été préparés¹³⁹. Ainsi les complexes Cp₂TaHL où L = propène (Pr), butène (Bu), pentène-1 et cyclopentène ont été synthétisés à partir de Cp₂TaCl₂ et du réactif de Grignard approprié. En se basant sur les spectres de RMN, les auteurs ont suggéré qu'avec le propène et le butène, les composés se

[#]L'unique complexe hydruro-oléfinique du zirconium est le ZrH₂(COT), COT = cyclooctatétrène, dont seulement l'infra-rouge a été rapporté¹⁴⁰.

présentent sous la forme de deux isomères, l'exo- (30) et l'endo- (31) (aucun butène-2 n'est observé). La réaction du Cp_2TaCl_2 avec $i\text{-PrMgCl}$ donne un mélange d'endo- et d'exo-, alors qu'avec $n\text{-PrMgCl}$, un seul isomère est formé; de la même façon un seul isomère apparaît avec $n\text{-BuMgCl}$, différent de celui qui est préparé avec $s\text{-BuMgCl}$.



(30, exo-)



(31, endo-)

La forme exo- ne réagit pas avec les isocyanures, alors qu'avec CO, l'alcène est déplacé et $\text{Cp}_2\text{Ta}(\text{CO})\text{H}$ en résulte; toutefois, dans le cas de 31, l'insertion est induite par la réaction avec CO ou $\text{R}'\text{NC}$ et le produit observé est Cp_2TaRL ($\text{R} = \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9$; $\text{L} = \text{CO}, \text{R}'\text{NR}$)^{141,142}. Il est important de noter que, de l'avis même des auteurs¹³⁹, l'assignation des isomères est quelque peu spéculative et non sans équivoque. Après de vaines tentatives pour promouvoir l'insertion de CO ou de $\text{R}'\text{NC}$ dans le lien tantale-alkyle, les chercheurs se tournèrent vers les analogues avec le niobium dans l'espoir, à cause de leur plus grande réactivité, de forcer cette réaction. Puisque la méthode utilisée par Tebbe et Parshall

pour la synthèse de $\text{Cp}_2\text{NbH}(\text{C}_2\text{H}_4)^{136}$ n'est pas efficace pour d'autres oléfines, Klazinga et Teuben se sont servi du procédé original employé pour les composés de tantaless¹³⁹. Ainsi les complexes Cp_2NbHL , où L = propène, butène-1 et pentène-1, ont été préparés¹⁴³; avec le propène, les deux isomères sont formés en quantités égales, quoique la forme endo- prédomine initialement. Contrairement au Ta, seule la configuration endo- $\text{Cp}_2\text{NbH}(\text{C}_4\text{H}_9)$ est obtenue à partir du $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{MgCl}$ ou $s\text{-C}_4\text{H}_9\text{MgCl}$. Les formes endo- et exo- présentent le même type de réactivité que dans le cas du tantale envers CO ou $\text{R}'\text{NC}$; cependant les espèces $\text{Cp}_2\text{NbR}(\text{CO})$ et $\text{Cp}_2\text{NbR}(\text{R}'\text{NC})$ ne sont pas plus réactives quant à l'insertion de CO ou de $\text{R}'\text{NC}$ dans le lien niobium-alkyle. La formation de $\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{CO})(\text{COC}_2\text{H}_5)$ à partir de $\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_4)$ a toutefois été observée¹⁴⁴ mais sous des conditions beaucoup plus rigoureuses de température et de pression.

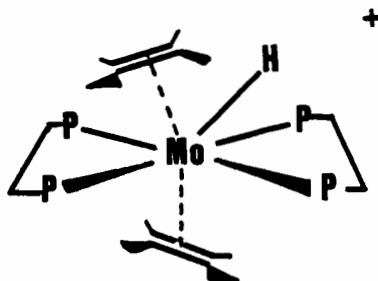
La grande rigidité du lien M-ol des complexes de Ta et Nb est probablement responsable de leur bonne stabilité; la détermination de la structure cristalline de $\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_4)$, sans doute très similaire à l'analogue hydrure¹⁴⁵, de même que différentes mesures spectroscopiques^{139,145,146} suggèrent en effet que la liaison métal-alcène tend plutôt vers la formation d'un métallocycle. Cette hypothèse est renforcée par la réactivité des complexes (absence d'isomérisation^{139,143} et insertion difficile pour

les produits de tantale¹⁴³). Enfin, étant donné la similitude des propriétés des composés de Mo et W avec ceux de Ta et Nb, une telle tendance vers un métallocycle est vraisemblablement présente.

b. Complexes de plus grande réactivité

Les prochains complexes abordés sont pour la plupart instables face à la dissociation de l'alcène ou à l'insertion dans le lien métal-hydrogène et cette instabilité sera soulignée au passage.

Ce n'est qu'en 1975 que Byrne et al. ont observé directement (par RMN) pour la première fois le processus d'insertion - "dé-sertion"¹⁴⁷. En effet, à -85°C, l'espèce $[\text{MoH}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{diphos})_2]^+$ (32), préparée par protonation de $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{diphos})_2$ au moyen de l'acide trifluoroacétique, existe principalement sous la forme hydrure (résonance à δ -8.23 ppm, intégration 1H); à 7°C, la molécule d'éthylène la plus près¹⁴⁸ s'insère rapidement et réversiblement dans le lien M-H pour former un ligand éthyle (résonance à δ -1.33 ppm, intégration 5H). L'analogie avec le tungsten

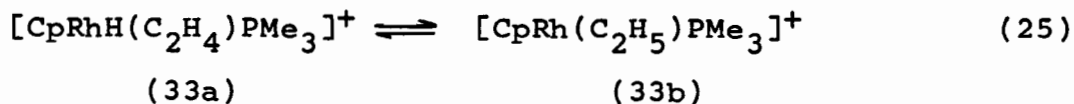


(32)

se comporte de la même façon¹⁴⁷. Le $\text{NbH}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{dmpe})_2$ ($\text{dmpe} = \text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$) a aussi été préparé par Schrock¹⁴⁹; contrairement aux cas précédents, l'équilibre avec la forme alkyle n'est pas observé (même à 95°C).

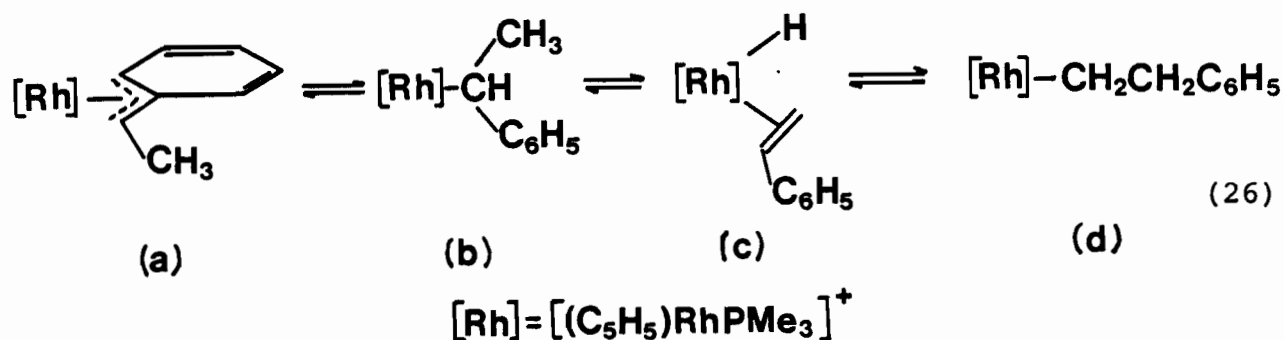
La toute récente synthèse de $\text{CpWH}(\text{CO})_2(\text{C}_2\text{H}_4)$ a été réalisée par photolyse de $\text{CpW}(\text{CO})_3(\text{C}_2\text{H}_5)$ à -20°C ¹⁵⁰. Par rapport à $[\text{Cp}_2\text{WH}(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$ ¹³⁷, le complexe avec un seul cyclopentadiényle est plus instable, ce qui est une indication du rôle stabilisateur joué par les ligands Cp dans ce type de composés. La formation de l'hydruro-dicarbonyle requiert évidemment une rapide élimination d'un hydrogène en position bêta du ligand alkyle après la perte d'un CO.

La série de complexes avec des métaux du groupe VIII est beaucoup plus importante. Tout d'abord, le cation $[\text{CpRhH}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{PMe}_3]^+$, 33, préparé par protonation, est en équilibre avec la forme alkyle, lequel processus est d'ailleurs confirmé par des expériences de deutération¹⁵¹.



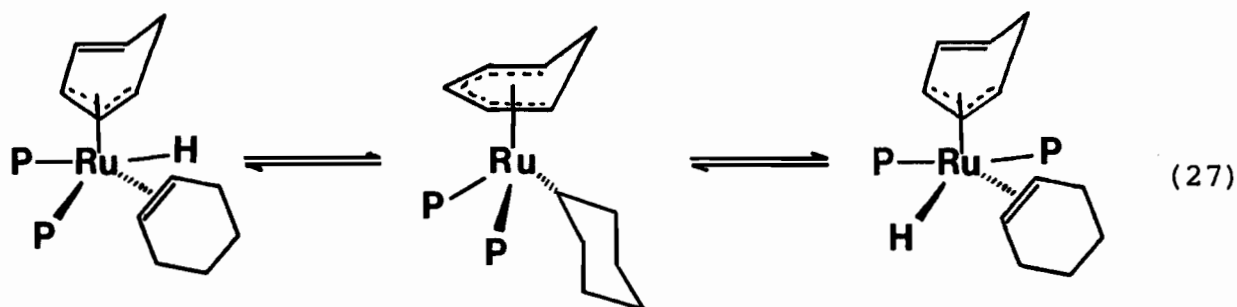
De plus, 33 réagit avec CO et $\text{P}(\text{i-Pr})_3(\text{L})$ par substitution de l'éthylène pour produire $[\text{CpRhHLPMe}_3]^+$ qui peut être déprotoné. Cependant, avec C_2H_4 ou NaX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), c'est plutôt 33b qui entre en jeu puisque ce sont les

complexes $[\text{CpRh}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{PMe}_3]^+$ et $\text{CpRh}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{PMe}_3)\text{X}$ qui sont formés^{151,152}. Par la suite, le même groupe a synthétisé les analogues $[\text{CpRhH}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{P}_2]^+$ ($\text{P} = \text{P-}i\text{-Pr}_3$ et PMe_2Ph) et $[\text{CpRhH}(\text{CH}_2\text{CHCH}_3)\text{PMe}_3]^+$ qui présentent le même équilibre entre les formes hydruro-alcène et alkyle et dont les propriétés sont fort semblables à 33^{152,153}. La protonation du complexe de styrène $\text{CpRh}(\text{CH}_2\text{CHC}_6\text{H}_5)\text{PMe}_3$ conduit à la forme allyle, $[\text{CpRh}(\eta^3\text{-CH}_3\text{CHC}_6\text{H}_5)\text{PMe}_3]^+$ (34a), laquelle est en équilibre avec les configurations b, c et d (réaction 26)¹⁵³.



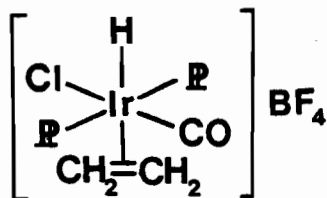
Sous l'effet de la chaleur, CpRuRP_2 perd une phosphine, suivie de l'élimination d'un hydrogène en position β de l'alkyle, pour produire les espèces hydruro-oléfiniques $\text{CpRuHP}(\text{CH}_2=\text{CHR}')$, $\text{R}' = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ ¹⁵⁴. Celles-ci ont été identifiées par RMN-¹H et réagissent lentement avec la phosphine libérée pour donner CpRuHP_2 . Wilkinson et al. ont synthétisé le complexe $\text{RuH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)$ qui existe sous la forme de deux isomères (dont l'un est thermo-

dynamiquement plus stable)¹⁵⁵. Toujours avec le ruthénium, l'équilibre suivant est observé à 20°C alors qu'à -70°C seule la forme hydrure existe.



A l'aide de ce système, les auteurs ont en outre démontré que la coordination de l'hexène est l'étape déterminante de la vitesse de réaction, plutôt que l'insertion, dans l'isomérisation des alcènes utilisant ce type de catalyseur¹⁵⁶.

Olgemöller et Beck ont préparé l'espèce cationique $[\text{IrH}(\text{CO})\text{ClP}_2(\text{C}_2\text{H}_4)]\text{BF}_4$ ¹⁵⁷, 35, par substitution du ligand tétrafluoroborate, dans le complexe neutre $\text{IrH}(\text{CO})\text{ClP}_3(\text{FBF}_3)$, par l'éthylène à -40°C. La structure de 35, instable au-dessus de 0°C, a été déterminée par RMN-¹H.



(35)

Par la suite, l'analogue avec le propène a été rapporté¹⁵⁸, mais aucun détail concernant sa caractérisation n'a été

fourni. De plus, dans un article ultérieur¹⁵⁹, les auteurs citent à nouveau la préparation du cation 35, mais ne mentionnent pas la réaction avec le propène, ce qui laisse supposer que le complexe est probablement très difficile à analyser. A ce stade-ci de notre étude, il est important de noter que, de façon très générale, les composés oléfiniques d'iridium(III) sont moins stables que ceux d'iridium(I) car le métal est alors moins disponible pour former un métallocycle avec l'alcène.

En dernier lieu, les complexes $\text{CoH(ol)(PMe}_3)_3$ ($\text{ol} = \text{C}_2\text{H}_4$, C_3H_6 et C_5H_8) ont été synthétisés à partir de $\text{K[Co(ol)PMe}_3)_3]$ dans le méthanol^{160a}. Bien que très peu de détails aient été inclus dans cette communication, le composé d'éthylène semble en équilibre plus ou moins rapide avec la forme éthyle et catalyse l'isomérisation du 1-pentène au 2-pentène. Et tout récemment, $[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{H}]\text{BF}_4$, $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_4\text{Et}$, a été préparé par protonation de l'espèce neutre^{160b}.

5. Complexes avec des alcènes "activés"

Une autre approche adoptée dans la synthèse des complexes hydruro-oléfiniques est l'emploi d'oléfines "activés". Ce dernier terme est utilisé pour décrire un alcène substitué par des groupes électro-accepteurs qui favorisent la formation du lien π entre le métal et l'alcène en abaissant l'énergie de l'orbitale antiliante π^* de la liaison $\text{C}=\text{C}$ (elle devient

ainsi plus accessible aux électrons des orbitales d appropriées)¹⁶¹. Le résultat est donc un accroissement de la force du lien qui se traduit par la tendance à former un métallocycle et se reflète dans les propriétés physiques et chimiques du complexe.

L'histoire de ce type de composé a débuté par un faux pas. En effet, Clark et Tsang croyaient avoir préparé le $\text{PtHCl}(\text{C}_2\text{F}_4)(\text{PEt}_3)_2$, à partir de $\text{PtHCl}(\text{PEt}_3)_2$ et $\text{CF}_2=\text{CF}_2$, bien qu'aucun signal hydrure ne fût détecté par RMN¹⁶². Après étude par diffraction des rayons-X, l'échantillon en question s'avéra être le trans- $[\text{PtCl}(\text{CO})(\text{PEt}_3)_2]\text{BF}_4$ ¹⁶³ formé à partir de l'interaction de C_2F_4 avec la surface de verre du contenant utilisé ainsi que par l'abstraction de CO du solvant. La primeur revient donc à Baddley et al. qui ont synthétisé le complexe $\text{PtH}(\text{CN})(\text{TCNE})(\text{PEt}_3)_2$, TCNE = tétracyanoéthylène (et l'analogue deutéré)¹⁶⁴. "L'activation" de cet alcène par les quatre groupes CN^- en fait l'un des π -accepteurs les plus puissants¹⁶⁴⁻¹⁶⁶, de sorte qu'il n'est pas exagéré de décrire le lien M-TCNE comme étant un véritable métallocycle.

C'est d'ailleurs en collaboration avec Baddley que Fraser a préparé la série $\text{IrH}(\text{CO})\text{P}_2(\text{ol})$, où $\text{ol} = \text{trans-NCCH=CHCN}$ (36a), trans- $\text{NCCH=CHC}_6\text{H}_5$ (36b), trans- $\text{CH}_3\text{COOCCH=CHCOOCH}_3$ (36c), trans- HOOCCH=CHCOOH (36d) et $(\text{CN})_2\text{C=CHC}_6\text{H}_5$ (36e) à partir de $\text{IrH}(\text{CO})\text{P}_3$ (1) surtout, de $\text{IrH}(\text{CO})_2\text{P}_2$ (37) et $\text{IrH}_3(\text{CO})\text{P}_2$ ¹⁶⁷. Les analogues deutérés de 36 de même que

$\text{IrH}(\text{CO})(\text{AsPh}_3)_3(\text{NCCH}=\text{CHCN})$ ont aussi été synthétisés. Avec $\text{NCCH}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$, $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CHCl}$ et $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}=\text{CHCOH}$, aucune réaction n'est observée avec 1, alors qu'avec l'anhydride maléique, aucun produit n'a pu être isolé. De plus, contrairement à l'acide fumarique, les acides maléique (cis- $\text{HOOCCH}=\text{CHCOOH}$) et cinnamique (probablement le trans- $\text{HOOCCH}=\text{CHC}_6\text{H}_5$)[‡] ne font que protoner les complexes de départ 1 et 37¹⁶⁸.

La structure cristalline de 36a a été déterminée par rayons-X¹⁶⁹; de forme trigonale bipyramidale, les deux phosphores ainsi que le double lien de l'alcène constituent le plan équatorial. Les données structurales et spectroscopiques¹⁶⁷ indiquent la formation d'un métallocycle. Le groupement $\text{M}(\text{C}=\text{C})\text{H}$ n'est pas coplanaire et la rigidité du lien $\text{M}-\text{ol}$ rend difficile la rotation du segment $\text{C}=\text{C}$, de sorte que la réaction d'insertion n'est pas observée. De plus, l'existence même du fort lien $\pi_{\text{M}-\text{ol}}$ pourrait rendre l'orbitale antiliante π^* de l'alcène moins susceptible d'interagir avec l'orbitale σ de l'hydrure, donc moins favorable à l'insertion^{69,70,77,80}. Bien que les spectres de RMN des congénères de 36a n'aient pas tous été aussi bien résolus et

[‡]Il n'est fait nulle part mention de quel isomère il s'agit; mais face à la plus grande stabilité du trans, il est probable que ce soit celui que les auteurs aient utilisé.

que les structures n'aient pas été étudiées, ils présentent tous les mêmes caractéristiques¹⁷⁰; toutefois la possibilité d'isomères géométriques a été soulevée pour 36e (alcène non-symétrique) alors que 36b décompose en solution (rien n'a été élaboré à ce sujet)¹⁶⁷.

La réaction de l'acrylonitrile ($\text{CH}_2=\text{CHCN}$) avec $\text{IrH}(\text{CO})\text{P}_3$ a aussi été décrite¹⁷¹. D'après l'analyse élémentaire et le spectre IR, Fraser et Baddley ont conclu qu'il s'agissait d'un composé contenant deux unités d'acrylonitrile par complexe, c'est-à-dire $\text{Ir}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})(\text{CO})\text{P}_2(\text{CH}_2=\text{CHCN})$ (38). Il proviendrait de la formation initiale d'un intermédiaire instable hydruro-oléfinique suivie d'une insertion et de l'addition d'une seconde molécule de $\text{CH}_2=\text{CHCN}$ ^{171,172}. Cette formulation semble corroborée par le déplacement de l'acrylonitrile par un excès de fumaronitrile (trans- $\text{NCCH}=\text{CHCN}$) pour donner $\text{Ir}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})(\text{CO})\text{P}_2(\text{NCCH}=\text{CHCN})$. Cependant aucun spectre de RMN de ces substances n'a été rapporté de sorte qu'il est très difficile de juger s'il s'agit bien de complexes avec le β -cyanoéthyle plutôt que l' α -cyanoéthyle. De plus, les analyses élémentaires de 38 sont assez imprécises lorsque le produit est isolé d'un mélange benzène-acrylonitrile, alors qu'elles sont meilleures lorsqu'il est recristallisé de l'acrylonitrile; mais alors, le spectre IR est différent¹⁷³. Aucune explication n'en a été apportée.

La réaction du TCNE avec $\text{IrH}(\text{CO})\text{P}_3$, $\text{IrH}(\text{CO})_2\text{P}_2$ et $\text{IrH}_3(\text{CO})\text{P}_2$ conduit au composé $\text{Ir}(\text{C}_6\text{N}_4\text{H})(\text{CO})(\text{TCNE})\text{P}_2$ dans lequel le ligand $\text{C}_6\text{N}_4\text{H}$ est relié au métal par l'atome d'azote de l'un des groupes cyano¹⁷⁴⁻¹⁷⁶. Tout comme dans le cas précédent avec l'acrylonitrile, un intermédiaire hydruro-oléfinique est probablement impliqué. Enfin, $(\text{NC})_2\text{C}=\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$ présente la même réactivité que TCNE envers $\text{IrH}(\text{CO})_2\text{P}_2$ alors que 36e est formé à partir de 1¹⁷⁷.

Pour terminer ces considérations, il importe de noter que l'interaction des fluorooléfines avec les complexes hydrures des métaux de transition semble toujours donner les dérivés fluoroalkyles¹⁷⁸; c'est donc dire que les espèces hydruro-fluorooléfines sont très instables face à l'insertion: l'explication en est peut-être une très grande stabilité^{178a} du lien métal-fluorocarbone par rapport à celui métal-hydrocarbone.

Table I.2: Survol des complexes hydruro-oléfiniques

<u>#</u> ¹	<u>complexe</u>	<u>$\nu(M-H), \text{cm}^{-1}$</u>	<u>RMN-¹H</u> <u>M-H, δ, ppm²</u>	<u>struct.</u> ²	<u>réf.</u>
	Zr(COT)H ₂ ³	1537, 1310	-	N	140
29	NbCp ₂ H(C ₂ H ₄)	1735	-2.95 (s)	O	136
	NbCp ₂ H(ol)			O	143
	ol: C ₃ H ₆		-2.84		
	C ₄ H ₈	1600	-3.04		
	C ₅ H ₁₀		-2.79		
	NbH(C ₂ H ₄) ₂ (dmpe) ⁴	1550	-2.94 (tt)	N	149
	TaCp ₂ H(ol)				139
	ol: CH ₂ =CHCH ₃	1750-1500	-3.10, -3.36 (s)	O	
	CH ₂ =CHC ₂ H ₅		-3.05, -3.68 (s)	O	
	CH ₂ =CHC ₃ H ₇		-3.32 (s)	O	
	cyclopentène		-3.03 (s)	N	
	[MoCp ₂ H(C ₂ H ₄)]PF ₆	1840	-3.0	O	137, 138
32	[MoH(C ₂ H ₄) ₂ (diphos) ₂]OOCF ₃	-	-8.23	O	147

Table I.2: (suite)

<u>#</u> ¹	<u>complexe</u>	<u>v(M-H), cm⁻¹</u>	<u>RMN-¹H</u> <u>M-H, δ, ppm</u> ²	<u>struct.</u> ²	<u>réf.</u>
	[WCp ₂ H(C ₂ H ₄)]PF ₆	1840	-6.58	O	137, 138
	[WCp ₂ H(CH ₂ CHCH ₃)]PF ₆	1970	-6.79, -6.65	O	138
	WCpH(CO) ₂ (C ₂ H ₄)	-	-5.71 (s)	O	150
	ReH ₃ P ₂ (η ⁴ -diène)			O	115
	CH ₂ =CH-CH=CH ₂	1960, 1925	-6.1 (t)		
	CH ₂ =C(CH ₃)-C(CH ₃)=CH ₂	1950, 1900	-6.6 (t)		
	CH ₂ =CH-C(CH ₃)=CH ₂	1980, 1940	-6.2 (t)		
	CH ₂ =CH-CH=CHCH ₃	1960, 1930	-6.2		
	C ₅ H ₆	-	-6.15 (t)		
	C ₆ H ₈	1925, 1900	-6.55 (t)		
	1,5-COD	1960, 1920	-4.9, -7.3 (t)		
	ReH(C ₂ H ₄)(diphos) ₂	1910	-6.92 (q)	O	135b
	RuH ₂ (2-pentène)P ₃	-	-10.0 (q)	N	110
	RuCpH(CH ₂ =CHR)P			O	154
	R: H	-	-11.33 (d)		
	Me	-	-10.28 (d)		
	Et	-	-		

Table I.2: (suite)

<u>#</u> ¹	<u>complexe</u>	<u>$\nu(\text{M-H}), \text{cm}^{-1}$</u>	<u>RMN-¹H M-H, δ, ppm</u> ²	<u>struct.</u> ²	<u>réf.</u>
	$\text{RuH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)(\text{C}_2\text{H}_4)\text{P}_2$	1940	-3.3, -6.5	O	155
	$\text{RuH}(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_7)(\text{C}_6\text{H}_{10})\text{P}_2$	2010, 1960	-17.6	N	156
	$\text{RuClH}(\text{diol})\text{P}_2$			O	109
	diol: 1,5-COD	-	-18.9 (t)		
	NBD ⁵	2080	-18.9 (t)		
19	$\text{CoH}(1,5\text{-COD})_2$	-	-	O	123
20	$\text{CoH}(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2)\text{P}_2$	1862	-17.7 (dd)	O	124
	$\text{CoH}(\text{ol})(\text{PMe}_3)_3$			O	160a
	ol: C_2H_4	1850	-		
	C_3H_6	-	-		
	C_5H_8	-	-		
	$[\text{CoCp}^*\text{H}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]\text{BF}_4$	-	-12.1 (q)	O	160b
	Cp*: $\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et}$				
	$[\text{RhCpH}(\text{CH}_2=\text{CHR})(\text{PMe}_3)]\text{BF}_4$			O	151, 153
33a	R: H	2020	-10.5 (dd)		
	Me	2030	-10.3 (dd)		

Table I.2: (suite)

# ¹	complexe	$\nu(\text{M-H}), \text{cm}^{-1}$	RMN- ¹ H M-H, δ , ppm ²	struct. ²	réf.
	$[\text{RhCpH}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{P-i-Pr}_3)]\text{BF}_4$	2060	-10.3 (dd)	O	152, 153
	$[\text{RhCpH}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_2\text{Ph})]\text{BF}_4$	2030	-10.3 (dd)	O	152, 153
	$\text{IrH}(\text{PR}_3)_2(1,5\text{-COD})$			O	
	PR ₃ : PPh ₃	2100	-13.7 (t)		103, 104
	PPh ₂ Me	-	-14.0		102
	PPhMe ₂	-	-14.1		102
	$\text{IrH}(\text{C}_4\text{H}_6)(\text{P-i-Pr}_3)_2$	2070	-16.9 (t)	O	105
8	$[\text{IrHX}_2(1,5\text{-COD})]_2$			O	81, 83
	X: Cl	2261	-		
	Br	2239	-		
	I	2188	-		
	$\text{IrHCl}(\text{CN})(1,5\text{-COD})$	2140	-14.1 (s)	O	84
	$\text{IrHX}_2(1,5\text{-COD})\text{P}$			O	86
	X: Cl	2250	-12.8 (d)		
	Br	2250	-12.5 (d)		
	I	2240	-11.8 (d)		
	CN	2215	-15.0		

Table I.2: (suite)

<u>#¹</u>	<u>complexe</u>	<u>$\nu(\text{M-H}), \text{cm}^{-1}$</u>	<u>$\text{RMN-}^1\text{H}$ $\text{M-H}, \delta, \text{ppm}$</u>	<u>struct.²</u>	<u>réf.</u>
	$\text{IrHX}_2(1,5\text{-COD})(\text{PMePh}_2)$			0	87
	X: Br	2233	-13.0 (d)		
	I	2260	-12.3 (d)		
	$[\text{IrHX}(1,5\text{-COD})(\text{PMePh}_2)_2]\text{PF}_6$			0	88
	X: Cl	2210, 2200	-14.8, -16.1 (t)		
	Br	2250, 2200	-14.2, -15.5 (t)		
	I	2230, 2200	-13.0, -13.0 (t)		
	$[\text{IrHX}(1,5\text{-COD})(\text{PPh}_2\text{OMe})_2]\text{PF}_6$			0	87
	X: Cl	2250	-14.6 (t)		
	Br	2250	-13.9 (t)		
	I	2230	-12.9 (t)		
	$\text{IrHX}(1,5\text{-COD})(\text{PEtPh}_2)_2]\text{PF}_6$			0	87
	X: Cl	2260	-		
	Br	2260	-		
	$[\text{IrHCl}(\text{chel})(\text{diol})]\text{PF}_6^6$	2160-2240	-	0	90

Table I.2: (suite)

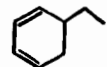
# ¹	complexe	$\nu(\text{M-H}), \text{cm}^{-1}$	RMN- ¹ H M-H, δ , ppm ²	struct. ²	réf.
11	<u>cis</u> -[IrH ₂ (1,5-COD)(PR ₃) ₂]PF ₆ PR ₃ : PMePh ₂ PPh ₃ Pn-Bu ₃ κ^2 diphos κ^2 diop ⁷	- - - 2010, 2160 -	-9.8 (dd), -13.7 (t) -9.7 (dd), -12.63 (dd) -11.0 (dd), -14.2 (t) -9.8 (dd), -13.2 (t) -9.6 (dd), -14.1 (t)	O	91-93
12	<u>cis,trans</u> -[IrH ₂ (1,5-COD)(PR ₃) ₂]PF ₆ PR ₃ : PMePh ₂ PPh ₃ [IrH ₂ (1,5-COD)(PR ₃)py]PF ₆ PR ₃ : PCy ₃ P-i-Pr ₃ IrH(1,5-COD)(η^4 -diène)	2170 - - - -	-13.6 (t) -13.3 (t) -18.0 (d), -12.7 (d) -18.0 (d), -12.4 (d)	O O O	91-93 91-93
21	diène: 	2010	-11.43 (s)		117,125
22		2030	-11.73		125
		1992	-11.14 (s)		126

Table I.2: (suite)

<u>#</u> ¹	<u>complexe</u>	<u>$\nu(\text{M-H}), \text{cm}^{-1}$</u>	<u>RMN-¹H</u> <u>M-H, δ, ppm</u> ²	<u>struct.</u> ²	<u>réf.</u>
23	$\text{IrH}(\text{C}_6\text{H}_8)_2$	2025	-11.51 (s)	O	126,127
	$[\text{IrH}_2(\text{ol})_2\text{P}_2]\text{BF}_4$			O	96,98
	ol: C_2H_4	-	-		
	$\text{CH}_2=\text{CHPh}$	-	-		
	cyclooctène	-	-12.2 (t), -10.2 (t)		
	$\text{IrH}_2\text{ClPCy}_3[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_9)(\text{C}_6\text{H}_{11})_2]$	2210, 2120	-23.2, -25.3, -10.5, -7.2	O	111,112
16	$\text{IrH}_2\text{Cl}(\text{BDPH})^8$	2200, 2095	-11.5, -22.8	O	113
	$\text{IrH}_2\text{Cl}(\text{bdpps})^9$	-	- -	O	114
	$\text{IrHCl}_2(\text{bdpps})$	-	- -	O	114
35	$[\text{IrH}(\text{CO})\text{ClP}_2(\text{C}_2\text{H}_4)]\text{BF}_4$	-	-7.35 (t)	O	157
27	$\text{Ir}_2\text{H}_2(\text{C}_7\text{H}_{10})_3$	-	-11.02 (s), -16.76 (s)	O	126,127
	$\text{PtH}(\text{SnCl}_3)_2(1,5\text{-COD})$	2200, 2100	--	N	108a
	$[\text{PtH}(\text{SnCl}_3)_2]_2\text{NBD}^5$	2220	--	N	108b
	$[\text{PtH}(\text{C}_6\text{H}_8)_2]\text{SnCl}_3$	2030	--	N	108b
	$\text{PtH}(\text{SnCl}_3)(\text{coe})\text{P}_2^{10}$	2025	--	N	108b
	$\text{PtH}(\text{SnCl}_3)(\text{C}_8\text{H}_{16})\text{P}_2$	2020	--	N	108b

Table I.2: (suite)

<u>#</u> ¹	<u>complexe</u>	<u>$\nu(\text{M-H}), \text{cm}^{-1}$</u>	<u>$\text{RMN-}^1\text{H}$ $\text{M-H}, \delta, \text{ppm}^2$</u>	<u>struct.</u> ²	<u>réf.</u>
28	$[\text{PtH}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PR}_3)_2]\text{BPh}_4$ PR ₃ : PEt ₃ PPh ₂ Me	2206 -	-7.2 -6.32 (t)	O	130, 131 134
<u>complexes avec des alcènes activés</u>					
	$\text{IrH}(\text{CO})(\text{ol})\text{P}_2$			O	73
36a	ol: NCCH=CHCN	2105/1987 ¹¹	-11.22 (m)		
36b	NCCH=CHPh	2092/1963	-11.25 (m)		
36c	CH ₃ OOCCH=CHCOOCH ₃	2105/1979	-11.60 (m)		
36d	HOOCCH=CHCOOH	2123/1992	-		
36e	(CN) ₂ C=CHPh	2108/1985	-10 à -22 (m)		
	$\text{IrH}(\text{CO})(\text{AsPh}_3)_2(\text{ol})$ ol: NCCH=CHCN	2080/1972	-11.76 (t)	O	73
	$\text{PtH}(\text{CN})(\text{PEt}_3)_2(\text{ol})$ ol: (CN) ₂ C=C(CN) ₂	2198	-	O	71

Table I.2: (suite)

- ¹ numéro du complexe dans le texte
- ² multiplicité: s, singulet; d, doublet; t, triplet; q, quadruplet; m, multiplet
O: oui, structure déterminée. N: non
- ³ COT = cyclooctatétraène
- ⁴ dmpe = 1,2-diméthylphosphinoéthane
- ⁵ NBD = norbonadiène
- ⁶ chel = bipyridine et 1,10-phénanthroline
diol = 1,5-COD et NBD
- ⁷ diop = L-O-isopropylidène-2,3-dihydroxy-1,4-bis(diphénylphosphino)butane
- ⁸ BDPH = 1,6-bis(diphénylphosphino)-trans-hex-3-ène
- ⁹ bdpps = 2,2'-bis(diphénylphosphino)-trans-stilbène
- ¹⁰ coe = cyclooctène
- ¹¹ $\nu(\text{M-H})/\nu(\text{CO})$

CHAPITRE II

PREPARATION, CARACTERISATION ET REACTIVITE

DES COMPLEXES $\text{IrH(CO)P}_2(\text{ol})$

A. INTRODUCTION

Essentiellement, le but premier de cette partie du travail consiste à préparer des complexes hydruro-oléfiniques desquels l'alcène peut être dissocié à basse température pour générer l'intermédiaire IrH(CO)P_2 . L'avenue la plus logique à suivre semble être l'utilisation d'oléfines de moins en moins activées; cette voie a d'ailleurs été tracée, mais non défrichée, par Fraser et al.¹⁶⁷ qui ont préparé de nombreux composés avec des alcènes tels NCCH=CHCN et $\text{CH}_3\text{COOCCH=CHCOOCH}_3$. Avec l'acrylonitrile, moins activé, les auteurs ont constaté une plus grande réactivité et suggéré l'insertion de l'alcène dans le lien métal-hydrogène, mais sans pousser les recherches plus loin dans cette direction¹⁷¹. Notons que cette réaction n'a pu être induite dans les autres complexes. La valeur d'une espèce hydruro-oléfinique permettant une étude cinétique du processus de l'insertion est très importante. Pour ces raisons, c'est par l'utilisation de l'acrylonitrile qu'il convenait de commencer.

Dans ce chapitre, la synthèse et la caractérisation de plusieurs complexes $\text{IrH(CO)P}_2(\text{ol})$ où ol = oléfines substitués, seront décrites et commentées. De plus la réactivité des ces derniers face à l'insertion, à l'hydrogénation, à la dissociation et à la modification de l'alcène fera l'objet d'un examen attentif et cela, sous diverses conditions.

B. PREPARATION ET CARACTERISATION DES COMPLEXES

1. Résultats

a. Synthèse et purification

Il est apparu très tôt, d'une part que IrH(CO)P_3 n'avait pas besoin d'être chauffé, comme le rapportait Fraser¹⁷¹, pour réagir avec $\text{CH}_2=\text{CHCN}$ et, d'autre part, que sous ces conditions, un produit différent en résulte. Non seulement le trisphosphine peut-il être utilisé, mais aussi IrCl(CO)P_2 , en présence de NaBH_4 , ainsi que $\text{IrH}_3(\text{CO)P}_2$ qui, dans l'acrylonitrile pur, présente les meilleurs résultats en termes de facilité de purification et de rendement.

Ce produit est donc le $\text{IrH(CO)P}_2(\eta^2\text{-CH}_2=\text{CHCN})$, 39, symbolisé par H-[Ir]-AN, lequel avait déjà été proposé comme intermédiaire¹⁷¹. Puisqu'il est obtenu par déplacement de H_2 du complexe initial, le barbotage d'azote facilite la réaction

en entraînant l'hydrogène libéré. Le temps de réaction est variable, sauf si la température est supérieure à 40-45°C, ce qui provoque alors une augmentation substantielle de la quantité de matériel de décomposition.

De façon similaire, l'acrylate de méthyle réagit avec $\text{IrH}_3(\text{CO})\text{P}_2$ pour produire $\text{IrH}(\text{CO})\text{P}_2(\eta^2\text{-CH}_2=\text{CHCOOCH}_3)$, 40, H-[Ir]-AM. Cependant, le styrène ne forme un complexe (41, H-[Ir]-ST) analogue à 39 et 40 que si la solution est chauffée à 40°C; le temps de réaction est alors beaucoup plus court.

Les rendements en produits bruts sont en général excellents (les réactions sont presque quantitatives, par IR); mais en raison de l'instabilité croissante de 39, 40 et 41, la purification s'avère très difficile et coûteuse en termes de décomposition. Ainsi après recristallisation, étape très longue, compliquée et toujours à basse température, les rendements chutent à moins de 10%. Soulignons toutefois que d'autres méthodes ont été mises au point. Tout d'abord, 39 est précipité d'une solution acrylonitrile/hexane par évaporation sous vide. Le solide ainsi obtenu est partiellement soluble dans l'acrylonitrile, contrairement à un échantillon récupéré par évaporation d'une solution d'acrylonitrile pur; alors le produit insoluble blanc est le complexe recherché, d'une très grande pureté (spectroscopiquement identique au produit recristallisé) et permet d'atteindre des rendements de 20 à 35%. Cette différence de solubilité est probablement due à

une forme cristalline différente. Les seules impuretés détectées sont des traces d'eau et d'hexane. Avec le composé d'acrylate de méthyle, le produit brut est simplement extrait avec une faible quantité de benzène. La fine poudre jaune très pâle obtenue contient peu d'impuretés, comparativement à un échantillon recristallisé, constituées de traces d'alcène, de pentane, d'eau et de produits de décomposition observés dans la région phényle du spectre de RMN-¹H. Finalement 41 est excessivement difficile à manipuler puisqu'il est très instable; c'est pourquoi dans la plupart des cas, un matériel brut a été utilisé bien qu'un produit plus pur puisse être obtenu par précipitation (styrène/heptane à -20°C). Ainsi, les échantillons utilisés renfermaient un peu de styrène et de polystyrène, de faibles quantités de IrH(CO)P_3 et une ou deux autres espèces hydrures identifiées par RMN, toutes associées aux produits de décomposition (voir la section 'Réactivité').

Les complexes 39 et 40 sont stables pour de longues périodes à l'état solide pourvu qu'ils soient gardés sous atmosphère inerte et à -20°C. Quant à 41, il décompose lentement même s'il est conservé dans les conditions précédentes.

Les analogues deutérés, $\text{IrD(CO)P}_2(\text{ol})$, de 39, 40 et 41 ont aussi été préparés par les mêmes méthodes à partir de $\text{IrD}_3(\text{CO)P}_2$. Il est intéressant de constater que dans chaque

cas, la proportion de produits non-deutérés est significativement plus élevée que dans l'espèce de départ.

La réactivité de plusieurs autres oléfines face à $\text{IrH}_3(\text{CO})\text{P}_2$ a été testée; ainsi le chlorure de vinyle (ClVI) barboté dans une solution de toluène du trihydrure ne réagit, à la température de la pièce, que très lentement alors qu'à 40°C , $\text{IrCl}(\text{CO})\text{P}_2$ est formé. Cependant ClVI peut déplacer le styrène du complexe 41 à -25°C pour produire $\text{IrH}(\text{CO})\text{P}_2(\eta^2\text{-CH}_2=\text{CHCl})$ qui n'a été observé que par RMN. Avec le 2-chloroacrylonitrile, ClAN, l'espèce hydruro-oléfinique est rapidement synthétisée et analysée par RMN et IR. Un matériel mauve contamine en peu de temps l'échantillon lors de sa cristallisation à -20°C .

La réaction avec le β -bromostyrène (BrST) donne probablement $\text{IrH}(\text{CO})\text{P}_2(\eta^2\text{-BrCH=CHC}_6\text{H}_5)$ qui n'est observé que très brièvement au début de l'expérience; les produits de décomposition seront analysés à la section traitant de la réactivité.

Quelques essais infructueux ont été tentés avec le cyclo-octène, l'éthoxy-éthylène, le chlorure de crotonyle et l'acétate de vinyle; pour les détails de ces travaux, ainsi que de toutes les autres synthèses, le lecteur est prié de se référer à la section 'Méthodes expérimentales'.

b. Caractérisation

Infra-rouge

Les spectres infra-rouges ont été mesurés pour des échantillons à l'état solide, en suspension la plupart du temps dans le Nujol, pour des raisons de solubilité et de réactivité en solution. La figure II.1 montre les spectres des complexes 39, 40 et 41 dans la région comprise entre 1600 et 2320 cm^{-1} , alors que la table II.1 indique les fréquences de quelques bandes bien spécifiques pour tous les composés $\text{Ir}(\text{H}/\text{D})(\text{CO})\text{P}_2(\text{ol})$ qui se prêtaient à cette étude.

Résonance magnétique nucléaire

Considérant la réactivité des solvants halogénés en général, et plus particulièrement chlorés, avec ce type de composés¹⁷⁹, on a utilisé de préférence le benzène- d_6 lorsque les conditions le permettent. Tous les spectres de RMN- ^1H des complexes hydruro-oléfiniques se divisent en trois régions bien distinctes: la première à très haut champ, généralement entre -9.0 et -12.0 ppm, comprend les résonances du ligand H; la seconde, dans la partie médiane du spectre, les résonances de l'alcène (entre 2.0 et 4.2 ppm); et la troisième, à faible champ, les résonances les plus intenses dues aux ligands triphénylphosphines (entre 6 et 8 ppm). L'interprétation des

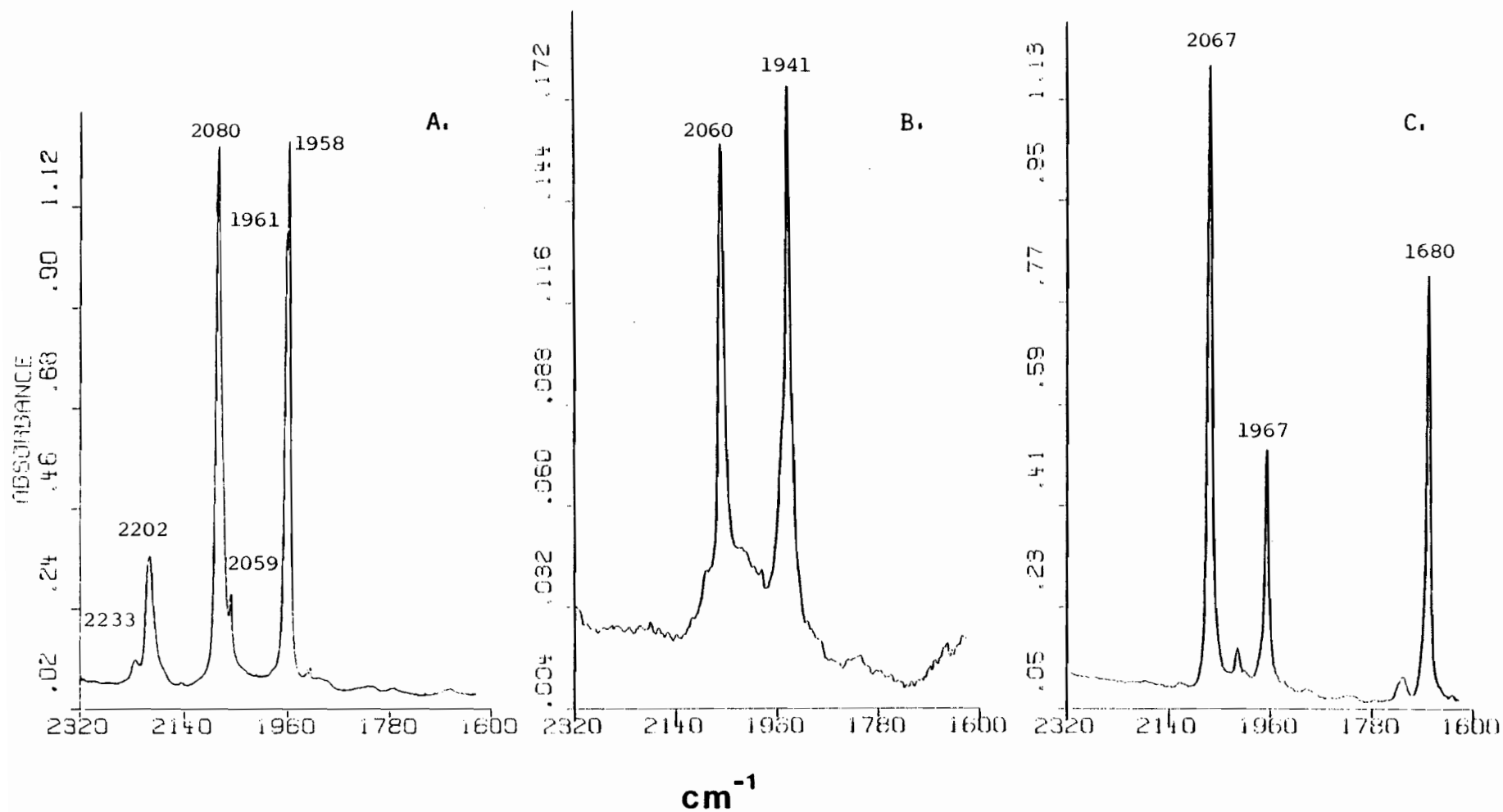


Figure II.1: Spectres infra-rouges (Nujol) dans la région 1600-2300 cm^{-1} des complexes
 a. H-[Ir]-AN (résolution, 0.5 cm^{-1}); b. H-[Ir]-ST; c. H-[Ir]-AM

Table II.1: Fréquences de quelques bandes en infra-rouge des complexes $\text{Ir}(\text{H/D})(\text{CO})\text{P}_2(\text{ol})$ ¹

<u>complexe</u>	<u>fréquence, cm⁻¹</u>		<u>autre</u>	
	<u>$\nu(\text{Ir-H})$</u>	<u>$\nu(\text{CO})$</u>		
H-[Ir]-AN, 39	2080, F 2059, ep	1958, F 1961, ep	2202, f 2233, f 832, f	$\nu(\text{CN})$ $\nu(\text{CN})$ $\delta(\text{Ir-H})$
D-[Ir]-AN, 42	-	1990, F 1998, ep	2197, f 1513, f ²	$\nu(\text{CN})$ $\nu(\text{Ir-D})$
H-[Ir]-AM, 40	2067, F	1967, F	1680, F 794, f	$\nu(>\text{C=O})$ $\delta(\text{Ir-H})$
D-[Ir]-AM, 43	-	1963, F	1694, F 1496, f ²	$\nu(>\text{C=O})$ $\nu(\text{Ir-D})$
H-[Ir]-ST, 41	2060, F	1941, F	785, f	$\delta(\text{Ir-H})$
D-[Ir]-ST, 44 ²	-	~1973, F	-	-
H-[Ir]-ClAN, 46	2120, F	1979, F	2213, f	$\nu(\text{CN})$

¹En suspension dans le Nujol, sauf avis contraire. Résolution, $\pm 4 \text{ cm}^{-1}$

²Mesuré dans une pastille de KBr

spectres fait intervenir la présence de deux isomères pour chaque substance, produisant deux séries de signaux bien distinctes dans la région hydrure (doublet de doublet ou pseudo triplet, phénomène dû au couplage avec le phosphore), alors que les résonances oléfiniques forment un enchevêtrement inextricable. Les constantes de couplage (J) entre H_{O1} et P , H_{O1} et H_{Ir} de même qu'entre les différents hydrogènes de l'alcène lui-même n'ont pu être déterminées; ces valeurs sont estimées à 2-8 Hz^{147,167,180}, 1-3 Hz^{# 167} et 5-8 Hz¹⁶⁷, respectivement, d'après les données rapportées pour des complexes similaires. Les mesures des $J(H_{Ir}-P)$ ne sont guère plus faciles; en effet, lorsque les deux doublets sont très près l'un de l'autre il est bien difficile de déterminer s'ils sont simplement côte à côte ou s'ils s'entrecroisent. De plus, il a été impossible de résoudre complètement le spectre de RMN-³¹P partiellement découplé (phényles). Dans la table II.2 sont donc indiquées les valeurs possibles de ces constantes ainsi que les déplacements chimiques du ligand hydrure et le rapport approximatif des isomères pour chaque complexe. Mais auparavant, la figure II.2 montre le spectre entier de 39 alors que la figure II.3 présente les résonances

* Dans le cas de $H-[Ir]-ClAN$, chaque membre de la résonance de l'hydrure apparaît comme un pseudo triplet en raison du couplage avec les deux différents hydrogènes de l'alcène;
 $^3J(H_{Ir}-H_{O1}) \approx 2.3$ Hz pour l'isomère apparaissant à haut champ et 2.5-3.0 Hz pour celui à plus bas champ.

RMN- ^1H DU COMPLEXE D'ACRYLONITRILE

varian
XL-200
NMR SPECTRUM

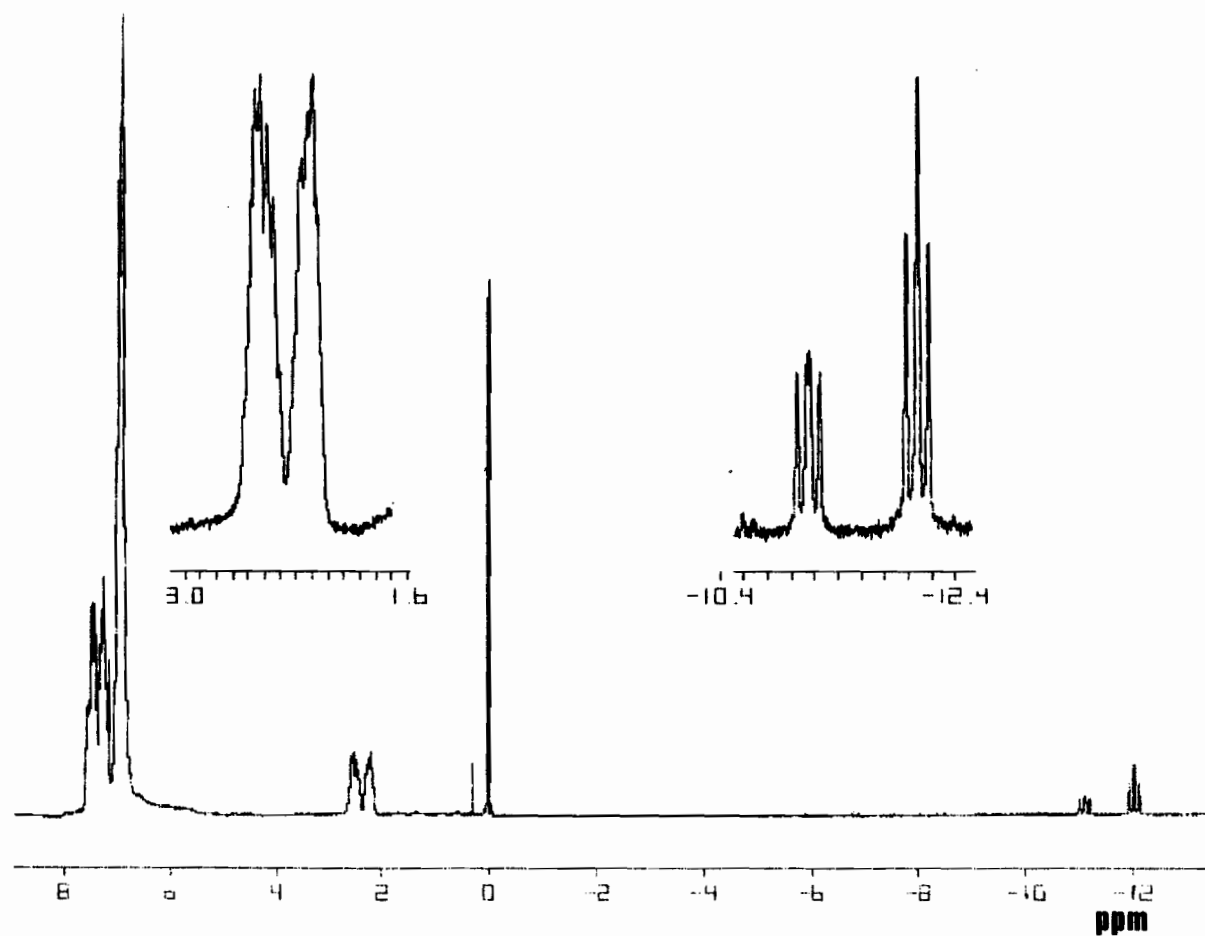


Figure II.2: Spectre de RMN- ^1H de H-[Ir]-AN dans le C_6D_6

Figure II.3: Spectres de RMN- ^1H (partie oléfinique seulement)
de a. H-[Ir]-ClAN (C_6D_6 , 20°C);
b. H-[Ir]-ClVI (toluène- d_8 , -25°C);
c. H-[Ir]-ST (toluène- d_8 , -25°C);
d. H-[Ir]-AM (C_6D_6 , 20°C)

*CH₂=CHCOOCH₃ libre

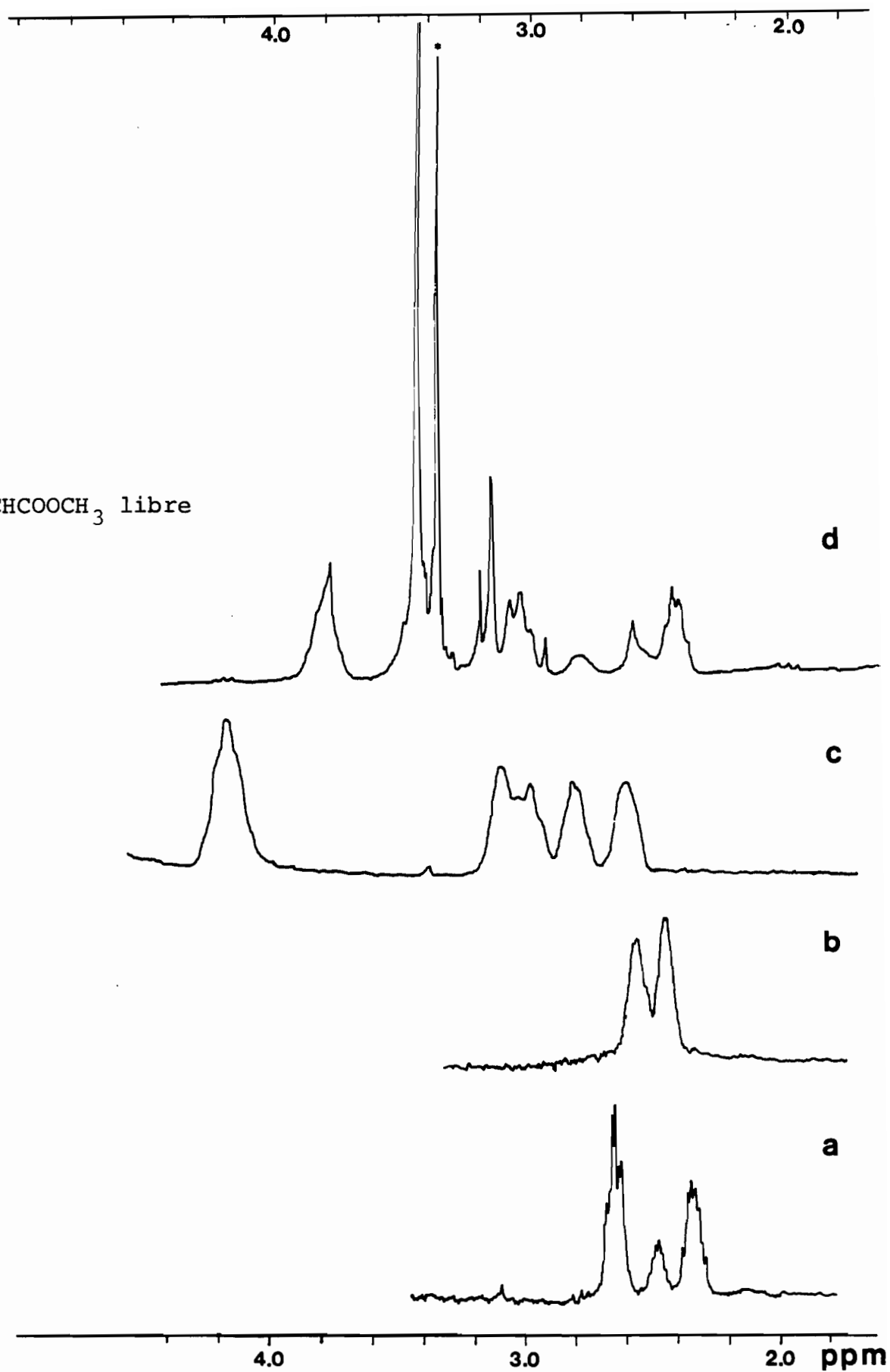


Table II.2: Déplacements chimiques et constantes de couplage avec le phosphore du ligand hydrure dans les complexes $\text{IrH(CO)P}_2(\text{ol})$ ainsi que le rapport approximatif des isomères¹

<u>ol</u>	<u>no.</u>	déplacement chimique (ppm), multiplicité, $^2J_{\text{H-P}}$ (Hz)		rapport des isomères ²
		<u>isomère le moins abondant</u>	<u>isomère le plus abondant</u>	
$\text{CH}_2=\text{CHCN}$,	39	-11.14, dd, 17.4 (ou 22.4) et 17.1 (ou 22.1)	-12.07, pseudo t, ~19.1 et ~19.5	1.6
$\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_3$,	40	-11.17, dd, 16.8 (ou 22.5) et 17.0 (ou 22.7)	-12.05, pseudo t, ~19.8	3.3
$\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_5$, ³	41	-11.18, dd, 16.3 (ou 26.1) et 16.7 (ou 26.5)	-12.03, pseudo t, ~19.5 et ~21.5	1.0
$\text{CH}_2=\text{CHCl}$, ³	45	-	-12.14, pseudo t, ~19.1 et ~20.5	1 seul présent
$\text{CH}_2=\text{C(CN)Cl}$,	46	-10.35, m, 14.8 (ou 22.4) et 15.1 (ou 22.7)	-10.97, m, 17.3 (ou 20.3) et 17.0 (ou 20.0)	2.3
$\text{BrCH=CHC}_6\text{H}_5$,	47	-11.2, pseudo t, ~19.5	-12.1, pseudo t, ~19.0	-

¹ Mesurés dans le benzène- d_6 sauf indication contraire. Résolution, $\pm .002$ ppm

² Calculé d'après les valeurs d'intégration des résonances Ir-H

³ Mesurés dans le toluène- d_8 à -25°C

des ligands alcènes, de formes très particulières, des espèces 40, 41, 45 et 46.

Dans le but de mieux comprendre ou de mieux interpréter les résonances des protons oléfiniques, le complexe d'acrylonitrile et, dans une moindre mesure, celui d'acrylate de méthyle et de styrène, ont été étudiés dans divers solvants et à différentes températures. Lorsque le spectre de 39 est mesuré successivement dans le dichlorométhane- d_2 , le benzène- d_6 et la pyridine- d_5 (voir figure II.4), d'importants changements sont notés entre 1.5 et 3.0 ppm; ces résultats ne permettent toutefois guère une meilleure interprétation des signaux du $CH_2=CHCN$ coordonné. Les mêmes observations s'appliquent aux composés avec AM et ST. Les variations de températures ne fournissent pas plus d'information et ne causent que de légers déplacements (0.1 à 0.2 ppm) des pics les uns par rapport aux autres (absence de mouvement global de toutes les parties dans une direction ou une autre). Cependant nous avons observé (pour le complexe 39) qu'avec un accroissement de la température, les différents massifs ont tendance à se rapprocher les uns des autres. Notons qu'aucune information utile n'a pu être tirée des expériences de découplage, autant de l'hydrure que de plusieurs sections des résonances oléfiniques.

Les basses températures permettent de résoudre le pseudo-triplet du ligand hydrogène de H-[Ir]-AN en un doublet de

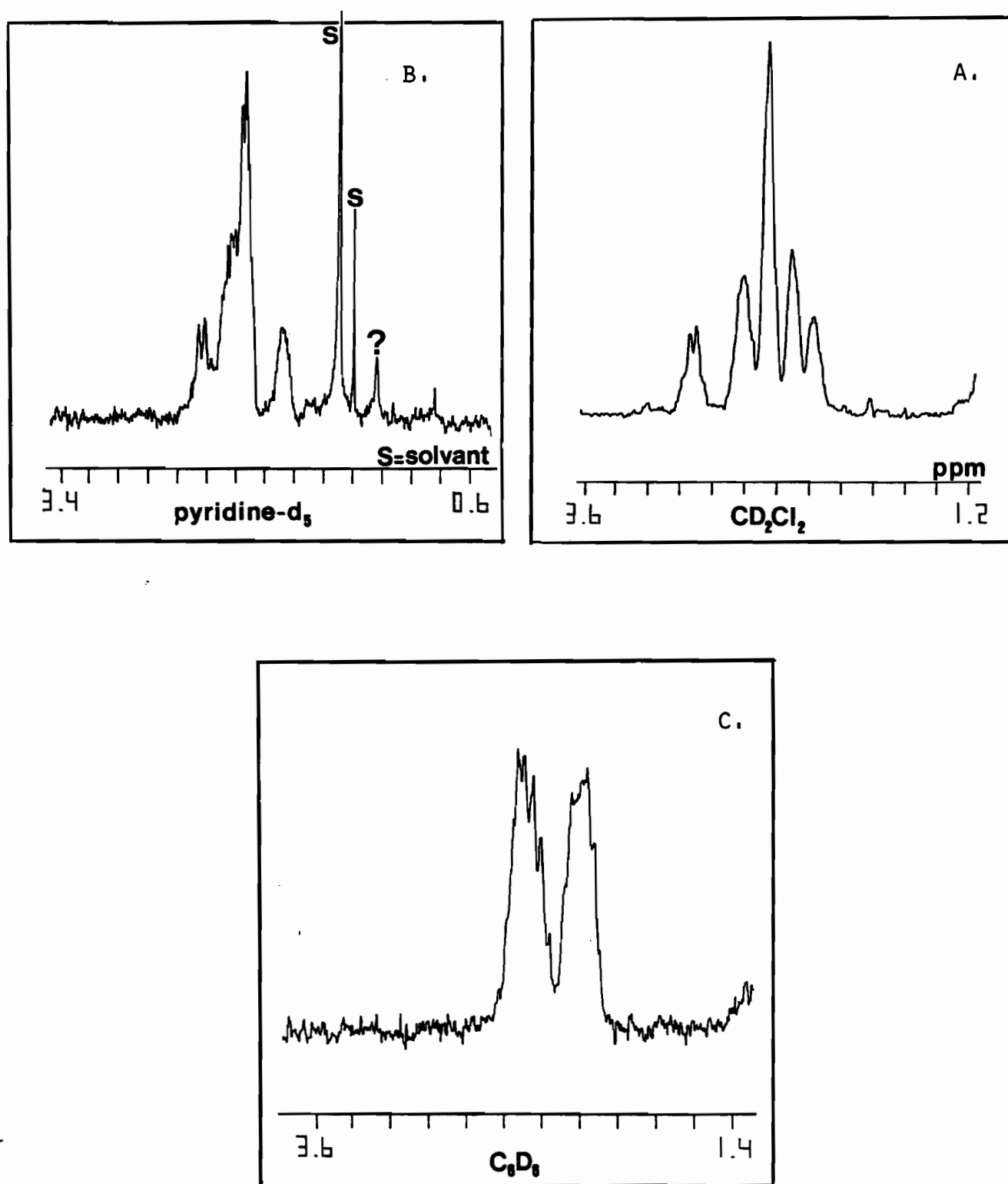


Figure II.4: Spectres de RMN- ^1H (partie oléfinique seulement) de $\text{H}[\text{Ir}]\text{-AN}$ dans a. CD_2Cl_2 ; b. pyridine-d_5 ; c. C_6D_6

doublet; les déplacements chimiques des signaux hydrures changent cependant très peu (< 0.1 ppm). D'un solvant à l'autre, les variations sont plus importantes, jusqu'à 0.6 ppm, et sont dues^{181,182} à la grande diversité de ceux-ci, i.e. des solvants de type aromatique (pyridine et benzène) aux solvants polaires (acétone et acétonitrile) en passant par le dichlorométhane et le toluène. Enfin, le rapport des isomères ne change pas de façon significative d'un solvant à l'autre et sur un écart de température de plus de 100°C (pour 39 dans le CD_2Cl_2 entre -80 et 30°C).

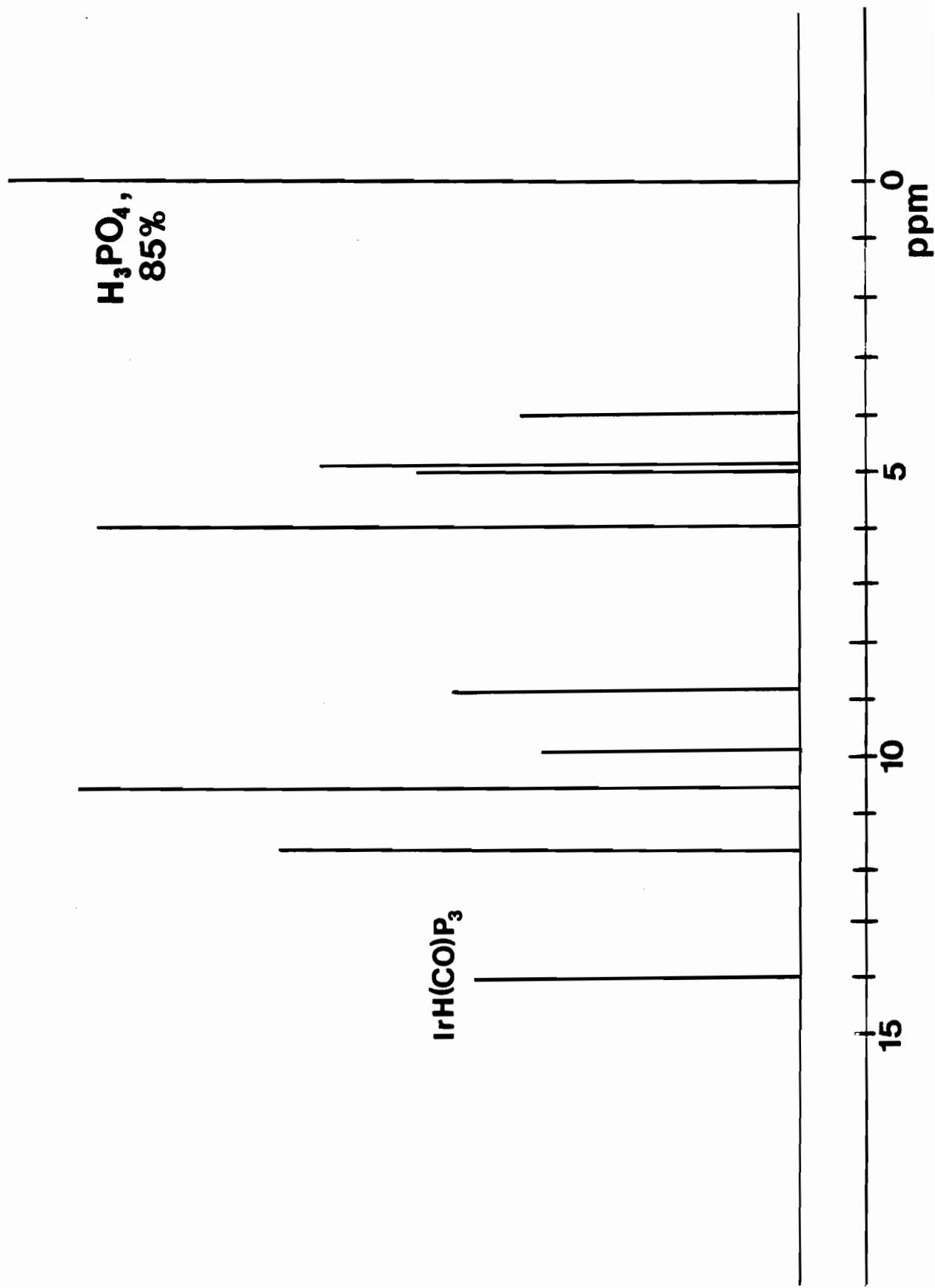
Un phénomène très intéressant est observé entre les deux isomères lorsque le signal de l'hydrure de l'un est saturé au moyen d'un champ de fréquence radio d'une puissance d'environ 0.7 watts; à ce moment, l'intensité des pics du ligand H de l'autre isomère diminue ou même disparaît complètement. Cet effet, connu sous le nom de transfert de saturation de spin (TSS)¹⁸³, implique un processus quelconque d'équilibration entre les deux résonances concernées.

Pour terminer la présentation des résultats, voici quelques observations au sujet des ligands phosphines, tout d'abord en ce qui concerne les noyaux hydrogènes. Contrairement à la triphénylphosphine non coordonnée qui apparaît en deux massifs complexes à 7.4 et 7.1 ppm (C_6D_6 , dans le rapport 2:3 et dus aux hydrogènes en position ortho et méta/para respectivement¹⁸⁴), les phényles de l'espèce 39 se présentent

en trois groupes à 7.5, 7.3 et 7.0 ppm (C_6D_6 , rapport 1:1:3). Pour 40, il s'agit simplement de deux massifs à 7.4 et 7.0 ppm (2:3). Le composé de styrène comprend un seul bloc de pics très compliqué se divisant grosso modo en trois parties situées aux environs de 7.5, 7.3 et 7.2 ppm (CD_2Cl_2 , $-30^\circ C$). En dernier lieu, trois massifs sont présents pour 46 à 7.8, 7.5 et 7.0 ppm. Il est évidemment impossible de tirer quelque constante de couplage que ce soit de ces résultats dont la complexité est encore accrue par la présence d'isomères. La seule observation intéressante concerne les protons en position ortho qui différencient dans le cas de 39 les deux grands types de phosphores présents (l'un est trans au carbone oléfinique portant le substituant) et apparaissent dans le rapport 1:1:3 avec ceux qui sont en méta/para.

Le spectre de RMN- ^{31}P de H-[Ir]-AN comprend deux zones bien distinctes (rapport 1:1) à l'intérieur desquelles deux ensembles de doublets apparaissent approximativement dans le même rapport que celui qui est calculé à partir des pics hydrures en RMN protonique. Chacune de ces zones correspond donc à un grand type de phosphore (tel que décrit ci-haut) de chaque isomère. Pour plus de clarté, seul un diagramme du spectre de 39 est représenté à la figure II.5 et consiste en deux systèmes AB; J_{P-P} vaut 39.1 Hz (caractéristique d'un arrangement cis et très peu susceptible aux ligands en trans^{185,186}) et les résonances de A sont séparées de celles

Figure II.5: Diagramme du spectre de RMN- ^{31}P de H-[Ir]-AN
dans le C_6D_6



de B ($\Delta\nu$) par 206.3 Hz (isomère le plus abondant) et par 173.9 Hz pour un spectromètre opérant à 36.44 MHz.

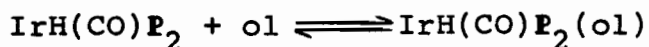
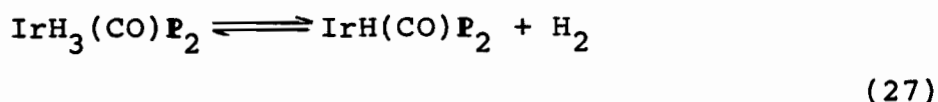
Dans le cas de H-[Ir]-AM, les deux zones sont moins bien différenciées; le rapport des isomères est semblable à celui qui est calculé par RMN- ^1H . $J_{\text{P-P}}$ vaut 43.7 Hz pour l'isomère le plus abondant ($\Delta\nu = 550.7 \text{ Hz}^\#$) alors qu'elle est de 43.4 Hz pour l'autre ($\Delta\nu = 159.6 \text{ Hz}^\#$)

2. Discussion

a. Synthèse

L'espèce $\text{IrH}_3(\text{CO})\text{P}_2$ est sans contredit le matériel de départ le plus approprié pour la synthèse des complexes hydruro-oléfiniques; en effet, le dihydrogène éliminé lors de la réaction ne cause pas de problème à l'étape de la purification comme c'est le cas avec $\text{IrH}(\text{CO})\text{P}_3$ où un ligand phosphine reste présent et demeure potentiellement réactif et difficile à séparer. De plus, l'hydrogène formé peut être éloigné du milieu réactionnel au cours de la préparation de sorte que les rendements s'en trouvent accrus. A partir du complexe $\text{IrCl}(\text{CO})\text{P}_2$, la difficulté de la synthèse provient de la nécessité d'une source d'hydrure. La réaction avec le trihydrure s'effectue donc probablement en deux étapes¹⁸⁷:

[#] Mesurée à 80.98 MHz



Le matériel utilisé dans notre recherche était constitué d'un mélange en proportions variables des isomères mer et fac; puisque la dissociation de H_2 est plus lente pour le mer¹⁸⁷, les temps de réactions variaient alors beaucoup d'une préparation à l'autre. La tendance du second équilibre de la réaction 27 est, du moins en partie, responsable de la stabilité des composés hydruro-oléfiniques et détermine lequel sera la source de l'intermédiaire $\text{IrH}(\text{CO})\text{P}_2$ à basse température. Ainsi, à ce stade préliminaire de notre étude, face au comportement des complexes lors des différentes manipulations pour la purification, il semble que la réactivité s'établisse dans l'ordre $\text{H}[\text{Ir}]\text{-AN} < \text{H}[\text{Ir}]\text{-AM} \ll \text{H}[\text{Ir}]\text{-ST}$; ce qui est, du reste, en accord avec l'électronégativité du substituant de l'alcène¹⁸⁸, $\text{CN} > \text{COOCH}_3 > \text{C}_6\text{H}_5$, qui favorise la formation du lien $\pi_{\text{M-ol}}$ tel que défini dans le chapitre I. Il est cependant très clair que ce facteur n'entre pas seul en ligne de compte dans la stabilité de ces produits puisque le β -bromostyrène, qui a un "pouvoir activant" semblable à l'acrylonitrile et à l'acrylate de méthyle, ne forme pas de composé stable. Ainsi des voies de réactivité autre que la simple dissociation de l'alcène s'offrent au complexe hydruro-oléfinique.

b. Spectres infra-rouges

Complexes hydruro-oléfiniques

La première constatation intéressante porte sur les bandes du ligand carbonyle qui apparaissent à plus basses fréquences que celles des complexes préparés par Fraser et al. et mesurés dans le dichlorométhane ou l'hexachlorobutadiène. En effet la formation d'un meilleur lien π_{M-Ol} , due à la présence de plus d'un groupe électro-accepteur sur l'alcène, diminue la densité électronique autour du métal et par le fait même, celle qui se trouve dans l'orbitale anti-liante du carbonyle. Donc, dès à présent, la plus grande faiblesse de la liaison M-ol est à envisager dans ce cas-ci. Cependant, l'ordre de ces fréquences, $H-[Ir]-ST < H-[Ir]-AN < H-[Ir]-AM$, n'est pas compatible avec l'électronégativité du substituant de l'alcène. D'autre part, la classification des fréquences de vibration métal-hydrogène, $H-[Ir]-ST < H-[Ir]-AM < H-[Ir]-AN$, elles-mêmes toutes plus faibles que les complexes synthétisés par Fraser, est en accord avec l'observation suivante: $\nu(M-H)$ des composés hydrures d'iridium(I) sont en général plus faibles que pour l'iridium(III)¹⁸⁹. Ainsi les espèces 36a-36e sont-elles plus près de la formation d'un métallocycle, donc Ir(III), que ne le sont 39, 40 et 41.

Bien que de très faibles absorptions apparaissent dans la région comprise entre 1550 et 1600 cm^{-1} , il est bien risqué de les associer à la vibration C=C qui apparaît très fréquemment entre 1450 et 1600 pour ce type de composés¹⁹⁰; en effet, pour plusieurs complexes d'iridium contenant des ligands phosphines (tels $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PR}_3)_2$, $\text{IrH}(\text{CO})(\text{PR}_3)_3$ et $\text{IrH}_3(\text{CO})(\text{PR}_3)_2$), de telles bandes entre 1525 et 1600 sont présentes et probablement associées aux phosphines. Donc $\nu(\text{C}=\text{C})$ est peut-être dissimulée sous les vibrations des autres ligands ou est de très faible intensité; enfin il est aussi possible que l'alcène ait perdu son caractère de double liaison (en tout ou en partie), suite à la coordination au métal.

Le complexe d'acrylonitrile présente une particularité intéressante: il s'agit d'épaulements observés à 2059 et 1961 cm^{-1} lorsque l'échantillon est purifié à l'aide de $\text{CH}_2=\text{CHCN}$, tel que décrit à la section 'Méthodes expérimentales', et qui sont absents lorsqu'il est cristallisé à partir de $\text{CH}_2=\text{CHCN}/\text{C}_7\text{H}_{16}$ à -20°C . Ce comportement suggère fortement la présence d'isomères ou d'une seconde forme cristalline. Rien de semblable n'est noté pour les autres composés.

Analogues deutérés

Les bandes carbonyles des analogues deutérés 42 et 44 apparaissent à plus haute fréquence que celles des hydrures correspondants (par 30 à 35 cm^{-1}). En effet, lorsque $\nu(\text{M}-\text{H})$

et ν (C-O) sont d'énergie semblable, les niveaux vibrationnels interagissent, phénomène surtout rencontré pour les complexes des métaux de la troisième période; il en résulte un transfert d'intensité à ν (Ir-H) et un déplacement de la bande carbonyle de sa position "théorique". Pour les dérivés deutérés, ν (M-D) se situe à plus basse énergie de telle sorte que l'interaction avec ν (CO) est très réduite, sinon inexistante; aucun "couplage" n'a donc lieu, ν (CO) reprend la position qu'elle aurait dû occuper et aucun transfert d'intensité n'a lieu. Ce phénomène n'est marqué que pour des composés possédant un arrangement H/D trans à CO^{191,192}.

Le déplacement après deutération est de l'ordre de 20 à 30 cm^{-1} dans les exemples rapportés par Fraser¹⁶⁷. H-[Ir]-AM ne semble pas posséder cette disposition trans, alors que c'est plutôt le carbonyle de l'alcène qui est muté à plus haute fréquence après deutération (par 14 cm^{-1}). Cependant, que la position du CO terminal ne soit pas déplacée dans D-[Ir]-AM ne signifie pas nécessairement que H/D n'est pas trans à CO; ce comportement un peu spécial est peut-être un effet de la participation, quoique probablement très faible, du $>\text{C}=\text{O}$ de l'oléfine à la sphère de coordination du complexe.

Les intensités des bandes associées aux vibrations Ir-D sont souvent beaucoup plus faibles que leur équivalent Ir-H surtout lorsqu'il s'agit d'une géométrie H/D trans à CO; de plus, dans certains cas, elles sont tout à fait imperceptibles

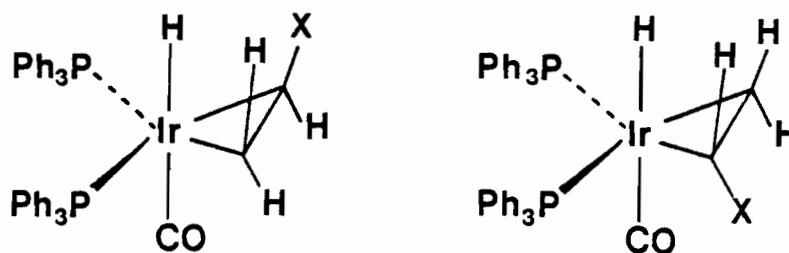
en IR¹⁹³. La difficulté de localisation est encore accrue par la présence en quantité importante de matériel non-deutéié (voir plus bas). Cependant, en comparant minutieusement les spectres des analogues, il a été possible d'identifier de très faibles bandes à 1513 et 1496 cm⁻¹ pour $\nu(\text{Ir-D})$ de 42 et 43. L'interaction des niveaux vibrationnels de $\nu(\text{M-H})$ et $\nu(\text{CO})$, telle que décrite précédemment et caractéristique d'un arrangement trans, a aussi un effet sur le rapport $\nu(\text{M-H})/\nu(\text{M-D})$ qui s'écarte alors de façon "significative" de la valeur théorique, $\sqrt{2}$. Ainsi, pour une disposition cis, ce quotient varie de 1.390 à 1.405, alors qu'une valeur d'environ 1.380 et moins est considérée comme anormale^{191,192,194}; pour le complexe d'acrylonitrile il se chiffre à 1.375 tandis qu'il est de 1.382 pour celui d'acrylate de méthyle, reflétant ainsi la géométrie H/D trans à CO.

Finalement, la pureté isotopique du complexe de départ, $\text{IrD}_3(\text{CO})\text{P}_2$, est supérieure à 90% (mesurée par infra-rouge) alors que celle de 42, 43 et 44 est au maximum d'environ 85% pour 43, 70% pour 44 et 50% pour 45. Il existe donc un ou des mécanismes responsables de la dispersion du ligand deutérium sur d'autres positions du complexe ou encore, lors de la synthèse, avec l'alcène qui joue le rôle de solvant. Une fois de plus, cette question sera approfondie dans la section de la réactivité.

c. Spectres de RMN

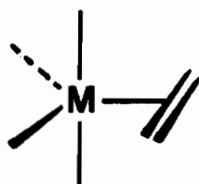
Structure des complexes

Il est bien connu que, soumis à l'influence du métal, les déplacements chimiques (δ) des hydrogènes d'un alcène coordonné se situent à plus haut champ que ceux de l'alcène libre^{63,195}. Ainsi en est-il des ligands insaturés des complexes 39-41, 45 et 46 qui apparaissent de 2.5 à 2.9 ppm à plus haut champ. D'autre part, les résonances des hydrures des complexes de métaux de transition sont localisées à très haut champ, couramment entre -5.0 et -30.0 ppm^{40,192}, et sont très sensibles à la nature du ligand en position trans¹⁹². Les valeurs de δ rapportées dans la table II.2 sont semblables à celles des espèces 36a-e. Les constantes de couplage avec les phosphores sont de plus caractéristiques d'un arrangement cis sur le complexe^{96,192,196}. Ces données, associées aux résultats obtenus par IR, qui suggèrent une position H trans à CO, et à la multiplicité des résonances de l'hydrure, permettent de proposer les structures suivantes:

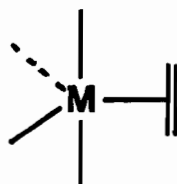


Cette géométrie est la même que celle qu'a suggérée Fraser¹⁶⁷, d'ailleurs confirmée par la détermination de la structure cristalline de 36a¹⁶⁹. La possibilité d'isomères de rotation (rotamères) avait du reste déjà été soulevée par cette auteure pour le composé avec l'alcène non-symétrique $\text{PhCH}=\text{C}(\text{CN})_2$, quoique le spectre n'ait pas été résolu. Ajoutons aussi que chaque rotamère est énantiomérique.

De nombreux travaux ont été réalisés concernant la disposition de l'alcène dans les complexes de formule générale $\text{ML}_4(\text{ol})$ ¹⁹⁷; tous confirment l'existence d'une structure dans laquelle ol se situe dans le plan équatorial (48) plutôt que verticalement à ce plan (49). Les barrières de rotation sont généralement de l'ordre de 10 à 15 kcal/mole¹⁹⁷.



(48)



(49)

Pour revenir aux spectres de RMN, le couplage de l'hydrure avec chacun des phosphores (inéquivalents) devrait donner un doublet de doublet pour chaque rotamère; cependant, dans certains cas, surtout pour l'isomère apparaissant à plus haut champ, les doublets se superposent pour former un pseudo-

triplet dans un rapport différent de 1:2:1. Cette interprétation des données de RMN- ^1H est d'ailleurs confirmée par celles de ^{31}P , où les quatre différents phosphores — il existe donc quatre différentes $J(\text{H}_{\text{Ir}}-\text{P})$ — sont observés sous forme de doublets (1 système AB pour chaque isomère) lorsque tous les hydrogènes sont découplés.

Assignation des isomères

Il est étonnant de constater la très faible variation du déplacement chimique de l'hydruire de chaque rotamère en fonction du substituant de l'alcène (seul 46 s'en écarte quelque peu). L'environnement électronique de ce ligand semble donc très peu varier d'un complexe à l'autre[#]. Seul le rapport des isomères varie encore que ce résultat doive être traité avec précaution. Une première approche qui peut être envisagée dans ce problème a trait à l'influence stérique du substituant de l'alcène. En effet, il a été mentionné plus tôt que, quoique le ligand hydruire occupe une place bien définie dans la sphère de coordination, sa petite taille le rend plus "compressible" et apte à

[#]Il est probablement "tamponné" en grande partie par le carbonyle dont la fréquence de vibration varie significativement d'un complexe à l'autre, de telle sorte que la densité électronique autour du métal demeure à peu près constante¹⁹⁸. La plupart des complexes préparés par Fraser ont aussi un $\delta(\text{Ir-H})$ entre -11.0 et -12.0 ppm¹⁶⁷.

tolérer la présence de groupements encombrants. A l'autre extrémité, le ligand carbonyle, bien qu'il ne puisse être considéré comme volumineux, est beaucoup moins compressible et moins tolérant. Par conséquent, l'isomère le plus abondant serait celui où le substituant de l'alcène se situe dans la même direction que l'hydrure.

Par exemple, le complexe de styrène dont le cycle aromatique peut s'orienter de façon à minimiser les répulsions, ne montre à peu près aucune préférence envers l'un ou l'autre des rotamères; par contre, une excellente sélectivité est obtenue avec le chlorure de vinyle à -25°C , ce qui reflète l'encombrement important de l'atome de chlore. Dans l'éventualité où le mode de synthèse utilisé pour 45 (à partir de $\text{H}[\text{Ir}]\text{-ST}$ à -25°C) présente une incidence directe sur le rapport isomérique, nous avons répété la préparation du composé avec l'acrylonitrile sous des conditions similaires: aucun changement significatif n'est observé.

Une seconde approche fait intervenir la polarité du lien métal-hydrogène (voir le chapitre précédent), dans laquelle l'orientation de l'alcène serait dictée par une interaction dipôle-dipôle entre $\text{Ir}^{\delta+} - \text{H}^{\delta-}$ et le substituant. Ainsi, l'isomère le plus abondant serait celui où les répulsions sont minimisées, donc où le substituant est en direction opposée à l'hydrure; avec le styrène, aucune préférence n'est notée, en accord avec la très faible polarisation de la liaison $\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$

tandis qu'avec le chlorure de vinyle, le lien $C^{\delta+}-Cl^{\delta-}$ est plus fortement polarisé¹⁹⁹ et très peu enclin à adopter une conformation où ce dipôle possède la même orientation que l'hydrure. Avec l'acrylate de méthyle et l'acrylonitrile, le dipôle existe sur le substituant même ($C^{\delta+} \equiv N^{\delta-}$ et $C^{\delta+} = O^{\delta-}$), lequel est situé à une distance de Ir-H plus grande que dans le cas précédent, de sorte que l'interaction est moins importante et la sélectivité, plus faible. L'ordre observé pour les rapports isomériques concorde avec la plus grande polarisation du lien C=O par rapport à $C \equiv N$ ¹⁹⁹.

Une dernière approche tient compte de la déformation du lien métal-alcène induite par le substituant. Par exemple, dans les complexes $Ni(CH_2=CHCN)(PR_3)_2$ et $Fe(CO)_4(CH_2=CHCN)$, le métal est plus près du carbone oléfinique substitué²⁰⁰; dans notre cas, une telle distorsion serait de l'importance de celle des rapports isomériques observés. Toutefois, il semble qu'en général c'est plutôt le carbone non substitué qui est à plus courte distance du métal; par conséquent, sans mesure précise de la géométrie de nos complexes, il est impossible de tirer quelque conclusion que ce soit.

Notons enfin que le comportement un peu anormal de 40 noté au cours de l'étude par infra-rouge, se révèle (peut-être) encore dans la valeur relativement élevée du rapport des isomères; en effet, la possibilité d'une faible participation du carbonyle de l'alcène à la sphère de coordination, par

exemple du côté de l'hydrure plus compressible, a été soulevée et se refléterait dans ces résultats.

En résumé, aucune de ces explications, lesquelles parviennent à des résultats contradictoires, ne permet d'assigner les isomères sans équivoque. La situation ne se résume probablement pas à considérer un seul facteur comme responsable de la plus ou moins grande sélectivité; il s'agit sans doute plutôt d'un ensemble complexe de causes.

Transfert de saturation de spin

Le transfert de saturation de spin observé est le signe évident qu'un équilibre existe entre les isomères. Plusieurs types de mécanismes sont possibles, les voici. Le premier consiste en une rapide insertion — "dé-sertion", par rapport à l'échelle de temps de la RMN, qui rendrait non seulement tous les H de l'alcène équivalents entre eux, mais aussi avec l'hydrure, ce qui n'est pas le cas. En réalité, l'insertion est très lente à 20°C (voir la section sur la réactivité) de sorte que cette possibilité peut être rejetée sans hésitation. Un second mécanisme implique la simple rotation de l'alcène autour de l'axe de liaison M-ol, qui amène le substituant dans la direction opposée. Ce phénomène a d'ailleurs été très largement étudiée par RMN dynamique^{197,201,202} qui permet le calcul de l'énergie d'activation de la barrière de rotation. Le complexe d'acrylonitrile a été soumis à une variation de

températures de plus de 100°C (-80 à 35°C) dans le CD_2Cl_2 ainsi que dans la pyridine- d_5 , entre -25 et 45°C. Le refroidissement ne produit aucun changement dans l'aspect des signaux hydrures, si ce n'est la transformation du pseudo triplet en un doublet de doublet. L'échauffement provoque la transformation du doublet de doublet à faible champ en un pseudo triplet; cependant, le spectre limite (i.e. celui où le ligand H apparaîtrait comme un seul triplet) ne peut être atteint, à cause de la décomposition rapide de l'échantillon. D'autre part, les résonances de l'alcène ont tendance à s'approcher les unes des autres avec l'accroissement de la température. Ces résultats suggèrent donc que la barrière de rotation est vraisemblablement supérieure à 15-20 kcal mol⁻¹ (probablement très similaire en ce qui concerne le complexe d'acrylate de méthyle).

Un troisième mécanisme enfin implique l'équilibre dissociation-réassociation du ligand oléfinique dans la position inverse. Cette possibilité concernant les composés 39 et 40 est cependant très faible pour trois raisons. Tout d'abord, l'addition d'alcène libre au complexe ne change pas le déplacement chimique de l'alcène coordonné. En second lieu, une variation de température dans ces conditions ne provoque pas de changements significatifs du δ de ol, autant libre (quoique les pics soient un peu plus larges à 20°) que coordonné. Enfin le déplacement chimique de l'alcène libre ne

diffère pas d'une façon significative en présence du complexe hydruro-oléfinique. Avec 41, la situation se présente différemment; le passage de -30°C à 25°C a pour conséquence la presque complète disparition des signaux de l'alcène libre et coordonné. De plus, les résonances de l'hydrure convergent en un très large massif apparaissant au centre des précédentes. A cette température, le complexe se décompose rapidement et l'alcène libre réapparaît. Ainsi l'équilibre dissociation-association du ligand insaturé s'avère négligeable par rapport à l'échelle de temps de la RMN à 20°C pour les composés de l'acrylonitrile et de l'acrylate de méthyle, alors que c'est surtout la rotation qui explique les expériences de TSS, tandis que les deux mécanismes en sont probablement responsable pour le complexe de styrène.

Les expériences de transfert de saturation de spin permettent le calcul des temps de vie τ des noyaux impliqués dans l'échange chimique^{183,203,204}; nous nous sommes cependant limités à la mesure de τ pour un seul isomère (A). Le choix de la méthode de calcul est important et se réfère aux conditions particulières du système étudié (voir l'appendice). La table II.3 résume les résultats obtenus pour les complexes 39, 40 et 41 dans le CD_2Cl_2 , où l'isomère saturé (noyau B) est spécifié.

Bien que les calculs ne se rapportent pas tous au même isomère, la séquence des temps de vie τ_A pour les espèces

Table II.3: Temps de vie d'un isomère calculé par TSS

<u>complexe</u>	<u>noyau B</u>	<u>température</u> (°C)	τ_A (sec.)
H-[Ir]-AN	isomère à plus faible champ	20	1.5
H-[Ir]-AM	<u>idem</u>	20	4.3
H-[Ir]-ST	isomère à plus haut champ	-30	12.6

39, 40 et 41 donne un autre indice de la rigidité du lien métal-alcène qui peut s'exprimer aussi bien dans la facilité de rotation que dans la dissociation de l'alcène. Le transfert de saturation est une technique qui permet l'étude de processus bien plus lents que ceux qui sont accessibles par l'analyse des formes de raies²⁰⁵; d'autre part, le TSS est d'autant plus utile dans ce cas-ci que les complexes étudiés sont très sensible à la chaleur.

Bien entendu, le transfert de saturation est beaucoup moins efficace à mesure que la température décroît puisque le mécanisme d'équilibration ralentit. Il serait alors théoriquement possible de calculer les temps de vie sur plusieurs températures et de déterminer l'énergie d'activation exacte du processus d'équilibration.

3. Conclusion

La synthèse des complexes carbonylhydruro(η^2 -alcène)bis-(triphénylphosphine)iridium(I) avec l'acrylonitrile, l'acrylate de méthyle, le styrène et le 2-chloroacrylonitrile est relativement facile à partir de $\text{IrH}_3(\text{CO})\text{P}_2$; seule la purification présente des difficultés en raison de leur instabilité. Les propriétés spectroscopiques (IR et RMN) de ces composés sont très semblables aux espèces préparées par un autre groupe de chercheurs et les faibles différences observées se justifient aisément. D'un complexe à l'autre, en effet, certaines des tendances dégagées en IR ou en RMN peuvent être attribuées à la nature même du substituant oléfinique. Avec le chlorure de vinyle et le β -bromostyrène, les produits, semblables aux précédents, n'ont pu être purifiés, alors que les analogues deutérés des trois premières espèces mentionnées au tout début de ce paragraphe ont aussi fait l'objet d'une certaine investigation; tous ces travaux ont été réalisés en vue d'une meilleure caractérisation et d'une compréhension accrue des propriétés de cette catégorie de complexes.

La structure probable de ces composés a été déterminée au moyen de nombreuses données spectroscopiques; l'alcène se situe dans le plan équatorial formé par le métal et les deux phosphines alors que les emplacements axiaux sont occupés par l'hydrure et le carbonyle. Puisque dans tous les cas, il

s'agit d'oléfines asymétriques, deux rotamères existent qui sont en équilibre selon deux mécanismes possibles: d'abord par rotation, lente à 20°C par rapport à l'échelle de temps de la RMN, du ligand insaturé autour de l'axe métal-alcène et ensuite par un processus encore plus apathique de dissociation-association de l'alcène. Seul le complexe de styrène présente des signes évidents de l'importance de ce dernier processus, même à 0°C; il représente donc le candidat le plus sérieux comme source possible de l'intermédiaire IrH(CO)P_2 à basse température.

4. Méthodes expérimentales

a. Instrumentation

Les points de fusion ont été déterminés dans des tubes non-scellés sur un appareil Thomas-Hoover Uni-melt et n'ont pas été corrigés. Midwest Microlab Ltd, Indiana et Guelph Chemical Laboratories Ltd, Ontario, ont effectué les analyses élémentaires. Les spectres de RMN ont été mesurés sur un spectromètre Varian XL-200 FT opérant à 200.06 MHz pour le proton et à 80.98 MHz pour le phosphore-31 ainsi que sur un Brüker WH-90 à 36.44 MHz pour le phosphore-31; ces deux instruments traitent les données par transformée de Fourier. Le tableau suivant résume les principaux paramètres utilisés.

	^1H	Noyau	
		^{31}P	
		XL-200	WH-90
largeur du balayage (Hz)	6000	20,000	10,000
nombre de passages ("transients")	200	2500	~1500
durée de l'acquisition des données (sec.)	2.667	0.8	0.4
nombre de points	32,000	32,000	8000
durée de l'impulsion (μ sec.)	5.0	6.0	6.0
résolution (Hz)	0.4	1.2	2.4

Les signaux du tétraméthylsilane (interne) et de l'acide phosphorique (85%, externe) ont servi de référence pour les calculs des déplacements chimiques des noyaux ^1H et ^{31}P mesurés à leur abondance isotopique naturelle. Ces déplacements sont exprimés en ppm avec des valeurs positives pour les résonances à plus faible champ que la référence. Les abréviations suivantes servent à décrire le patron de couplage observé: s (singulet), d (doublet), t (triplet), q (quadruplet), m (multiplet) et l signale un pic particulièrement large. Enfin, les champs magnétiques des appareils sont stabilisés en utilisant le signal provenant des atomes de deutérium du solvant deutéré.

Les spectres infra-rouges ont été enregistrés sur un spectromètre Perkin-Elmer 297 ($600\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$), calibrés avec la bande du polystyrène à 1601 cm^{-1} et sur un Nicolet 7199 FT-IR ($400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$) avec l'utilisation de la

transformée de Fourier pour le traitement des données; les résolutions sont de ~ 7 et 4 cm^{-1} respectivement. L'intensité des bandes est notée de la façon suivante: F (forte), m (médium), f (faible) et ep (épaulement). Les spectres ont été mesurés à partir d'une suspension de la substance dans le Nujol, entre des fenêtres de NaCl, sauf avis contraire.

b. Synthèses

Toutes les réactions ont été réalisées sous atmosphère inerte, sauf à quelques occasions bien spécifiées, en employant les techniques habituelles²⁰⁶. De façon générale, des ballons à fond rond de 125 mL à trois tubulures, dont l'une était pourvue d'une entrée d'azote, étaient utilisés. Les solvants, de qualité "Reagent" ont été consommés sans aucune purification, sauf indication contraire. L'argon, l'azote et l'hydrogène provenaient tous de Linde, de qualité "Prepurified" c'est-à-dire contenant moins de 5 ppm d'eau et moins de 3 ppm d'oxygène. Les solvants deutérés ont été obtenus de Merck, Sharp et Dohme du Canada. Le deutérium, de chez Air Liquide Canada, était de qualité "C.P.".

Nous nous sommes servi de deux sources primaires d'iridium: il s'agit de $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ obtenu de Pressure Chemical Company et de Engelhard Industries of Canada ainsi que $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ récupéré dans le laboratoire du Dr. Harrod par W.J. Yorke à partir de résidus du métal²⁰⁷. Ces deux

dernières substances ont d'abord servi à la préparation de $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PR}_3)_2$ ²⁰⁸ employé comme matériel de départ pour $\text{IrH}_3(\text{CO})(\text{PR}_3)_2$ et $\text{IrD}_3(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ ²⁰⁹. La triphénylphosphine et le borohydrure de sodium, de Aldrich Chemical Co., ont été utilisés sans purification additionnelle. Le LiAlD_4 employé pour la synthèse de $\text{IrD}_3(\text{CO})\text{P}_2$ provient de Merck, Sharp et Dohme du Canada. L'acrylonitrile (Matheson, Coleman et Bell), l'acrylate de méthyle (Aldrich) et le styrène (Kodak) étaient distillés en présence de CaH_2 (Alfa Products) sous pression réduite (~350 mm) immédiatement avant leur utilisation. Finalement, la Celite[®] 503, composée de terres de diatomées et utilisée pour les filtrations, a été consommée telle qu'elle a été reçue du fabricant, J.T. Baker Chemical Company.

(η^2 -acrylonitrile)carbonylhydrurobis(triphénylphosphine)-
iridium(I), 39

La méthode de Fraser et Baddley^{167,171} a été modifiée et se résume maintenant comme suit: à 1.0 g (1.34 mmole) de $\text{IrH}_3(\text{CO})\text{P}_2$ est ajouté 100 mL de $\text{CH}_2=\text{CHCN}$ et le mélange est brassé à la température de la pièce avec un léger barbotage d'azote. De trois à cinq heures environ après le début de la réaction, le solide est entièrement dissous et le volume est réduit à 20 mL par évaporation sous vide. La solution est alors filtrée à travers la Celite; on additionne 45 mL

d'hexane au filtrat et le tout est placé à -20°C pendant quelques heures. Par la suite, la solution contenant un peu de matériel blanc insoluble est évaporée à sec; après addition de 12 mL de $\text{CH}_2=\text{CHCN}$ à ce solide jaune pâle, une substance blanche demeure insoluble. La suspension obtenue est centrifugée à environ 2500 tours/minute pendant cinq minutes; la solution jaune est retirée et le solide blanc est lavé avec 8 mL d'acrylonitrile et récupéré par le même processus. Le produit blanc, 39, est séché sous vide pendant douze heures. Le rendement, très variable, est généralement de 20 à 35% et il est parfois nécessaire d'évaporer à sec le dernier liquide jaune obtenu, d'ajouter quelques mL de $\text{CH}_2=\text{CHCN}$, dans lesquels un peu de matériel blanc est insoluble, et de répéter la centrifugation. Décomposition à 69°C . IR, cm^{-1} : 2202 [f, $\nu(\text{CN})$], 2233 [f, $\nu(\text{CN})$], 2080 [F, $\nu(\text{Ir-H})$], 2059 [ep, $\nu(\text{Ir-H})$], 1958 [F, $\nu(\text{CO})$], 1961 [ep, $\nu(\text{CO})$], 832 [f, $\delta(\text{Ir-H})$]. RMN- ^1H (C_6D_6): δ 7.6 - 6.5 (massif en quatre parties, Ph et solvant), 2.70 - 2.10 (3H, massif en deux parties, $\text{CH}_2=\text{CH}$), -11.14 (d de d, Ir-H d'un isomère) et -12.07 ppm (pseudo t, Ir-H de l'autre isomère); intégration totale de tous les signaux Ir-H, 1H. RMN- ^{31}P (C_6D_6): δ 11.07 (d) et 5.41 (d), P^{a} et P^{b} d'un isomère, $J_{\text{P-P}} = 39.06$ Hz; 9.32 (d) et 4.55 ppm (d), P^{a} et P^{b} de l'autre isomère, $J_{\text{P-P}} = 39.07$ Hz. Analyse élémentaire (pour un échantillon recristallisé de $\text{CH}_2=\text{CHCN}$ /heptane à -20°C): % calculés pour $\text{C}_{40}\text{H}_{34}\text{IrNOP}_2$; C, 60.13; H, 4.30;

N, 1.75; P, 7.75. Trouvés: C, 59.78; H, 4.28; N, 1.82; P, 8.01.

(η^2 -acrylate de méthyle)carbonylhydrurobis(triphényl-phosphine)iridium(I), 40

Cent millilitres d'acrylate de méthyle sont versés dans un ballon contenant 1.33 g (1.78 mmole) de $\text{IrH}_3(\text{CO})\text{P}_2$. Après quatre à huit heures d'agitation et barbotage d'azote, il n'y a plus qu'une très faible quantité de solide en suspension et le volume est réduit à environ 10 mL. Cette solution est filtrée à travers la Celite avant d'être évaporée à sec sous vide. Le solide obtenu, de couleur jaune pâle et d'aspect vitreux, est très difficile à récupérer. Il suffit alors d'ajouter 10 mL de benzène, de faire suivre d'une filtration à travers la Celite et d'additionner 6 mL de pentane; la solution est évaporée à sec et le solide jaune très pâle se présente maintenant sous la forme d'une poudre très fine. Il est très important que cette dernière étape (à partir de l'addition de C_6H_6) se fasse le plus rapidement possible. Le rendement est de l'ordre de 90%. Décomposition à 72-75°C. IR, cm^{-1} : 2067 [F, $\nu(\text{Ir-H})$], 1967 [F, $\nu(\text{CO})$], 1680 [F, $\nu(>\text{C}=\text{C})$], 794 [f, $\delta(\text{Ir-H})$]. RMN- ^1H (C_6D_6): δ 8.0 - 6.8 (massif en quatre parties, Ph et solvant), 3.41 et 3.13 (s, CH_3 de chacun des isomères), sept petits massifs centrés

à 3.77, 3.18, 3.04, 2.92, 2.79, 2.58 et 2.41 ppm ($-\text{CH}=\text{CH}_2$); intégration de tous les signaux entre 3.77 et 2.41, 6H; -11.17 (d de d, Ir-H d'un isomère) et -12.05 ppm (pseudo t, Ir-H de l'autre isomère); intégration totale de tous les signaux Ir-H, 1H. RMN- ^{31}P (C_6D_6): δ 13.95 (d) et 7.15 (d), P^a et P^b d'un isomère, $J_{\text{P-P}} = 43.7$ Hz; 11.97 (d) et 10.00 ppm (d), P^a et P^b de l'autre isomère, $J_{\text{P-P}} = 43.4$ Hz. Analyse élémentaire (pour un échantillon recristallisé de $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_3$ /hexane à -20°C): % calculés pour $\text{C}_{41}\text{H}_{37}\text{IrO}_3\text{P}_2$; C, 59.19; H, 4.49; P, 7.45. Trouvés: C, 59.42; H, 4.99; P, 7.58.

Carbonylhydruro(η^2 -styrène)bis(triphénylphosphine)-

iridium(I), 41

Une solution contenant 0.35 g (0.47 mmole) de $\text{IrH}_3(\text{CO})\text{P}_2$ dans 40 mL de styrène est préparée et chauffée à 40°C durant soixante minutes au cours desquelles l'azote est très faiblement barboté. Le volume est réduit à environ 5 mL et la solution est filtrée à travers la Celite; 8 mL d'hexane sont ajoutés; s'ensuit une nouvelle filtration sur Celite et finalement le filtrat est évaporé à sec. Le rendement calculé à partir du produit brut jaune pâle est de l'ordre de 90%. Ir, cm^{-1} : 2060 [F, $\nu(\text{Ir-H})$], 1941 [F, $\nu(\text{CO})$], 785 [f, $\delta(\text{Ir-H})$]. RMN- ^1H (CD_2Cl_2 à -30°C): δ 7.8-6.8 (massif en trois parties, Ph), cinq petits massifs centrés à 3.8, 2.8, 2.6, 2.4 et

2.2 (3H, CH₂=CH-), -11.60 (d de d, Ir-H d'un isomère) et -12.03 ppm (pseudo t, Ir-H de l'autre isomère); intégration totale des signaux Ir-H: 1H. Aucune analyse élémentaire n'a été tentée à cause de l'instabilité du produit.

(η^2 -acrylonitrile)carbonyldeutériumbis(triphénylphosphine)iridium(I), 42

Une solution de 0.35 g (0.47 mmole) de IrD₃(CO)P₂, dont la pureté isotopique est évaluée à 90% par IR, dans 55 mL d'acrylonitrile est agitée pendant deux heures et demie. Le volume est ensuite réduit à 5 mL, puis filtré. Au filtrat sont ajoutés 6 mL d'heptane, opération suivie d'une nouvelle filtration. La solution est par la suite placée à -20°C; trois semaines plus tard, 0.17 g (0.21 mmole) de matériel est récupéré et séché sous vide pendant plusieurs heures. Le rendement est de 46% et la pureté isotopique, d'environ 85% par IR. Décomposition à 91-95°C. IR, cm⁻¹: 2197 [f, ν (CN)], 1998 [ep, ν (CO)], 1990 [F, ν (CO)] et 1513 [f, ν (Ir-D)]. Analyse élémentaire: % calculés pour C₄₀DH₃₃P₂NO; C, 60.06; H/D, 4.42; N, 1.75; P, 7.74. Trouvés: C, 59.45; H, 4.25; N, 1.56; P, 7.43.

(η^2 -acrylate de méthyle)carbonyldeutériumbis(triphényl-
phosphine)iridium(I), 43

Pendant sept heures, une solution de 50 mg (6.8×10^{-5} mole) de $\text{IrD}_3(\text{CO})\text{P}_2$ dans 15 mL d'acrylate de méthyle est agitée à la température de la pièce, puis évaporée à sec. Le produit n'a pas été purifié. Pureté isotopique, < 70%. IR, cm^{-1} : 1963 [F, $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$], 1694 [F, $\nu(>\text{C}=\text{O})$] et 1496 [f, $\nu(\text{Ir-D})$].

Carbonyldeutérium(η^2 -styrène)bis(triphénylphosphine)-
iridium(I), 44

Vingt millilitres de styrène sont ajoutés à 0.45 g (0.60 mmole) de $\text{IrD}_3(\text{CO})\text{P}_2$. La solution est chauffée à 45°C pendant 50 minutes puis évaporée à sec. Aucune purification n'est faite. Pureté isotopique, environ 50%. IR, cm^{-1} : 1975 [F, $\nu(\text{CO})$].

Carbonyl(η^2 -chlorure de vinyle)hydrurobis(triphényl-
phosphine)iridium(I), 45

(a) Le chlorure de vinyle est très faiblement barboté dans une solution de $\text{IrH}_3(\text{CO})\text{P}_2$ (44 mg, 5.9×10^{-5} mole) en toluène pendant 90 minutes, puis le tout est évaporé à sec.

Seul le complexe de départ plus une très petite quantité de matériel non-identifié sont observés par infra-rouge.

(b) Quinze milligrammes (2.0×10^{-5} mole) de $\text{IrH}_3(\text{CO})\text{P}_2$ sont dissous dans le toluène et gardés sous $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ à 0°C pendant plus de 24 heures. Le solvant est ensuite totalement évaporé à 0°C et un spectre de RMN de ce produit est mesuré à 20°C sous atmosphère de chlorure de vinyle: bien que le trihydrure soit la principale espèce présente dans la région comprise entre 0 et -20 ppm, un pseudo petit triplet est aussi observé à -12.04 ppm.

(c) Dix milligrammes du complexe 41 sont dissous à -25°C dans le toluène- d_8 et le chlorure de vinyle est barboté pendant une dizaine de minutes. L'échantillon est gardé à cette température pendant deux heures, puis la RMN- ^1H en est mesurée (à -25°C): 2.64 à 2.36 (massif en deux parties, $\text{CH}_2=\text{CH}$) et -12.14 ppm (pseudo t, Ir-H) dans un rapport approximatif de 3 à 1.

Carbonyl(η^2 -2-chloroacrylonitrile)hydrurobis(triphényl-phosphine)iridium(I), 46

Une solution contenant 1.37 g (1.84 mmole) de $\text{IrH}_3(\text{CO})\text{P}_2$ dans 15 mL de 2-chloroacrylonitrile et 25 mL de benzène est

agitée pendant trois heures et demie à 20°C. Après filtration à travers la Celite, le volume est réduit à 5 mL et 2 mL d'hexane sont ajoutés. Un matériel amorphe précipite rapidement et une nouvelle filtration est nécessaire; le filtrat est alors placé à -20°C. Un matériel blanc impur cristallise en quelques jours et une substance mauve qui n'apparaît pas sur le spectre IR le contamine par la suite. Une recristallisation du produit à partir de CH_2Cl_2 /pentane à -20°C donne une substance blanche qui se colore encore une fois rapidement en mauve. Rendement, 43%. Décomposition à 105-108°C. IR, cm^{-1} : 2213 [f, $\nu(\text{CN})$], 2120 [m, $\nu(\text{Ir-H})$] et 1979 [F, $\nu(\text{CO})$]. RMN- ^1H (C_6D_6): δ 7.6-6.5 (massif en trois parties, Ph et solvant), trois petits massifs d'intensité différente à 2.71, 2.55 et 2.43 (2H, $\text{CH}_2=\text{C}$), -10.40 (d de d avec couplage additionnel, Ir-H d'un isomère) et -11.06 ppm (idem, Ir-H de l'autre isomère); intégration totale des signaux Ir-H, 1H. Analyse élémentaire (pour le produit recristallisé): % calculés pour $\text{IrC}_{40}\text{ClH}_{33}\text{NOP}_2$; C, 57.65; H, 4.00; P, 7.43. Trouvés: C, 56.78; H, 3.94; P, 7.51.

Réaction du β -bromostyrène avec $\text{IrH}_3(\text{CO})\text{P}_2$

Vingt milligrammes de $\text{IrH}_3(\text{CO})\text{P}_2$ sont placés dans un tube utilisé pour la RMN; le solvant deutéré est ajouté (C_6D_6) ainsi que quatre ou cinq gouttes de l'alcène (très large

excès) et l'azote est barboté pendant une dizaine de minutes. Après soixante minutes, la RMN de l'échantillon est mesurée: parmi toutes les résonances présentes dans la région comprise entre 0 et -20 ppm, deux pseudo-triplets à -11.2 et -12.1 ppm peuvent être assignés à l'espèce hydruro-oléfinique et disparaissent après quelques heures.

Tentative de synthèse avec le cyclooctène

Environ quinze milligrammes de $\text{IrH}_3(\text{CO})\text{P}_2$ dans 1.5 mL de cyclooctène (préalablement purifié sur une colonne d'alumine) et 4 mL d'hexane sont agités pendant deux heures à 20°C. Après évaporation et séchage sous vide pendant vingt-quatre heures, on obtient un résidu huileux. L'infra-rouge ne présente qu'une seule bande à 1965 cm^{-1} dans la région comprise entre $1800\text{--}2300\text{ cm}^{-1}$. Aucun indice ne laisse croire à la préparation d'un complexe hydruro-oléfinique.

Tentative de synthèse avec l'éthoxy-éthylène

(a) à partir de $\text{IrH}_3(\text{CO})\text{P}_2$

Dans 0.5 mL de toluène, 0.5 mL de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}=\text{CH}_2$ et 15 mg de trihydrure sont mélangés. Après une heure et demie, la solution est évaporée à sec et le spectre infra-rouge du produit brun-rouille est mesuré; une bonne quantité de

l'espèce de départ est encore présente ainsi que $\text{IrH}(\text{CO})\text{P}_3$ et une bande à 1990 cm^{-1} .

(b) à partir de $\text{IrH}(\text{CO})\text{P}_2(\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_5)$

Une quantité de 25 mg du complexe 41 et 2.5 mL d'éthoxy-éthylène réagissent pendant trois heures et quart à -20°C . Puis l'alcène est totalement évaporé et le solide, séché pendant une heure sous vide. Le spectre infra-rouge de ce matériel est très compliqué; outre le produit de départ et $\text{IrH}(\text{CO})\text{P}_3$, de nombreuses autres bandes non-identifiées y apparaissent. Il est donc possible que le produit hydruro-oléfinique soit présent mais le mélange obtenu est tellement complexe que l'étude n'a pas été poursuivie.

Tentative de synthèse avec le chlorure de crotonyle

Dix milligrammes de $\text{IrH}_3(\text{CO})\text{P}_2$ et 1 mL de $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOCl}$ réagissent dans 2 mL de toluène à 20°C pendant une heure. Après évaporation, l'infra-rouge du solide jaune récupéré comprend six bandes, dans la région $1600\text{--}2400\text{cm}^{-1}$, à 2089, 2038, 2012, 1985, 1738 et 1650 cm^{-1} . Ce matériel est ensuite lavé à l'hexane et seules les quatre premières bandes sont toujours présentes sur le spectre IR du produit blanc obtenu. Il ne s'agit donc pas d'un complexe hydruro-oléfinique qui comprendrait sûrement une bande entre 1600 et 1800 cm^{-1} , due au groupement $>\text{C}=\text{O}$.

Tentative de synthèse avec l'acétate de vinyle

La réaction de 10 mg de $\text{IrH}_3(\text{CO})\text{P}_2$ avec 0.1 mL de $\text{CH}_3\text{COOCH}=\text{CH}_2$ dans le C_6D_6 a été suivie par RMN- ^1H . Le matériel de départ disparaît lentement alors qu'aucune autre résonance hydrure, à l'exception d'une très faible quantité de $\text{IrH}(\text{CO})\text{P}_3$, ne vient le remplacer. A champ plus faible, le produit d'hydrogénation ne se manifeste pas. La décomposition accélérée du trihydrure se fait peut-être par l'intermédiaire d'un complexe hydruro-oléfinique instable. Les recherches n'ont pas été poursuivies en ce sens.

C. REACTIVITE DES COMPLEXES DES ALCENES NON-HALOGENES

1. Introduction

La réactivité des complexes avec les alcènes halogénés est apparue nettement différente des autres composés hydruro-oléfiniques. De plus, les conditions mêmes des réactions se différenciaient en ce sens que les premiers étaient généralement préparés in situ à partir de $\text{IrH}_3(\text{CO})\text{P}_2$ et non les seconds. C'est pourquoi nous avons divisé la présentation en deux parties. Dans la présente section, il sera question des espèces 39, 40 et 41 (et de leur analogue deutéré); chaque cas (i.e sous atmosphère inerte et sous oxygène) sera analysé séparément et comprendra une description des résultats et une

discussion; suivra ensuite l'étude de la réactivité du complexe d'acrylonitrile avec certains substrats. Enfin une conclusion générale apportera une vue d'ensemble de la réactivité de ces composés. Les espèces avec les alcènes halogénés ne seront abordés qu'à la section II-D.

2. Sous atmosphère inerte

a. Résultats

Toutes les réactions décrites ci-dessous ont été suivies par RMN- ^1H . Le complexe d'acrylonitrile, 39, réagit très lentement à 20°C pour donner principalement le produit d'hydrogénation de l'alcène ainsi que IrH(CO)P_3 (1); après vingt heures, environ 65% du matériel de départ a réagi tandis que le composé 1 représente moins de 20% de l'espèce hydrure initiale. La couleur de la solution vire au jaune. Tout l'acrylonitrile coordonné semble hydrogéné au cours de la réaction puisqu'aucune trace de l'alcène n'apparaît. Après évaporation à sec de l'échantillon, le spectre infra-rouge (Nujol) est mesuré; en plus des absorptions dans la région comprise entre 1700 et 2200 cm^{-1} , de H-[Ir]-AN et IrH(CO)P_3 , une autre bande apparaît à 1996 cm^{-1} , d'origine inconnue (toutes les bandes sont très larges). En présence d'un radical tel le 2,2-diphényle-1-picrylhydrazyle²¹⁰, 39 réagit un peu plus rapidement et la réaction est complétée à 75-80%

après vingt heures; toutefois, la quantité de IrH(CO)P_3 est considérablement diminuée et n'apparaît plus que sous forme de traces. L'inclusion d'un piège à radicaux comme le phényle-N-tert-butylnitron²¹¹ ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH=N(O)C(CH}_3)_3$) ne change en rien le déroulement de la réaction. Le complexe D-[Ir]-AN a aussi été étudié. Tout d'abord, contrairement aux résultats obtenus par IR qui suggèrent une pureté isotopique d'environ 85%, le signal hydrure est à peine perceptible par RMN[†]. Cependant, après une heure et demie en solution, il devient beaucoup plus important. Ensuite, la décomposition s'effectue plus lentement; en effet, après vingt heures, approximativement 30% du matériel a réagi.

Le composé avec l'acrylate de méthyle ne présente pas le même comportement. En effet, il est plus stable dans les mêmes conditions et après vingt heures, 30 à 40% a réagi; de plus, 40 décompose principalement par dissociation de l'alcène (apparition de $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_3$ libre) de sorte que la formation de propionate de méthyle est minime. Le complexe IrH(CO)P_3 est également présent (autour de 5%). L'inclusion du 2,2-diphényle-1-picrylhydrazyle provoque les mêmes effets que précédemment. L'infra-rouge comprend, outre les substances déjà énumérées, une bande inconnue aux environs de 2010 cm^{-1} .

[†]En fait la mesure par infra-rouge est probablement plus fiable à cause de la complexité même du signal hydrure en RMN qui se traduit par un étalement de l'intensité du signal, et des faibles concentrations utilisées dans ce dernier cas.

En l'absence d'un grand excès de styrène, l'espèce 41 décompose en quelques heures. L'éthylbenzène n'est produit qu'en faible quantité et H-[Ir]-ST réagit surtout par dissociation de l'alcène; $\text{IrH}(\text{CO})\text{P}_3$ apparaît très rapidement et atteint une concentration appréciable (~ 20-30%). En présence d'un grand excès de $\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_5$, ou à 0°C, la décomposition est plus lente, mais l'hydrogénation n'est guère plus importante.

Il est à noter que le produit d'hydrogénation, lorsque le complexe hydruro-oléfinique est préparé in situ à partir de $\text{IrH}_3(\text{CO})\text{P}_2$, se manifeste en plus grande quantité et très tôt après le début de la réaction pour les composés décrits précédemment. Dans tous les cas, le trisphosphine, 1, est également formé. La présence de l'hydrogène modifie d'autres façons aussi la réactivité des complexes; c'est pourquoi ces derniers résultats seront repris et complétés dans la section traitant de la réaction de H-[Ir]-AN avec quelques substrats.

b. Discussion

Première étape de l'hydrogénation: l'insertion

De très nombreux complexes d'iridium catalysent, quoiqu'en général avec peu d'efficacité, la réaction d'hydrogénation des oléfines^{5,212}; les composés 39, 40 et 41, qui correspondent en fait à une étape intermédiaire de ce cycle,

tendent ainsi vers la production de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{X}$ où $\text{X}=\text{CN}$, COOCH_3 et C_6H_5 . Une telle décomposition procède probablement en premier lieu par l'insertion de l'alcène dans le lien Ir-H , bien qu'un mécanisme radicalaire secondaire ne puisse être totalement rejeté. Nous verrons plus loin (voir la section 'Réactivité sous oxygène') que cette insertion a lieu selon le mode Markownikoff pour 39 et 40; il est logique de postuler la même orientation dans ce cas-ci.

La concentration de l'intermédiaire alkyle demeure probablement très faible au cours de la réaction puisqu'il ne peut être détecté sans équivoque par RMN. En fait, de très faibles résonances pullulent entre 0 et 2 ppm au cours de la décomposition de H-[Ir]-AN par exemple; certaines sont identifiables alors que les autres sont parfaitement inconnues. Le produit de l'insertion est donc très instable et les raisons probables de cette instabilité tiennent surtout à la présence d'hydrogènes en position bêta et à l'insaturation du complexe (cf. nombre de coordination)^{31,213}.

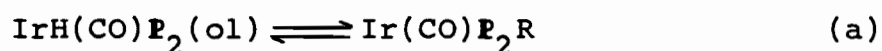
Les seuls composés alkyles d'iridium(I) connus sont:

$[\text{Ir}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{CO})\text{P}_2]^+$ ²¹⁴, $\text{Ir}(\text{CH}_3)\text{P}_3$ ²¹⁵, $\text{Ir}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CO})_2\text{P}_2$ ²¹⁶, trans- $\text{Ir}(\text{CH}_3)(\text{CO})\text{P}_2$ ²¹⁷⁻²¹⁹, trans- $\text{Ir}(\text{CH}_2\text{Ph})(\text{CO})\text{P}_2$ ²¹⁷, cis- et trans- $\text{Ir}(\text{CH}_2\text{X})(\text{CO})\text{P}_2$ ($\text{X} = \text{SiMe}_3$ et CMe_3)²¹⁷, trans- $\text{Ir}(\text{CH}_2\text{Cl})(\text{CO})\text{P}_2$ ²²⁰, trans- $\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CO})\text{P}_2$ ²²¹, trans- $\text{Ir}(\sigma\text{-carb})(\text{CO})\text{P}_2$ (carb = 2-R-1,2- $\text{B}_{10}\text{C}_2\text{H}_{10}$ ⁻, R = H, CH_3 et 7-R'-1,7- $\text{B}_{10}\text{C}_2\text{H}_{10}$ ⁻, R' = H, CH_3 , C_6H_5)¹⁹ et seule l'espèce

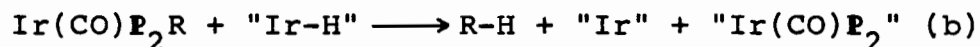
$\text{Ir(octyle)(CO)P}_2^{31}$ (relativement instable) alliant insaturation et présence d'hydrogène en β , a été préparée.

Deuxième étape de l'hydrogénation: la capture du
second hydrogène requis

Le second hydrogène requis pour l'hydrogénation complète de l'alcène peut provenir de trois sources différentes. La première est une espèce hydrure présente en solution qui réagit possiblement par un mécanisme bimoléculaire avec l'intermédiaire alkyle:



(28)



Ce procédé d'élimination de R-H, i.e. réaction 28b, a plusieurs fois été observé par le passé^{222,223} et implique la formation, au moins momentanée, d'un composé dinucléaire. Bien qu'aucun effet de concentration ne soit noté, l'existence d'un tel mécanisme n'est pas automatiquement exclue puisque le processus 28a peut constituer l'étape déterminante de la vitesse de réaction. Une fois de plus, un processus radicalaire entre l'alkyle et $\text{H}\cdot$ ne peut être catégoriquement rejeté.

Schwartz et Cannon³¹ ont proposé, après de pertinentes observations, une réaction bimoléculaire entre $\text{Ir}(\text{octyle})(\text{CO})\text{P}_2$ et $\text{IrH}(\text{CO})\text{P}_2$ pour expliquer la production de l'octane. Bien que ce dernier intermédiaire soit aussi présent dans notre système, ce n'est cependant pas la seule espèce hydrure en solution; le complexe $\text{IrH}(\text{CO})\text{P}_3$ en effet, est aussi détecté, quoique sa participation soit plutôt douteuse, compte tenu que sa concentration augmente lentement au cours de la décomposition et qu'il n'a aucune tendance à interagir avec un autre centre métallique. Il se comporte plutôt comme un produit de désactivation qui n'est plus aisément disponible pour poursuivre l'hydrogénation. Ainsi, d'une part, la décomposition de $\text{H}[\text{Ir}]\text{-AN}$ en présence de 65% (en mole) de l'espèce 1 se déroule à la même vitesse et génère son propre 20% environ de $\text{IrH}(\text{CO})\text{P}_3$ (en vingt heures). D'autre part, bien que la réaction influencée par le radical libre ne soit pas connue, il est cependant évident que la production de 1 est plus faible; cela signifie donc une quantité accrue de complexe(s) actif(s) d'iridium, d'où possiblement une légère augmentation de la vitesse de réaction de 39 sous azote.

Le complexe hydruro-oléfinique lui-même peut servir de source d'hydrogène; il est aussi possible d'envisager la présence de quelques autres espèces contenant un ligand H. Cependant, aucun autre composé hydrure que $\text{H}[\text{Ir}]\text{-ol}$ et $\text{IrH}(\text{CO})\text{P}_3$ n'est détecté entre 0 et -20 ppm au cours de la

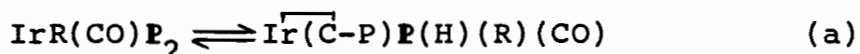
réaction[‡]. L'intermédiaire $\text{IrH}(\text{CO})\text{P}_2$, avec un nombre de coordination de seulement 4, constitue donc le candidat le plus logique comme source du second H requis pour l'hydrogénation.

Il est important de spécifier à ce stade que tous les complexes alkyles d'iridium(I) décrits précédemment (sauf $\text{Ir}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CO})_2\text{P}_2$ ²¹⁶) ont été synthétisés soit à partir de l'halogénure correspondant avec le réactif de Grignard ou l'organolithium approprié, soit par électrochimie; ce qui implique qu'à aucun moment une espèce hydrure n'est présente en solution pour éliminer R-H selon un processus bimoléculaire. Cependant, quelques-uns peuvent supporter l'addition oxydante de HCl ou H_2 sans éliminer l'alcane.

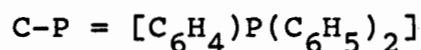
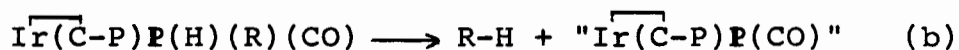
La seconde source possible du deuxième hydrogène nécessaire à l'hydrogénation sont les ligands phosphines (réaction 29). En effet, l'addition oxydante du C-H en ortho (de l'un des phényles) au métal d'un complexe insaturé (cf. nombre de coordination) est bien connue^{109,224}; de plus, il a été démontré que certains alkyles d'iridium ne contenant aucun hydrure peuvent éliminer l'alcane correspondant via un mécanisme semblable^{215,216,225,226}. Dans la plupart des cas

[‡] Sauf dans le cas du complexe de styrène où les impuretés suivantes sont parfois présentes: $\text{IrH}_3(\text{CO})\text{P}_2$, qui disparaît lentement, et un produit de décomposition avec l'oxygène qui demeure inchangé jusqu'à la fin de la réaction.

où cette réaction est observée, l'alkyle ne contient pas d'hydrogène en position β .



(29)



La troisième source enfin peut être le solvant lui-même; de nombreux exemples ont été rapportés concernant l'activation d'un lien C-H (autant aromatique^{227,228} qu'aliphatique²²⁹) par des complexes de métaux de transition. Par exemple, $\text{IrH}_3(\text{CO})(\text{diphos})$ soumis au rayonnement UV élimine facilement H_2 et l'intermédiaire ainsi formé réagirait facilement avec le C_6D_6 utilisé comme solvant⁵⁵. Dans le cas qui nous occupe, il s'agirait plutôt d'une source de deutérium; les produits résultant d'une telle interaction seraient, entre autres, $\text{CH}_2\text{DCH}_2\text{X}$ et CH_3CHDX dont les déplacements chimiques sont très similaires à l'analogue non-deutééré. Après réaction, par exemple de $\text{H-}[\text{Ir}]\text{-AN}$, le spectre comprend un très net système A_3B_2 pour $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$, quoique de très faibles épaulements puissent être décelés. Une fraction significative de propionitrile partiellement deutéré aurait eu pour conséquence l'altération de l'intégrale et de l'allure des résonances. La

participation du solvant semble donc plutôt faible, sinon négligeable.

Composés d'iridium après hydrogénation

Les produits ultimes de la décomposition, outre $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{X}$, des complexes 39, 40 et 41 peuvent être nombreux, compte tenu des multiples voies de réactivité possibles. Seuls les plus probables ou les plus importants seront considérés. Il y a d'abord $\text{IrH}(\text{CO})\text{P}_3$ dont la formation implique la production simultanée d'une espèce n'ayant qu'une seule phosphine par atome d'iridium. D'une part, $\text{IrH}(\text{CO})\text{P}_3$ a souvent été cité comme produit de désactivation de l'intermédiaire $\text{IrH}(\text{CO})\text{P}_2$ ²³⁰ accompagné de la formation d'un composé jamais identifié, mais possédant une bande aux environs de 1990 cm^{-1} en $\text{IR}^{179,231,232}$ (vraisemblablement un "cluster"). D'autre part, Schwartz et Cannon³¹ ont remarqué que le produit résultant de la réaction entre $\text{IrH}(\text{CO})\text{P}_2$ et $\text{IrR}(\text{CO})\text{P}_2$ ($\text{Ir}_2(\text{CO})_2\text{P}_4$ a été suggéré) décompose aisément, libérant une triphénylphosphine capable de déplacer ol de $\text{IrH}(\text{CO})\text{P}_2(\text{ol})$ ou de réagir rapidement avec $\text{IrH}(\text{CO})\text{P}_2$.

Ensuite, l'activation du lien C-H ortho est susceptible de conduire à des produits contenant un métallocycle. A cet égard, le complexe $\text{Ir}(\overline{\text{C-P}})\text{P}(\text{CO})$, $\text{C-P} = [(\text{C}_6\text{H}_4)\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$, a été préparé et caractérisé par un groupe de chercheurs italiens²³³; non seulement ce complexe est-il relativement

stable, mais aussi étonnant que cela puisse paraître, le cycle demeure intact après réaction avec CO, PPh_3 et H_2 pour former $\overline{\text{Ir}(\text{C-P})\text{P}(\text{CO})_2}$, $\overline{\text{Ir}(\text{C-P})\text{P}_2(\text{CO})}$ et $\overline{\text{Ir}(\text{C-P})\text{P}(\text{CO})\text{H}_2}$!

Comparaison de la réactivité des complexes

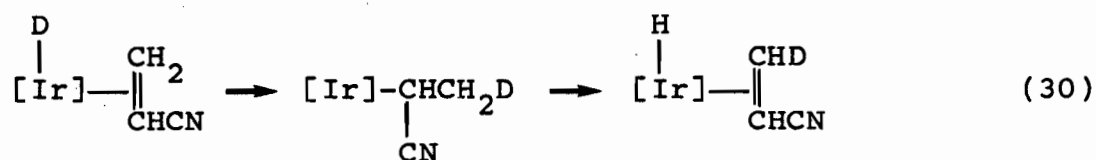
Le cas de $\text{H-}[\text{Ir}]\text{-AN}$ est particulièrement intéressant; en effet, tout l'acrylonitrile coordonné est lentement hydrogéné. Il est donc très clair que la réaction requiert deux hydrogènes (par molécule de 39), en plus de la formation de $\text{IrH}(\text{CO})\text{P}_3$, alors que le complexe original n'en contient qu'un seul; la source ultime la plus probable de ce phénomène reste donc les ligands triphénylphosphines. La route directe, telle qu'elle a été décrite à l'équation 29, n'est pas nécessairement empruntée alors que l'orthoméallation peut survenir sur une autre espèce pour ainsi libérer l'hydrure requis.

Un autre point qui retient l'attention concerne l'instabilité de l'intermédiaire $\text{Ir}(\text{CH}(\text{CN})\text{CH}_3)(\text{CO})\text{P}_2$ par rapport au complexe $\text{Ir}(\text{CH}_2\text{CN})(\text{CO})\text{P}_2$ ²²¹. Outre les raisons énumérées précédemment (i.e. hydrogènes en position bêta et présence d'espèces hydrure en solution), qui sont plutôt d'ordre cinétique, la liaison Ir-C du complexe de cyanoéthyle est vraisemblablement plus faible que celle du cyanométhyle (raison d'ordre thermodynamique). Bien que les énergies de liaison métal-carbone de très peu de complexes aient été

évaluées avec fiabilité^{234,235}, elles suivent à peu près l'ordre déterminé par la force du lien R-H²³⁵⁻²³⁸, i.e. $\text{CH}_3 > \text{CH}_2\text{R}' > \text{CHR}'_2 > \text{CR}'_3$. Cette séquence a d'ailleurs été expliquée en termes d'orbitales moléculaires où le niveau d'énergie de l'orbitale $\sigma_{\text{M-C}}$ est plus bas pour un alkyle primaire par exemple, rendant ainsi plus difficile le bris de la liaison M-C (par le passage d'un électron d'une orbitale d pleine à l'orbitale antiliante $\sigma_{\text{M-C}}^*$ ou encore de l'orbitale $\sigma_{\text{M-C}}$ à une orbitale d vide)²³⁸.

A titre comparatif, la stabilité des complexes $[\text{RCo}(\text{CN})_5]^{3-}$ a été étudiée²³⁹ et s'établit dans l'ordre $\text{R} = \text{XCH}_2 > \text{XCHCH}_3 > \text{XC}(\text{CH}_3)_2$; par rapport à X, la séquence est $\text{X} = \text{CN} > \text{COOR} > \text{COR} > \text{CH}=\text{CH}_2 \approx \text{R} > \text{C}_6\text{H}_5$. En fait, tous ces résultats concordent avec nos propres données.

Les résultats obtenus avec D-[Ir]-AN en regard de l'augmentation de l'intensité du signal hydrure après un court laps de temps, confirme la réversibilité de l'insertion:



L'acrylonitrile libre n'apparaît pas et les résonances du propionitrile, très larges et sans aucune résolution, ne sont plus du tout caractéristiques d'un système A_3B_2 ; le couplage avec le deutérium et la présence probable de plusieurs

isomères deutérés de différentes façons donnent cette allure au spectre.

La décomposition du complexe d'acrylate de méthyle se fait principalement par dissociation de l'alcène, confirmée par une vitesse de réaction plus lente en présence de $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_3$; ainsi seulement 10% du matériel de départ s'est décomposé après vingt-quatre heures lorsque deux moles d'alcène libre sont présentes initialement pour trois moles du complexe (la décomposition est pratiquement nulle pour un très large excès). D'aucuns pourraient se demander pourquoi la plus faible électronégativité du substituant $-\text{COOCH}_3^{\#}$ ne favorise pas une vitesse de production du propionate de méthyle plus compétitive par rapport à la vitesse de dissociation de l'alcène: en d'autres mots, si c'est l'insertion qui est très lente. Il ne semble pas que ce soit le cas puisque le produit de réaction sous oxygène, qui nécessite une insertion, est formé beaucoup plus rapidement dans les mêmes conditions. De plus, en présence d'une source externe d'hydrogène, le propionate apparaît promptement. Ainsi, ce n'est pas la lenteur de l'insertion qui explique ces résultats, mais plutôt une vitesse de "dé-sertion" un peu plus

[#]Il a déjà été mentionné dans le chapitre I que la présence de groupes électro-accepteurs sur l'alcène promeut le retour d'une certaine densité électronique dans l'orbitale antiliante $\pi^*_{\text{C}=\text{C}}$, ce qui la rendrait moins susceptible d'interagir avec l'orbitale σ de l'hydrure, donc, moins favorable à l'insertion^{76,77,80}.

rapide que toutes les autres réactions pouvant fournir le second H nécessaire pour l'hydrogénation complète de l'alcène.

Le comportement du complexe de styrène est presque conforme à celui de l'acrylate de méthyle, si ce n'est une décomposition par dissociation de σ encore plus rapide. De plus, sous oxygène, aucun produit requérant une insertion n'est observé; donc, ou bien l'élimination de l'hydrogène en bêta (de l'intermédiaire alkyle) est encore plus rapide ou bien l'insertion elle-même est maintenant plus lente que la dissociation de l'alcène. En fait, la pureté isotopique décroissante des analogues deutérés 42, 43 et 44 tend plutôt à établir non seulement que l'insertion est véritablement présente, même pour le complexe de styrène, mais aussi qu'une plus faible électronégativité du substituant de l'alcène tend à accélérer cette insertion.

L'instabilité croissante des intermédiaires alkyles est peut-être reliée à l'électronégativité du substituant. Ainsi, bien que cet effet ne soit pas encore très bien compris, certains auteurs n'hésitent pas à parler de substituants X qui stabilisent le lien métal-alkyle^{178,223}, cette vertu semble reliée au pouvoir électro-accepteur de X. Par exemple, il est bien connu que le lien métal-fluorocarbène est beaucoup plus stable que celui des hydrocarbures¹⁷⁸ et que les complexes hydruro-cyanoalkyles sont beaucoup plus résistants face à l'élimination de HRCN^{223} . Il a donc été suggéré que

cette stabilité accrue du lien M-C provient de la formation d'un lien π partiel entre une orbitale d pleine du métal et une orbitale du carbone partiellement libérée (vidée) par ses substituants électronégatifs²⁴⁰. Ainsi, la bande carbonyle du complexe trans-Ir(CH₃)(CO)P₂ (1935 cm⁻¹) apparaît à plus basse fréquence que celle du trans-Ir(CH₂CN)(CO)P₂ (1957 cm⁻¹), ce qui suggère une diminution de la densité électronique autour du métal due à la présence du groupe CN sur le ligand méthylène²²¹.

c. Méthode expérimentale

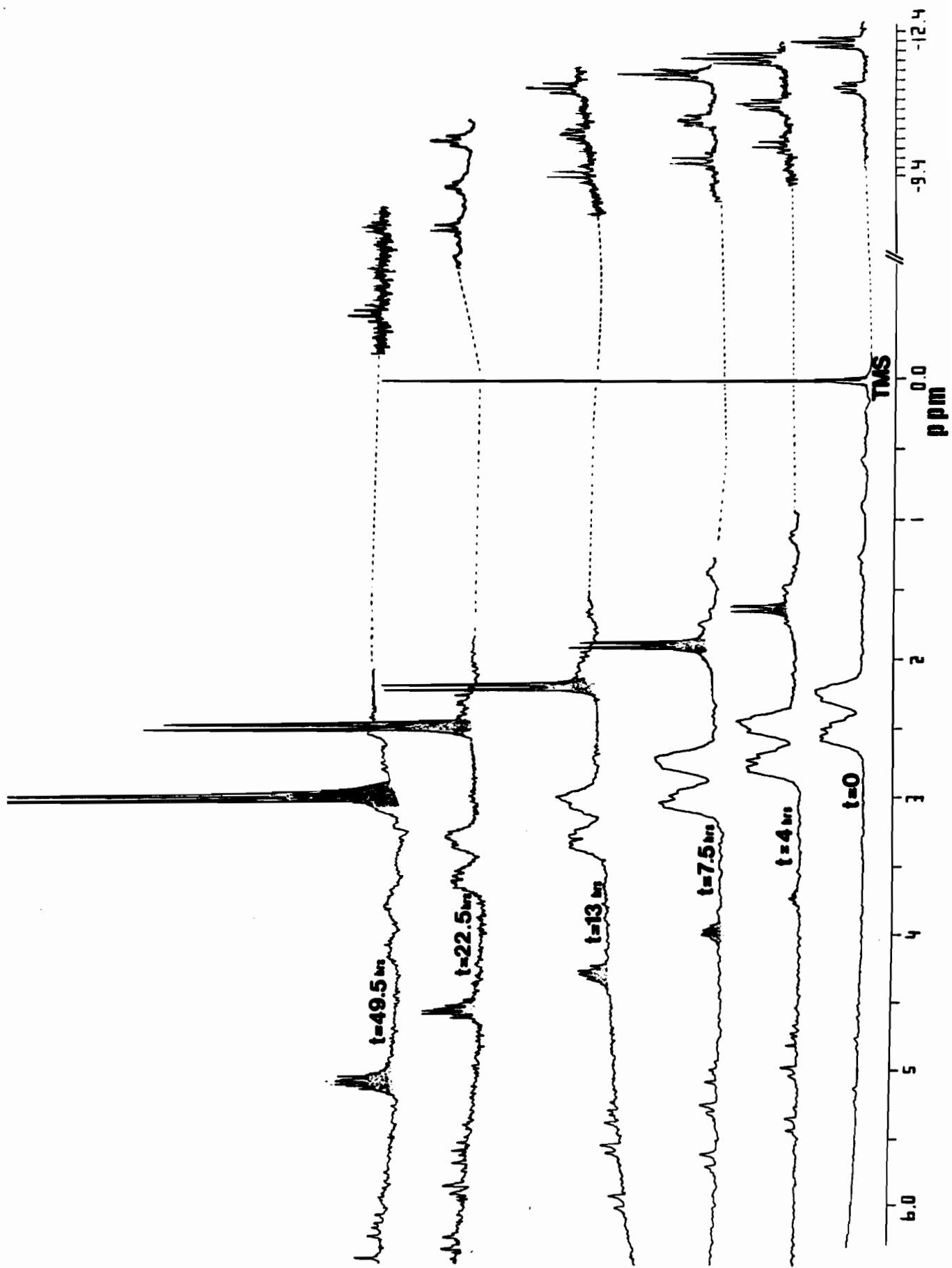
Toutes les réactions décrites dans cette section ont été suivies par RMN-¹H; lors de la préparation des échantillons, il s'est avéré très important d'exclure toute trace d'oxygène. Pour ce faire, un courant de gaz inerte (azote ou argon) était d'abord barboté, au moyen d'une très fine aiguille, dans le solvant deutéré (C₆D₆) pendant environ cinq minutes; la solution était ensuite préparée sous atmosphère inerte, opération suivie d'un nouveau barbotage (5-10 minutes). Enfin le volume du tube (utilisé pour la RMN) au-dessus de la solution était purgé à fond avec N₂ ou Ar avant d'être fermé avec un bouchon vissant muni d'un joint étanche recouvert de teflon ou simplement d'un bouchon de plastique standard. Les solutions de tous les complexes étudiés passaient lentement au jaune.

3. Sous oxygène

a. Résultats

Toutes les réactions décrites ci-dessous ont été suivies par RMN- ^1H . Le complexe d'acrylonitrile réagit très lentement à 20°C; la disparition graduelle des signaux de l'hydrure et de l'alcène coordonné est concomitante à l'émergence d'un doublet à 1.40 ppm accompagné d'un multiplet à 3.51 ppm (voir figures II.6 et II.7). Ces résonances sont couplées l'une à l'autre et apparaissent dans un rapport 3 à 1. Après vingt heures, 65 à 70% du matériel de départ a réagi et la solution est devenue verte; $\text{IrH}(\text{CO})\text{P}_3$ est aussi formé et représente environ 10% de l'espèce hydrure initiale. Des traces d'alcène libre ainsi que de propionitrile sont aussi détectées. Aucun changement important n'est noté lorsque la réaction a lieu en présence d'un radical libre (le 2,2-diphényle-1-picryl-hydrazyle) si ce n'est une vitesse de décomposition légèrement plus rapide, l'apparition d'alcène en quantité un peu plus importante et l'absence quasi complète de $\text{IrH}(\text{CO})\text{P}_3$. L'inclusion de phényle-N-tert-butylnitroène n'en modifie pas le déroulement. L'infra-rouge (Nujol) du produit de cette réaction (préparé à plus grande échelle et purifié - voir la section 'Méthodes expérimentales') comprend trois bandes dans la région de 1700 à 2300 cm^{-1} : à 2201 [$\nu(\text{CN})$], 1997 et 1986 cm^{-1} [$\nu(\text{CO})$] (voir figure II.8). L'analogue deutéré,

Figure II.6: Réaction de H-[Ir]-AN sous oxygène suivie par RMN-¹H dans le C₆D₆ (t = temps écoulé)



43, réagit plus lentement; ainsi, après plus de quarante-huit heures, il reste encore 20 à 25% du matériel initial (la vitesse de réaction est à peu près la même que sous azote). Le même doublet apparaît à 1.40 ppm, alors que le multiplet s'est "simplifié" et comprend maintenant trois pics principaux (quatre pour le cas précédent), toujours à 3.51 ppm (voir figure II.7).

Le composé H-[Ir]-AM décompose principalement par dissociation de l'alcène; après vingt heures, plus de 70% du matériel a réagi et la solution a viré au bleu. La vitesse de réaction est donc plus rapide que sous N_2 . Un doublet et un large quadruplet à 1.41 et 4.16 ppm (ainsi qu'un singulet à 3.39 ppm), couplés et dans un rapport 3 à 1, émergent lentement à mesure que la décomposition progresse. De plus, peu importe la quantité d'acrylate de méthyle présente au début de la réaction, l'espèce représentée par le doublet et le quadruplet est produite avec un rendement d'environ 14% après vingt heures. De très faibles quantités de propionate de méthyle sont aussi détectées ainsi que $IrH(CO)P_3$ dans une proportion de 5 à 10% par rapport au matériel de départ. L'infra-rouge du produit formé avec l'oxygène qui est plutôt instable et que nous n'avons pu purifier, comprend les deux bandes suivantes entre 1700 et 2300 cm^{-1} : 1978 [$\nu(CO)$] et 1695 cm^{-1} [$\nu(>CO)$].

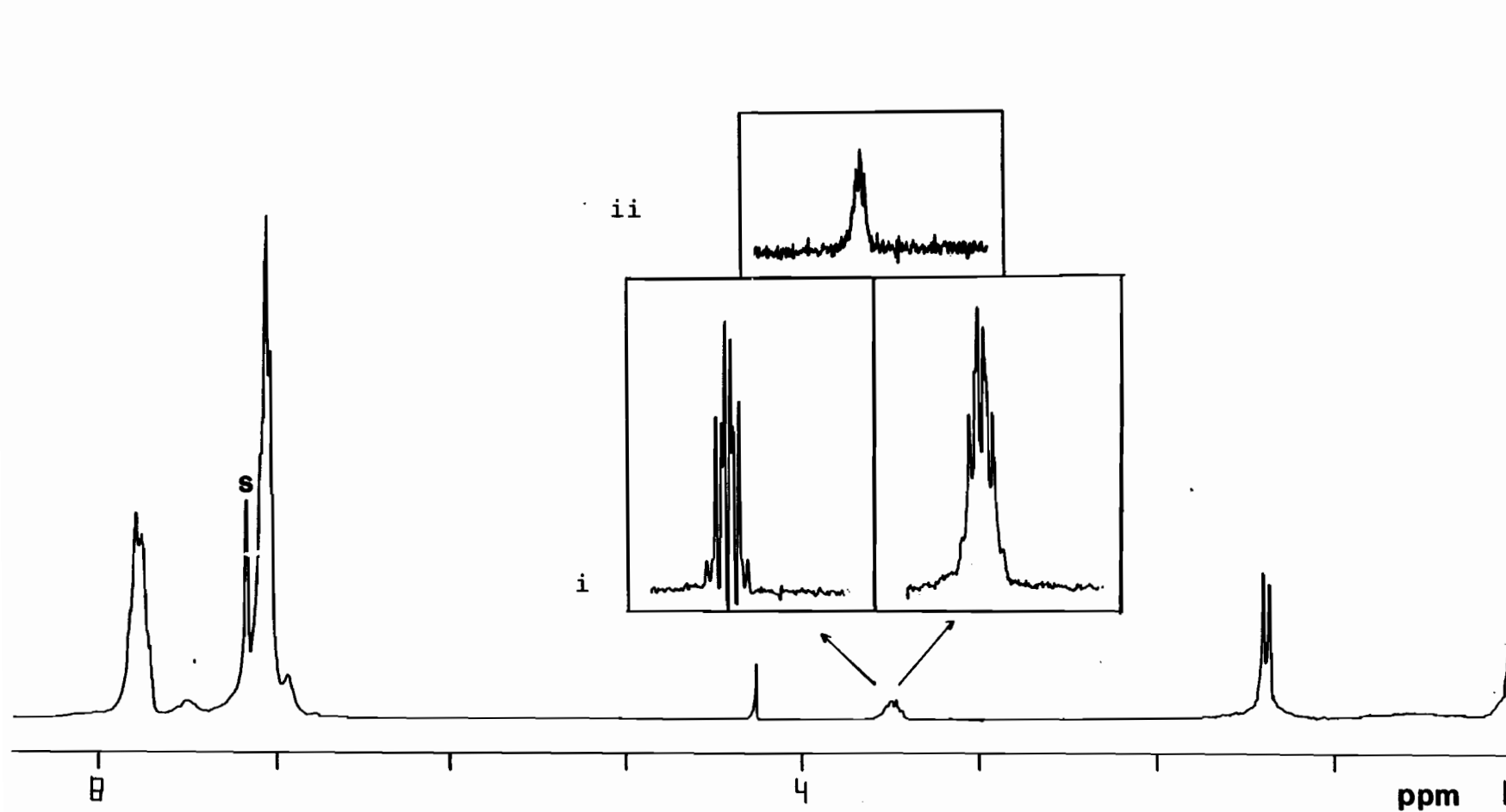


Figure II.7a: Spectres de RMN- ^1H de $\text{IrR}(\text{CO})\text{P}_2(\text{O}_2)$, i) $\text{R} = \text{CH}(\text{CN})\text{CH}_3$ et
 ii) $\text{R} = \text{CH}(\text{CN})\text{CH}_2\text{D}$ dans le C_6D_6

RMN- ^1H DU COMPLEXE HYDRURO-DIOXYGENE

varian
XL-200
NMR SPECTRUM

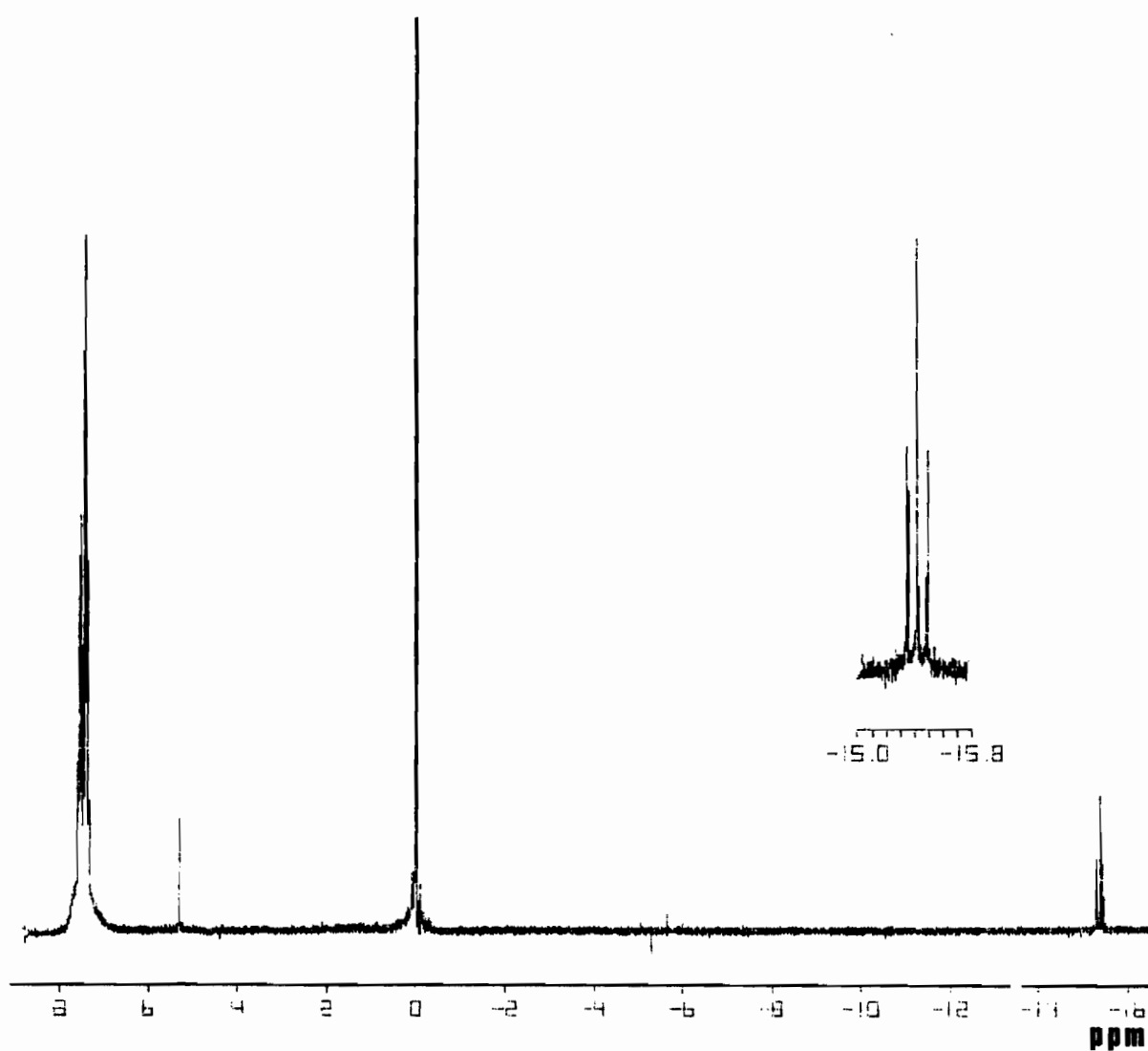


Figure II.7b: Spectre de RMN- ^1H de $\text{IrH}(\text{CO})\text{P}_2(\text{O}_2)$ dans
le CD_2Cl_2

La réactivité du complexe de styrène est totalement différente des deux précédents. Non seulement la décomposition est-elle beaucoup plus rapide, mais aucun doublet ni multiplet n'apparaît et l'éthylbenzène n'est formé qu'en proportion anémique (la solution vire du jaune au bleu). Le seul nouveau produit observé consiste dans un triplet à -14.5 ppm (C_6D_6). Lorsque la réaction a lieu à 0°C pendant douze heures, un solide jaune précipite; en fait, il s'agit de l'espèce présentant cette résonance à -14.5 ppm et peu soluble dans le benzène. Analysé dans le CD_2Cl_2 , le triplet est déplacé à -15.4 ppm et se présente dans un rapport de 1 à 29 avec les ligands triphénylphosphines (voir figure II.7). L'infra-rouge du produit isolé et purifié comprend deux bandes à 2079 [$\nu(Ir-H)$] et 1986 cm^{-1} [$\nu(CO)$] dans la région de 1800 à 2500 cm^{-1} (voir figure II.8). Ce composé est instable en solution puisqu'après moins de soixante minutes à 20°C, la couleur passe de jaune pâle à jaune-vert puis, plus tard, au vert et enfin au bleu.

b. Identification des complexes formés sous oxygène

Les spectres de RMN- 1H des produits de réaction sous oxygène des espèces H-[Ir]-AN et H-[Ir]-AM suggèrent fortement qu'il s'agit de complexes éthyloxy, substitués en position alpha (α), i.e. $Ir-CH(X)CH_3$ ($X = CN, COOCH_3$). Ils seraient

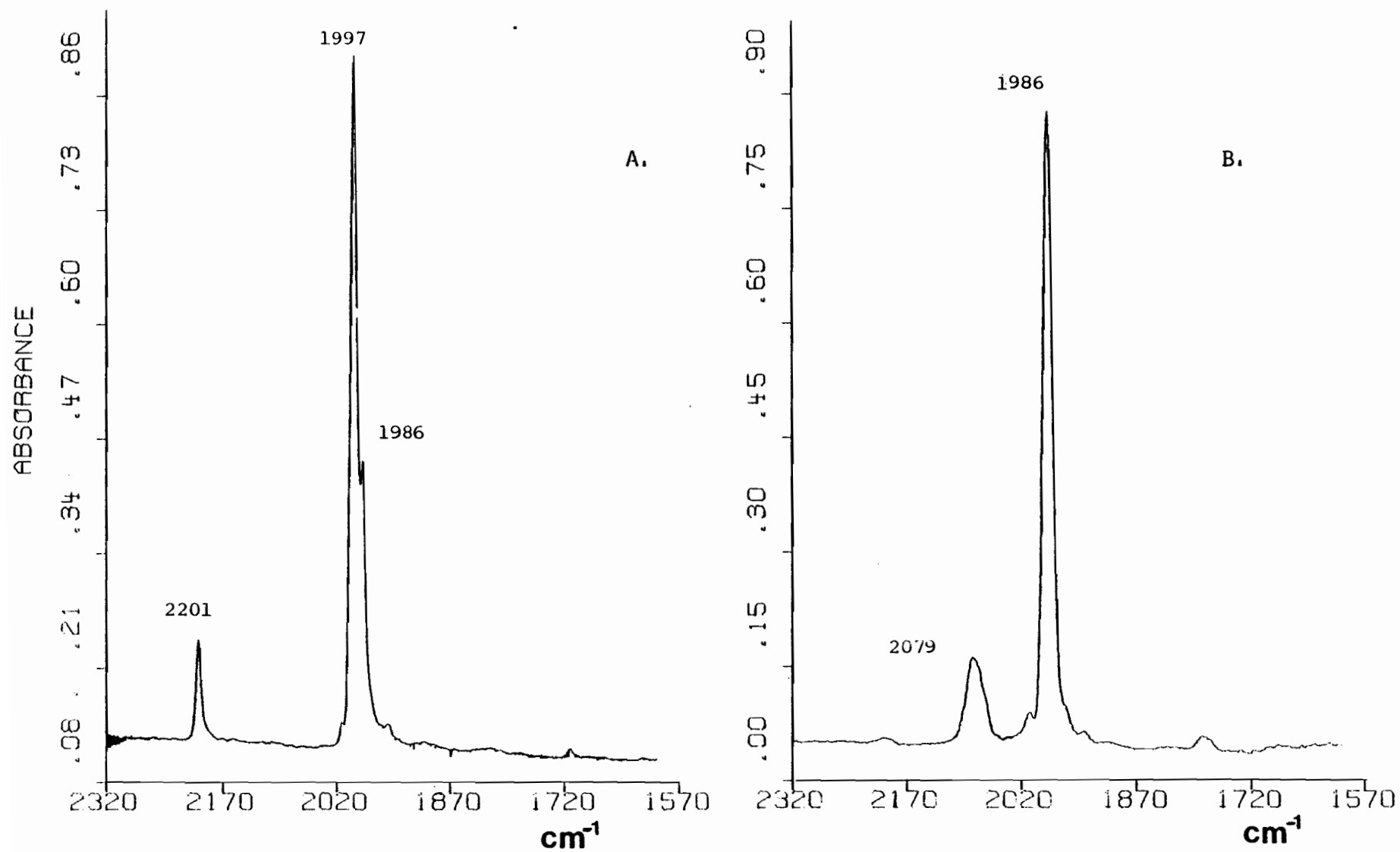


Figure II.8: Spectres infra-rouges (Nujol) de a. $\text{Ir}(\text{CH}(\text{CN})\text{CH}_3)(\text{CO})\text{P}_2(\text{O}_2)$
(résolution, 0.5 cm^{-1}); b. $\text{IrH}(\text{CO})\text{P}_2(\text{O}_2)$

formés par l'insertion de l'alcène dans le lien métal-hydrogène selon le mode Markownikoff tel que défini dans le chapitre I; cette orientation est d'ailleurs observée la plupart du temps pour l'acrylonitrile⁷⁶ et l'acrylate de méthyle dans des solvants non-polaires^{76,241}. Etant donné la faible influence du radical et du piège à radicaux sur le déroulement de la réaction, il est difficile de rejeter totalement la possibilité d'un mécanisme radicalaire secondaire.

Difficultés rencontrées

L'une des premières expériences à tenter, lorsqu'on croit se trouver en présence de complexes alkyles, est le bris de la liaison métal-carbone au moyen de substances électrophiles²⁴². Le traitement du produit de réaction de H-[Ir]-AN sous O₂ avec HCl, HI ou CF₃COOH ne forme pas le propionitrile attendu^{10,243}; d'autre part, avec le chlore ou l'iode, CH₃CH(CN)X (X = Cl, I) n'est pas formé¹⁰. Dans un autre ordre d'idée, le même produit ne réagit pas avec les ligands neutres CO et PPh₃ à 20°C, signe qu'il ne s'agit probablement pas d'un complexe alkyle d'iridium(I) tétracoordonné, formé à partir d'une simple insertion²⁴⁴. Face à l'instabilité générale de ce type de composés, surtout à cause des hydrogènes en position bêta de l'alkyle (voir la section traitant de la réactivité sous atmosphère inerte), il devenait logique de postuler qu'un

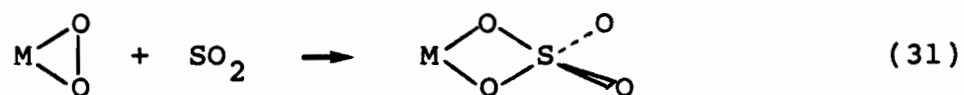
autre ligand devait être présent sur ces hypothétiques produits " $\text{Ir}(\text{CHXCH}_3)(\text{CO})\text{P}_2$ ". Un des candidats possibles était évidemment l'oxygène. Bien qu'à l'époque de ces recherches, aucune espèce alkyldioxygène n'avait été rapportée, de nombreux complexes $\text{IrX}(\text{CO})(\text{PR}_3)_2(\text{O}_2)$ (X = halogènes, N_3 , NO_3 , etc...; R = C_6H_5 , CH_3 , C_2H_5), pour n'en citer que quelques-uns, étaient bien connus²⁴⁵. L'un des points les plus caractéristiques de cette classe de produits est la présence en infra-rouge d'une bande généralement située entre 830 et 870 cm^{-1} et due à la vibration du ligand oxygène. Une telle absorption est effectivement présente à 830 cm^{-1} (dans le cas avec l'acrylonitrile) et n'avait pas été remarquée puisque certaines bandes associées aux ligands triphénylphosphines apparaissent souvent dans cette zone. Ainsi une répétition des réactions avec Cl_2 , HI et HCl suivies par IR, permettent de constater que ce pic à 830 cm^{-1} disparaît complètement alors que celui qui est associé à $\nu(\text{CO})$ est invariablement déplacé vers les plus hautes fréquences (entre 2030 et 2050 cm^{-1}). La piste semblait donc bonne.

Caractérisation des complexes

La nature et la structure des produits de réaction de 39, 40 et 41 sous oxygène ont été déterminées d'après les caractéristiques chimiques et physiques suivantes.

Caractérisation chimique

Le complexe préparé à partir de 39 réagit de façon identique à $\text{IrCl}(\text{CO})\text{P}_2(\text{O}_2)$, 52, avec le dioxyde de soufre (voir la figure II.9). Le parallèle est tout à fait remarquable et ne laisse planer aucun doute qu'il s'agit bien d'une espèce alkyldioxygène dont le ligand O_2 est transformé en sulfate chélaté. Cette réaction avec SO_2 est d'ailleurs très caractéristique de nombreux composés de ce type avec les métaux platinoïdes^{245,246}:



La réactivité de $\text{Ir}(\text{CH}(\text{CN})\text{CH}_3)(\text{CO})\text{P}_2(\text{O}_2)$, 50, avec $\text{NO}_2^\#$ a aussi été comparée à 52^{245,246}; quoique l'analogie ne soit pas aussi parfaite (voir la figure II.10), le complexe dinitrato, lequel est le produit dominant de la réaction de 52, est l'une des principales espèces formées, un composé nitro chélaté et/ou un dinitrito étant de plus présent(s)^{248,249} (aussi observés avec 52 en faibles quantités):

[#] NO_2 est en équilibre rapide avec le dimère N_2O_4 sous les conditions utilisées²⁴⁷.

Figure II.9: Spectres infra-rouges (KBr) des produits de réactions de a. $\text{Ir}(\text{CH}(\text{CN})\text{CH}_3)(\text{CO})\text{P}_2(\text{O}_2)$ et b. $\text{IrCl}(\text{CO})\text{P}_2(\text{O}_2)$ avec SO_2

A : $\text{Ir}(\text{CH}(\text{CN})\text{CH}_3)(\text{CO})_2(\text{SO}_4)$

B : $\text{IrCl}(\text{CO})_2(\text{SO}_4)$

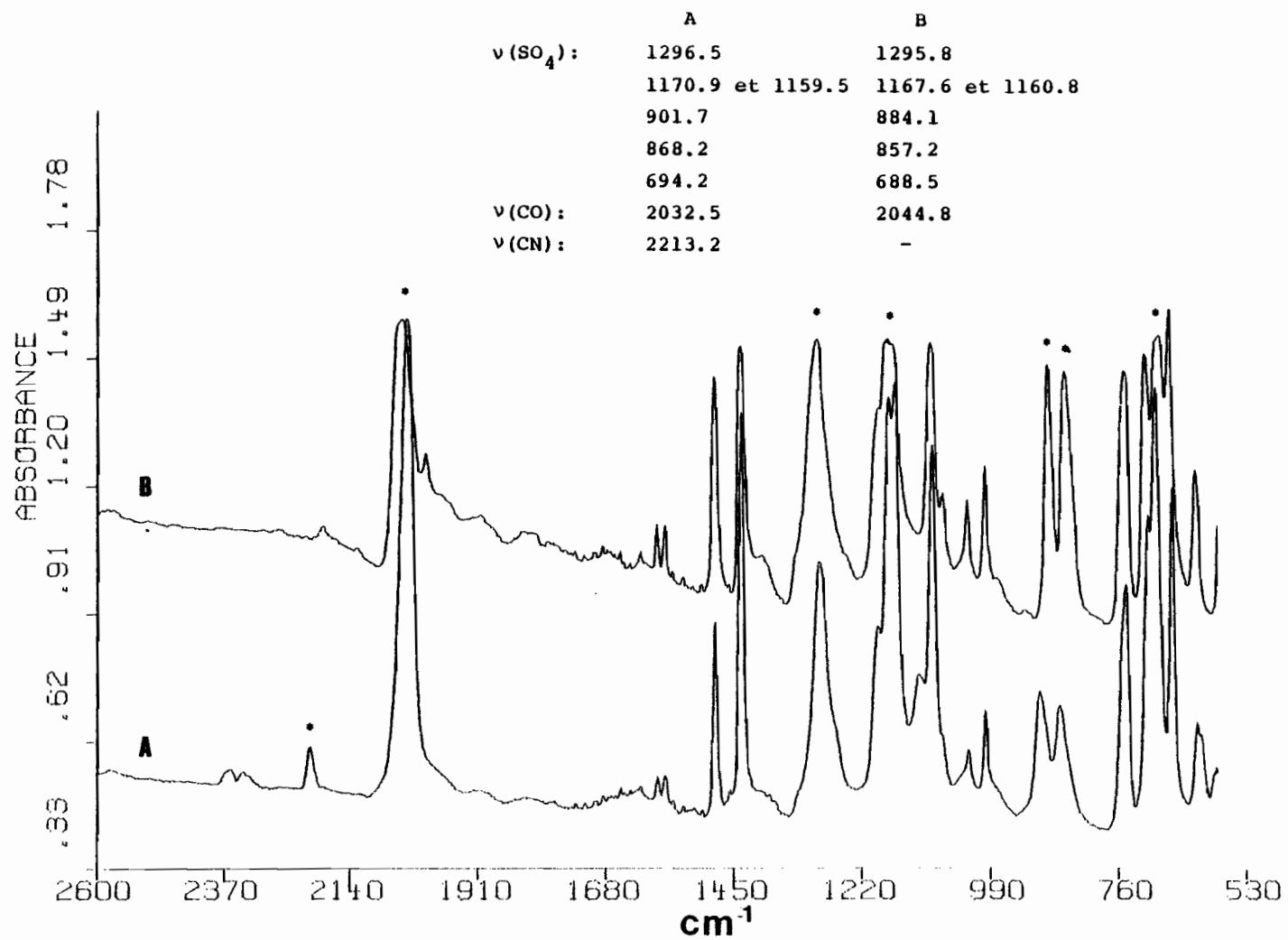
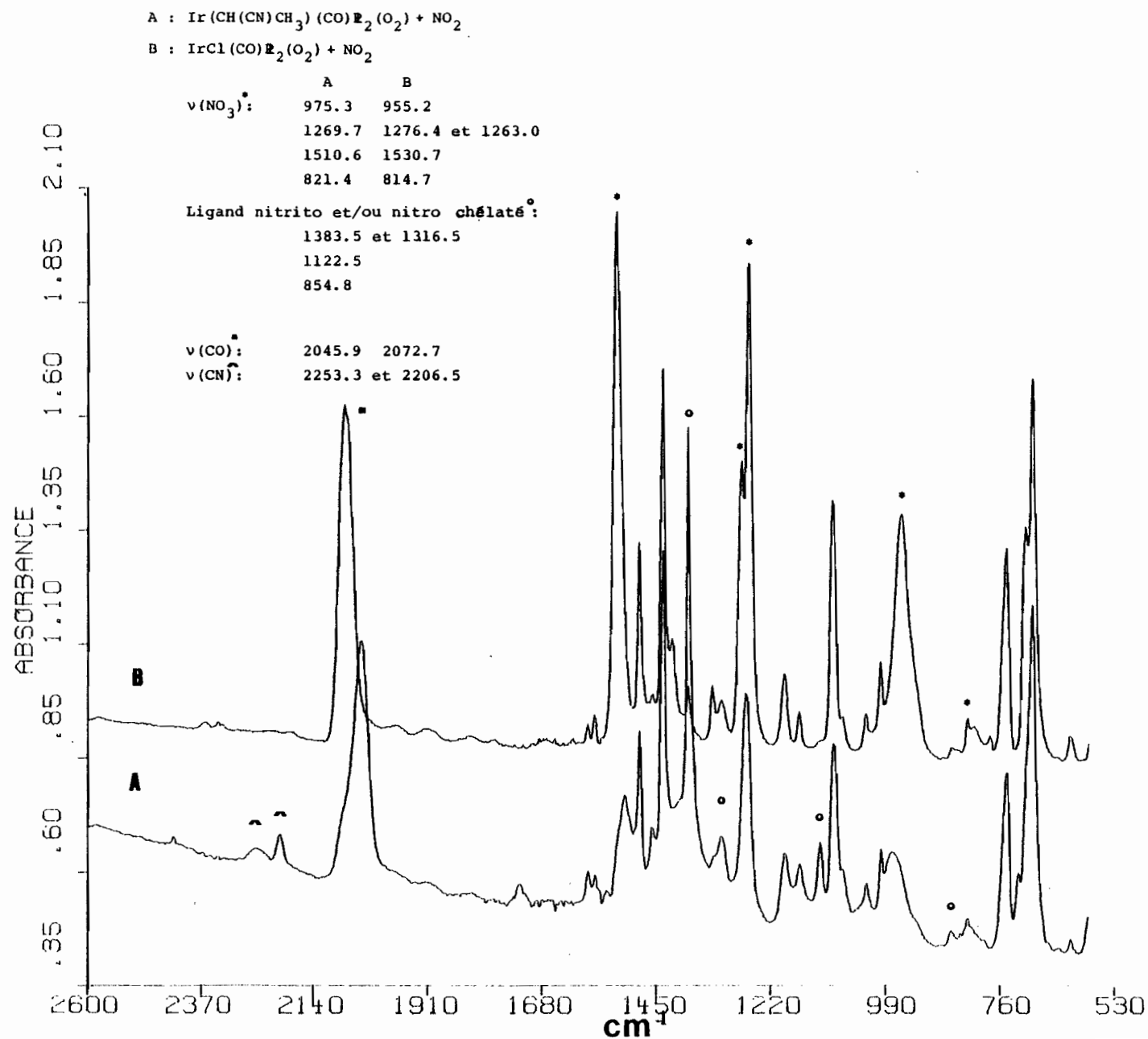
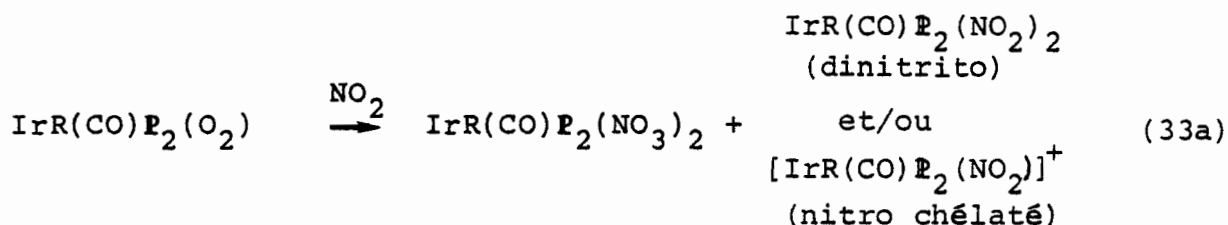
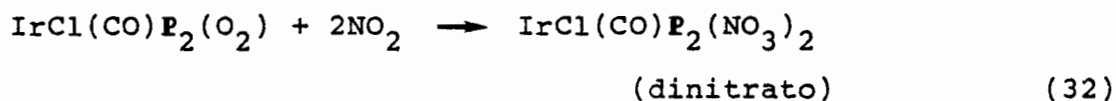


Figure II.10: Spectres infra-rouges (KBr) des produits de réactions de a. $\text{Ir}(\text{CH}(\text{CN})\text{CH}_3)(\text{CO})\text{P}_2(\text{O}_2)$ et b. $\text{IrCl}(\text{CO})\text{P}_2(\text{O}_2)$ avec NO_2





La RMN-³¹P des produits de réactions de 50 et 52 avec SO₂ a aussi été mise à contribution dans cette comparaison; un seul singulet se manifeste dans les deux cas, à -0.74 et -0.78 ppm respectivement. D'autre part, la RMN-¹H indique le maintien du groupement alkyle sur le complexe: ainsi le doublet à 1.40 et le multiplet à 3.51 ppm de l'espèce originale sont déplacés à 0.98 et 3.87 ppm (quadruplet avec faible couplage additionnel) après traitement avec SO₂ et à 0.98 et 3.90 ppm (multiplet complexe), avec NO₂. La réaction avec le dioxyde d'azote n'est cependant pas aussi nette car plusieurs autres résonances de moindre importance apparaissent également.

Caractérisation physique

Les données de RMN et d'infra-rouge des produits de réactions sous oxygène de 39, 40 et 41 sont résumées à la table II.4. Chaque complexe sera décrit séparément dans les pages suivantes.

Table II.4: Table comparative des données de RMN et IR pour les complexes
 $\text{IrZ}(\text{CO})\text{P}_2(\text{O}_2)$ et $\text{IrZ}(\text{CO})\text{P}_2(\text{SO}_4)$

$\text{IrZ}(\text{CO})\text{P}_2(\text{O}_2)$ Z	IR (cm^{-1})		RMN (ppm) ²		réf.
	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{Ir}-\text{O})$	^{31}P	^1H	
Cl	1999 (2009 ep)	855	6.47	-	-
CH_3	1968	826	-2.56 ³	0.40 (t, CH_3) ³	253
CH_2CN	1989 2218, $\nu(\text{CN})$	835	-	1.88 (t, CH_2) ⁴	221
$\text{CH}(\text{CN})\text{CH}_3$	1997 (1986 ep) 2201, $\nu(\text{CN})$	830	8.22, 7.77	1.40 (d, CH_3) 3.51 (m, CH)	-
$\text{CH}(\text{COOCH}_3)\text{CH}_3$	~1978 ~1695, $\nu(\text{COOCH}_3)$	~830	7.38	1.41 (d, CH_3) 3.39 (s, COOCH_3) 4.16 (m, CH)	-
H	1986 2079, $\nu(\text{Ir-H})$	823	9.99	-15.41 (t, Ir-H) ⁴	-
$\text{IrZ}(\text{CO})\text{P}_2(\text{SO}_4)$					
Cl	2045 ⁵	-	-0.78	-	-
$\text{CH}(\text{CN})\text{CH}_3$	2033 ⁵	-	-0.74	0.98 (d, CH_3) 3.87 (m, CH)	-

¹Mesuré en suspension dans le Nujol, sauf indication contraire

²Spectres de RMN- ^{31}P mesurés dans le CD_2Cl_2 et ^1H dans C_6D_6 , sauf indication contraire

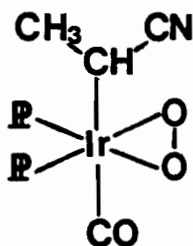
³Solvant non-spécifié

⁴Mesuré dans le CD_2Cl_2

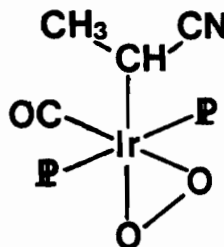
⁵Pastille de KBr

Complexe $\text{Ir}(\text{CHXCH}_3)(\text{CO})\text{P}_2(\text{O}_2)$, $\text{X} = \text{CN}$

L'existence probable de 50 sous la forme de deux isomères est indiquée par la RMN- ^{31}P du composé; en effet seuls deux singulets de même intensité apparaissent à 8.22 et 7.77 ppm et ne montrent aucun signe de couplage, si ce n'est avec les protons des phényles. Ces deux isomères, chacun constitué de deux énantiomères, sont représentés par 50 a et b dans lesquels les deux atomes de phosphore sont magnétiquement équivalents:



50a



50b

Ces résultats sont quelque peu surprenants en regard de $\text{IrCl}(\text{CO})\text{P}_2(\text{O}_2)$ dont la structure cristalline a été déterminée par rayons-X²⁵⁰ et qui ne contient qu'un seul isomère (l'équivalent de 50b avec les phosphores en trans). Considérant que 52 peut exister en solution sous la forme de plus d'un isomère et qu'à notre connaissance, la RMN- ^{31}P n'a pas été rapportée dans la littérature, la mesure de ce spectre s'imposait: une seule résonance apparaît à 6.47 ppm, confirmant ainsi l'existence d'un seul isomère.

La présence de 50a et 50b explique très bien la grande complexité de la résonance protonique du $>CH$ du groupe alkyle où non seulement le couplage avec les phosphores, mais aussi la présence de deux espèces viennent compliquer le signal. Malgré nos efforts pour améliorer la résolution (voir figure II.7 en encadré), l'interprétation de cette résonance ainsi que la détermination de la constante de couplage avec le phosphore sont toujours impossibles. Même à partir du spectre de RMN- ^{31}P partiellement découplé, cette valeur n'a pu être calculée avec précision; elle est de l'ordre de 1.0 à 1.5 hertz.

Les isomères 50a et 50b se manifestent aussi en infrarouge (Nujol) où, selon le solvant utilisé pour la recristallisation de l'échantillon, la bande à 1997 et l'épaule à 1986 cm^{-1} (CH_2Cl_2/C_6H_{14}) se métamorphosent en un épaule à 1995 et une bande à 1988 cm^{-1} (CH_2CHCN/C_6H_{14}). Une recristallisation à partir d'une solution d'acétone dans laquelle diffuse lentement l'hexane, conduit à la production de très beaux losanges tous incrustés de rosettes microcristallines. Lors d'une nouvelle tentative par diffusion, mais à $-20^{\circ}C$ cette fois-ci, à partir du chlorure de méthylène/pentane, nous avons noté seulement la formation de losanges; ils ont toutefois été jugés impropres pour une

détermination précise de la structure cristalline[‡], ne produisant aucune figure de diffraction (tout comme un matériel amorphe). Les recherches en ce sens n'ont pas été poursuivies. Enfin, la RMN-³¹P de deux échantillons obtenus de plusieurs mélanges de solvants différents et mesurés dans le C₆D₆ et le CD₂Cl₂ ne comprend que deux singulets d'égale intensité dans les deux cas, signe probable d'une isomérisation relativement rapide en solution.

Complexe Ir(CHXCH₃)(CO)P₂(O₂), X = COOCH₃

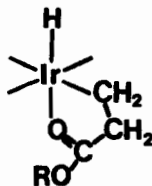
Le spectre de RMN-³¹P de ce complexe 51 comprend probablement une seule résonance à 7.38 ppm, donc un seul isomère; l'impossibilité de bien purifier ce composé rend cependant l'interprétation plus problématique. Signalons que ce déplacement chimique est semblable à ceux de 50 et que plusieurs préparations associées à différents types de purification, se traduisent toujours par un pic à cette position, en rapport plus ou moins élevé principalement avec un autre singulet à 29.7 ppm. Celui-ci provient d'un quelconque produit de décomposition aussi observé dans le

[‡]Nous remercions le Dr. P.H. Bird de l'université Concordia à Montréal pour nous avoir prêté son concours et offert ses précieux conseils durant cette phase des travaux.

résidu de la recristallisation du complexe formé lors de l'interaction de O_2 avec $H-[Ir]-ST$.

Le spectre de RMN- 1H est similaire à celui de 50. Tout d'abord le doublet est presque à la même position. Ensuite le multiplet du $-CH<$ à 3.39 ppm est déplacé vers un champ plus élevé, ce qui traduit bien la plus faible électronégativité du groupement $COOCH_3$ par rapport à CN. Enfin cette résonance à 3.39 ppm est plus simple, présentant l'aspect d'un quadruplet avec un faible couplage additionnel qui élargit les raies; ce détail tend encore à indiquer, contrairement à 50, la présence d'un seul isomère.

Avant de passer au cas du styrène, il convient de mentionner les travaux de Longato et al. avec des composés carboranyliridium, alors que le complexe $\overline{IrH[CH_2CH_2C(O)OR]}-(\sigma\text{-carb})(CO)P$ a été préparé à partir de l'acrylate de méthyle²⁵¹. La structure suivante a été proposée et la position des autres ligands n'a pas été spécifiée:



Une telle coordination du carbonyle de l'ester n'a pas été observée au cours de nos travaux.

$\text{IrH(CO)P}_2(\text{O}_2)$, 53

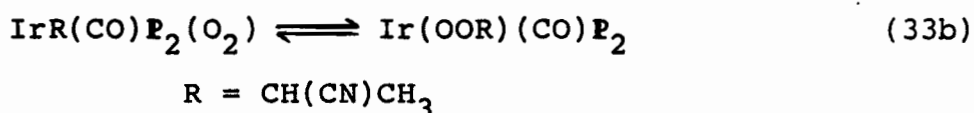
Le produit de décomposition de H-[Ir]-ST est aussi observé en faible quantité lorsque l'oxygène est barboté dans une solution de $\text{IrH}_3(\text{CO})\text{P}_2$ pendant plusieurs heures (identifié par le triplet à -14.5 ppm dans le C_6D_6). De plus, quelques milligrammes de cette espèce ont été récupérés lors d'une recristallisation fractionnée, très longue et très laborieuse, de H-[Ir]-AN où l'oxygène contaminait sûrement l'échantillon. En infra-rouge, une bande est détectée à 823 cm^{-1} ; maintenant grâce à l'expérience acquise avec 39, la réaction avec SO_2 s'est immédiatement imposée. Mais après seulement quelques minutes de barbotage, la résonance hydrure à très haut champ disparaît complètement, signe que l'éventuel composé dioxygène ne réagit pas avec SO_2 pour donner le complexe hydruro-sulfate. Ce signal est aussi annihilé après interaction avec le chlore tandis que l'hydrogène ne déplace pas le ligand O_2 pour former le trihydrure. Tout comme 50, il ne réagit pas avec CO ou PPh_3 . La réactivité du produit formé sous oxygène n'est donc d'aucun secours pour son identification; seule une comparaison des caractéristiques physiques (RMN et IR) avec les autres complexes de dioxygène permet de conclure qu'il s'agit probablement de $\text{IrH(CO)P}_2(\text{O}_2)$, 53 (voir la table II.4).

Tout comme $\text{IrCl}(\text{CO})\text{P}_2(\text{O}_2)$, un seul pic, donc un seul isomère, est détecté par RMN- ^{31}P à 9.99 ppm; aucun indice ne permet de savoir lequel est formé. Bien qu'aucun complexe dioxygène dimérique de l'iridium ne soit connu²⁵², il est impossible de rejeter totalement cette hypothèse.

c. Discussion

La question d'isomérisme du complexe 50 est fort intéressante surtout en regard des résultats obtenus avec $\text{IrCl}(\text{CO})\text{P}_2(\text{O}_2)$. En fait, c'est la première fois que la présence de plus d'un isomère est décelée pour les composés de formule générale $\text{IrZ}(\text{CO})(\text{PR}_3)_2(\text{O}_2)$ ^{221,230,245,254}. Il faut ajouter qu'à notre connaissance, aucune recherche dans ce sens n'a jamais été entreprise, sauf en ce qui concerne la détermination de structures cristallines par rayons-X, lesquelles ne donnent qu'une faible idée des comportements en solution. Il serait donc plutôt illusoire d'essayer d'expliquer la différence observée avec $\text{Ir}(\text{CH}(\text{CN})\text{CH}_3)(\text{CO})\text{P}_2(\text{O}_2)$, en raison du faible échantillonnage dont nous disposons. Il est toutefois fort tentant d'attribuer cette variante à la stéréochimie de l'intermédiaire sur lequel s'effectue l'addition de O_2 . Des indications obtenues par RMN- ^{31}P suggèrent toutefois que les isomères sont en équilibre en solution. Une recherche plus approfondie de cette question

d'isomérisme reste à entreprendre et nul doute que des facteurs d'ordre stérique et/ou électronique devront être pris en considération. Il est aussi difficile de rejeter totalement l'hypothèse d'une insertion de l'alkyle dans le lien métal-oxygène, de telle sorte que les signaux observés en RMN- ^{31}P correspondent à ces deux produits.



Enfin, bien que certains ligands puissent déplacer l'oxygène moléculaire de plusieurs complexes, Valentine²⁴⁵ a observé qu'en général, les produits saturés (cf. nombre de coordination) sont beaucoup moins réactifs que les insaturés, alors que seuls SO_2 et NO_2 en sont capables. Il n'est donc pas exceptionnel que 50 ne réagisse pas avec les ligands neutres CO et PPh_3 .

Seuls deux autres complexes alkyldioxygènes sont connus (quelques aryl-²⁵⁴, alcényl-²⁵⁵ et alcynyldioxygène^{16,230,256} ont été synthétisés); il s'agit de $\text{Ir}(\text{CH}_2\text{CN})(\text{CO})\text{P}_2(\text{O}_2)^{221}$ et $\text{Ir}(\text{CH}_3)(\text{CO})\text{P}_2(\text{O}_2)^{253}$ rapportés peu après notre découverte avec H-[Ir]-AN. Les méthodes de synthèse utilisées diffèrent totalement de la nôtre; dans le premier cas, un processus électrochimique sert d'abord à préparer $\text{Ir}(\text{CH}_2\text{CN})(\text{CO})\text{P}_2$ qui est subséquemment mis en présence

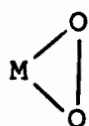
d'oxygène. D'autre part, l'espèce méthyldioxygène est produite en exposant $\text{Ir}(\text{CH}_3)(\text{CO})\text{P}_2$ à l'air, laquelle provient de la réaction de CH_3Li avec $\text{IrCl}(\text{CO})\text{P}_2$ ²¹⁸. Les nouveaux complexes que nous avons préparés n'en sont pas pour autant moins intéressants; en effet, la présence des hydrogènes en position bêta de l'alkyle, qui empêchent l'isolation des intermédiaires $\text{Ir}(\text{CHXCH}_3)(\text{CO})\text{P}_2$, $\text{X} = \text{CN}$, COOCH_3 leur confère un caractère unique et nouveau. L'originalité provient du fait que l'oxygène piège un composé alkyle très réactif formé par l'insertion d'un alcène dans un lien métal-hydrogène.

Enfin, $\text{IrH}(\text{CO})\text{P}_2(\text{O}_2)$ est le seul exemple connu, à notre avis, d'un complexe métallique possédant à la fois les ligands dioxygène et hydrure. Plutôt instable, il peut constituer une étape dans le processus global de décomposition de l'intermédiaire $\text{IrH}(\text{CO})\text{P}_2$ sous oxygène.

d. Intérêt des complexes alkyldioxygènes

Les composés organométalliques avec le dioxygène captivent les chimistes et les biologistes depuis quelques décades (surtout comme modèles de transporteurs d'oxygène) et ont fait l'objet de nombreux articles de revues^{245,252,257}. Cependant, la liaison métal-dioxygène, qui peut se présenter sous différents types, est encore le sujet de discussions.

Contentons-nous de mentionner la description qui s'applique avec pertinence au type de complexes que nous avons obtenus et qui établit un parallèle avec le lien métal-alcène ou métal-acétylène. Ainsi, l'interaction entre le métal et O_2 se situerait quelque part entre (a) et (b)²⁴⁵, donc entre O_2^{2-} (appelé complexe peroxo) et O_2 :



(a)

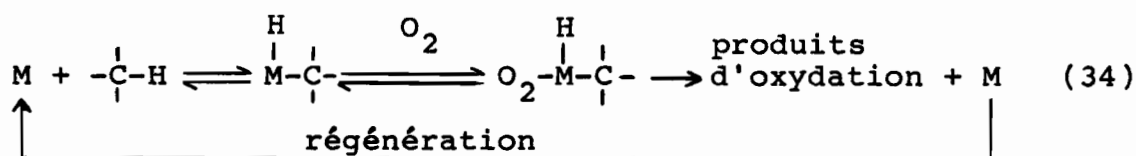


(b)

L'intérêt le plus marqué des composés alkyldioxygènes concerne l'autoxydation des hydrocarbures où la catalyse par des complexes métalliques y joue un très grand rôle (pour une excellente et exhaustive revue du sujet, le lecteur est prié de consulter la référence 258). Non seulement l'utilisation de catalyseurs permet un meilleur contrôle de la réaction, tant au point de vue de la sélectivité que du degré d'oxydation, mais il accroît la réactivité de l'oxygène lorsqu'il entre en interaction directe avec le métal.

La sphère de la catalyse des réactions d'autoxydation est très vaste et dépasse largement le cadre de cette thèse; l'oxydation des alcanes toutefois constitue un domaine étroitement lié à ces travaux. En règle générale, ces réactions, même soumises à la catalyse, procèdent par des

mécanismes radicalaires²⁵⁸, ce qui, en plus des températures relativement élevées requises, occasionnent une médiocre sélectivité et une dégradation du produit de départ en de plus courts fragments. La possibilité de réaliser cette transformation sous des conditions peu rigoureuses, par un mécanisme non-radicalaire et sélectif, présente un énorme intérêt en pétrochimie. Le défi est cependant de taille pour les deux raisons que voici. Premièrement, elle nécessite l'activation d'un lien C-H par un complexe métallique; bien qu'une telle activation soit connue depuis quelques années²⁵⁹, ce n'est que tout récemment que des chercheurs ont réussi à démontrer sans équivoque l'addition d'un lien C-H d'un alcane sur un composé organométallique via une réaction inter-moléculaire^{228,229,260}. Deuxièmement, la complexation, où tout au moins l'interaction, du dioxygène sur le même complexe est aussi essentielle, suivie de l'insertion de l'un (ou des deux) des oxygènes dans le lien métal-alkyle. Le processus global s'écrit donc schématiquement de la façon suivante:



Evidemment, le mode d'activation de O₂ peut prendre plusieurs

formes (une espèce superoxo, M-O-O, peroxy, $\text{M} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ | \\ \diagdown \text{O} \end{array}$, μ -peroxy,

$M-O-O-M$, μ -oxo, $M-O-M$ ou oxo, $M=O$ peut être formée²⁶¹⁾

de sorte que le produit d'oxydation de l'alcane peut varier. Mais puisque les complexes alkyldioxygènes connus sont presque certainement tous de nature peroxo, nous nous limiterons à cette catégorie.

Plusieurs composés alkylperoxo ($M-OOR$) ont été rapportés dans la littérature et sont formés soit à partir d'hydroperoxydes²⁶¹ soit par l'insertion de dioxygène dans un lien métal-alkyle^{262,263}, laquelle a probablement toujours lieu par un mécanisme radicalaire; l'insertion de O_2 dans un lien métal-hydrogène a aussi été proposée à quelques reprises²⁶⁴. En outre, de nombreux processus d'oxydation biochimiques font probablement appel à des intermédiaires alkylperoxo²⁶⁵. Les complexes alkyldioxygènes, inconnus jusqu'à tout récemment, représentent donc l'un des maillons manquants dans le processus d'oxydation des alcanes décrit ci-haut; les nouveaux composés $Ir(CHXCH_3)(CO)P_2(O_2)$, $X = CN$, $COOCH_3$ démontrent de plus que la présence d'hydrogènes en position bêta sur l'alkyle n'est pas en soi un facteur d'instabilité ou d'impossibilité. Evidemment, les recherches devront être orientées dans cette direction pour tenter de découvrir si une insertion intramoléculaire de l'oxygène dans le lien métal-carbone — et métal-hydrogène — est possible. Ajoutons que tous les complexes alkyldioxygènes ont été synthétisés jusqu'à maintenant avec l'iridium qui est reconnu

en catalyse pour sa tendance à stabiliser des intermédiaires qui autrement (avec des métaux de la première ou de la seconde période) ne pourraient même pas être observés. Pour citer Sheldon et Kochi²⁶⁶, "We know a little about the mechanism of hydrogenation, but in oxydation we still sail on uncharted seas". Tout reste donc à faire dans ce domaine, surtout lorsqu'on mesure la somme d'efforts et de travail qui ont été consacrés à l'hydrogénation.

e. Méthodes expérimentales

D'une façon générale, les résultats étaient plus aisément reproductibles lorsque l'oxygène pur (qualité commerciale) était utilisé plutôt que l'air. La technique de préparation des échantillons pour étude par RMN-¹H consiste d'abord à saturer le solvant (C₆D₆) avec l'oxygène; la solution est ensuite préparée à l'air, opération suivie d'un dernier barbotage de O₂ pendant cinq à dix minutes. Enfin le volume du tube au-dessus de la solution est purgé à fond avec O₂ avant d'être fermé. Les synthèses des complexes préparés quantitativement sont décrites ci-dessous. Ces composés sont tous insolubles dans les alcanes, mais solubles dans les autres solvants organiques habituels.

Carbonyl(σ -cyanoéthyle)dioxygènebis(triphényl-
phosphine)iridium(III), 50

Une préparation typique nécessite 1.0 g (1.34 mmole) de $\text{IrH}_3(\text{CO})\text{P}_2$ dans 90 mL de $\text{CH}_2=\text{CHCN}$. La même procédure que pour 39 est suivie, sauf qu'après la première filtration, la solution est évaporée à sec. On ajoute 25 mL de benzène et l'oxygène est barboté pendant trente minutes. La solution est ensuite agitée lentement sous atmosphère d'oxygène. Après deux attentes de cinq et dix heures, O_2 est de nouveau barboté durant une dizaine de minutes. Vingt-quatre heures au total après le début de la réaction, la solution, de couleur verte, est évaporée à sec. La purification est faite par chromatographie sur une colonne d'alumine traitée[‡] (80-200 Mesh, Anachemia Chemicals Ltd) avec comme éluant un mélange 1:1 acétone/hexane; le produit migre en une bande jaune. L'échantillon peut être recristallisé de l'acétone/pentane à -20°C . Le rendement, avant recristallisation, se situe généralement entre 40 et 50% (par rapport à $\text{IrH}_3(\text{CO})\text{P}_2$). Point de fusion: $159-160^\circ\text{C}$ (décomposition instantanée). IR, cm^{-1} : 2201 [f, $\nu(\text{CN})$], 1997 [f, $\nu(\text{CO})$], 1986 [ep, $\nu(\text{CO})$] et 830 [f, $\nu(\text{Ir} \begin{smallmatrix} \diagup \text{O} \\ | \\ \diagdown \text{O} \end{smallmatrix})$]. RMN- ^1H (C_6D_6): δ 8.0–6.8 (massif en

[‡]L'alumine utilisée est préalablement baignée dans l'acétate d'éthyle pendant environ 90 min. puis séchée à 120°C pendant douze heures.

quatre parties, Ph et solvant), 3.51 (1H, m, CH) et 1.40 ppm (3H, d, CH₃, J_{H-H} = 7.2 Hz). RMN-³¹P (C₆D₆): δ 6.09 (1P, s, un isomère) et 5.27 ppm (1P, s, l'autre isomère). Analyse élémentaire (pour un échantillon recristallisé à partir de CH₂Cl₂/pentane à -20°C). % calculés pour C₄₀H₃₄IrNO₃P₂·CH₂Cl₂: C, 53.77; H, 3.97; P, 6.76. Trouvés: C, 54.17; H, 3.92; P, 7.06.

Carbonylhydrurodioxygènebis(triphényl-
phosphine)iridium(III), 53

Le complexe IrH(CO)P₂(η²-CH₂=CHC₆H₅) est d'abord préparé selon la méthode décrite précédemment; ainsi, 0.40 g (0.53 mmole) de IrH₃(CO)P₂ dans 25 mL de styrène sont utilisés. Après réaction, sans aucune filtration, la solution est évaporée à sec; puis 25 mL de toluène sont ajoutés au solide jaune obtenu, le tout est placé à 0°C et l'oxygène est doucement barboté pendant vingt-trois heures. Un solide jaune précipite alors que la solution tourne au bleu très foncé. Le matériel solide est récupéré par filtration, puis lavé avec trois portions de 5 mL de toluène à 0°C avant d'être séché sous vide pendant plusieurs heures. Le rendement à ce stade-ci est de l'ordre de 27% par rapport à IrH₃(CO)P₂. L'échantillon peut être recristallisé à partir de CH₂Cl₂/pentane à -20°C. Décomposition à 118°C. IR, cm⁻¹:

2079 [f, $\nu(\text{Ir-H})$], 1986 [F, $\nu(\text{CO})$] et 823 [f, $\nu(\text{Ir} \begin{smallmatrix} \diagup \text{O} \\ | \\ \diagdown \text{O} \end{smallmatrix})$].

RMN- ^1H (CD_2Cl_2): δ 7.9 - 7.3 (30H, massif en deux parties, Ph) et -15.41 ppm (1H, t, Ir-H, $J_{\text{H-P}} = 13.8$ Hz). RMN- ^{31}P (CD_2Cl_2): δ , singulet à 9.99 ppm. Analyse élémentaire (pour un échantillon recristallisé à partir de CH_2Cl_2 /pentane à -20°C). % calculés pour $\text{C}_{37}\text{H}_{31}\text{IrO}_3\text{P}_2$: C, 57.13; H, 4.03; P, 7.96. Trouvés: C, 57.23; H, 4.07; P, 7.86.

Réaction du complexe $\text{IrH}(\text{CO})\text{P}_2(\eta^2\text{-CH}_2=\text{CHCOOCH}_3)$
avec l'oxygène

Le complexe 40 est en premier lieu synthétisé selon la méthode décrite précédemment; 0.50 g (0.67 mmole) de $\text{IrH}_3(\text{CO})\text{P}_2$ et 30 mL d'acrylate de méthyle réagissent pendant plus de cinq heures, puis la solution jaune est évaporée à sec. Après l'addition de 50 mL de benzène, l'oxygène est barboté pendant trente minutes et le tout est conservé à 20°C durant vingt-six heures. La solution devenue bleu foncé est évaporée à sec; l'analyse infra-rouge de ce matériel révèle que le produit recherché (i.e. le complexe alkyldioxygène) n'y est présent qu'en très faible quantité (d'après la bande $\text{Ir} \begin{smallmatrix} \diagup \text{O} \\ | \\ \diagdown \text{O} \end{smallmatrix}$ aux environs de 830 cm^{-1}). Deux méthodes de purifications ont été testées sans succès. Premièrement, une cristallisation fractionnée, même à -20°C ,

est totalement inefficace et conduit à la décomposition du matériel désiré. Deuxièmement, une chromatographie sur colonne constituée d'alumine traitée ne fait que détruire en grande partie le complexe alkyldioxygène. D'autre part, sur une colonne de gel de silice (60-200 Mesh, qualité 62, Aldrich), la décomposition est moins importante mais le produit obtenu est encore fortement contaminé.

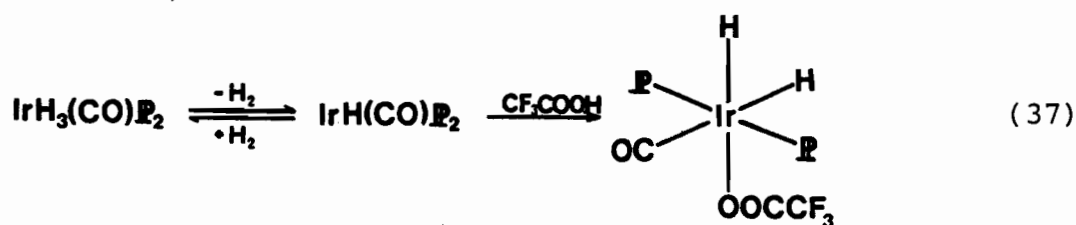
4. Avec certains substrats

Dans cette partie, résultats et discussion sont associés; pour toutes les réactions étudiées, le complexe d'acrylonitrile a été utilisé, sauf à la toute fin de la section où l'interaction de H-[Ir]-ST avec quelques réactifs sera brièvement décrite. Toutes les transformations ont été suivies par RMN- ^1H (C_6D_6) et réalisées sous azote, à l'exception de celles qui impliquaient un substrat gazeux.

a. L'acide trifluoroacétique

Que ce soit sous atmosphère inerte ou sous oxygène, le complexe d'acrylonitrile est totalement consommé pendant le temps nécessaire pour préparer la solution et mesurer les résultats (~ 10 min.). En présence d'une quantité insuffisante de CF_3COOH (puisque une faible proportion du matériel de départ est toujours présente), le principal

produit consiste dans deux doublets de triplets (dt) couplés à -6.7 et -21.2 ppm, $J_{H-H} = 4.9$ et $J_{H-P} = 17.8$ et 14.0 Hz (un faible triplet apparaît aussi à -20.22 ppm). Notons immédiatement que ces valeurs changent légèrement d'une expérience à l'autre; ces variations sont probablement dues à la présence d'acide trifluoroacétique en solution. Par exemple, l'addition d'un excès d'acide déplace les pics à -6.4 et -22.2 ppm. Les mêmes résonances sont observées après interaction de $\text{IrH}_3(\text{CO})\text{P}_2$ avec CF_3COOH . Il s'agit probablement de la réaction:



Seul cet isomère du complexe dihydrure peut expliquer le spectre obtenu. Si un large excédent d'acide est utilisé, toute trace de l'espèce oléfinique disparaît et, contrairement au cas précédent, un triplet à -20.6 ppm ($J_{H-P} = 12.9$ hertz) constitue maintenant le principal produit alors que les dt n'apparaissent que faiblement; il s'agit probablement du même triplet que celui qui a été observé précédemment à -20.2 ppm. D'autre part, l'addition d'un surcroît de CF_3COOH à une solution présentant les deux dt ne provoque aucun

changement. Nous reviendrons d'ailleurs plus loin sur la nature possible de l'espèce à -20.6 ppm.

A plus bas champ que le TMS, la situation est plus simple; outre quelques traces d'acrylonitrile libre, les seules résonances observées, indépendamment de la quantité d'acide utilisée, sont un multiplet à 2.6 ppm et un doublet à 0.78 ppm, couplées et dans un rapport 1 pour 3, $J_{H-H} = 7.2$ Hz (2.7 et 0.91 ppm lorsqu'il n'y a pas d'excès de CF_3COOH). Après évaporation à sec d'un échantillon et séchage sous vide pendant plusieurs heures, le triplet à -20.6 ppm disparaît alors que le doublet et le multiplet sont toujours présents. La possibilité d'un composé hydruro-alkyle est donc éliminée; restent alors comme alternatives:

- i) un complexe alkyle avec un ou des ligands CF_3COO^- ; par exemple, de nombreuses espèces métalliques avec le ligand chélaté perfluorocarboxylate²⁶⁷ sont connues;
- ii) le dimère $CH_3(CN)CH-CH(CN)CH_3$, solide à $20^\circ C$;
- iii) l'ester $CF_3COOCH(CN)CH_3$.

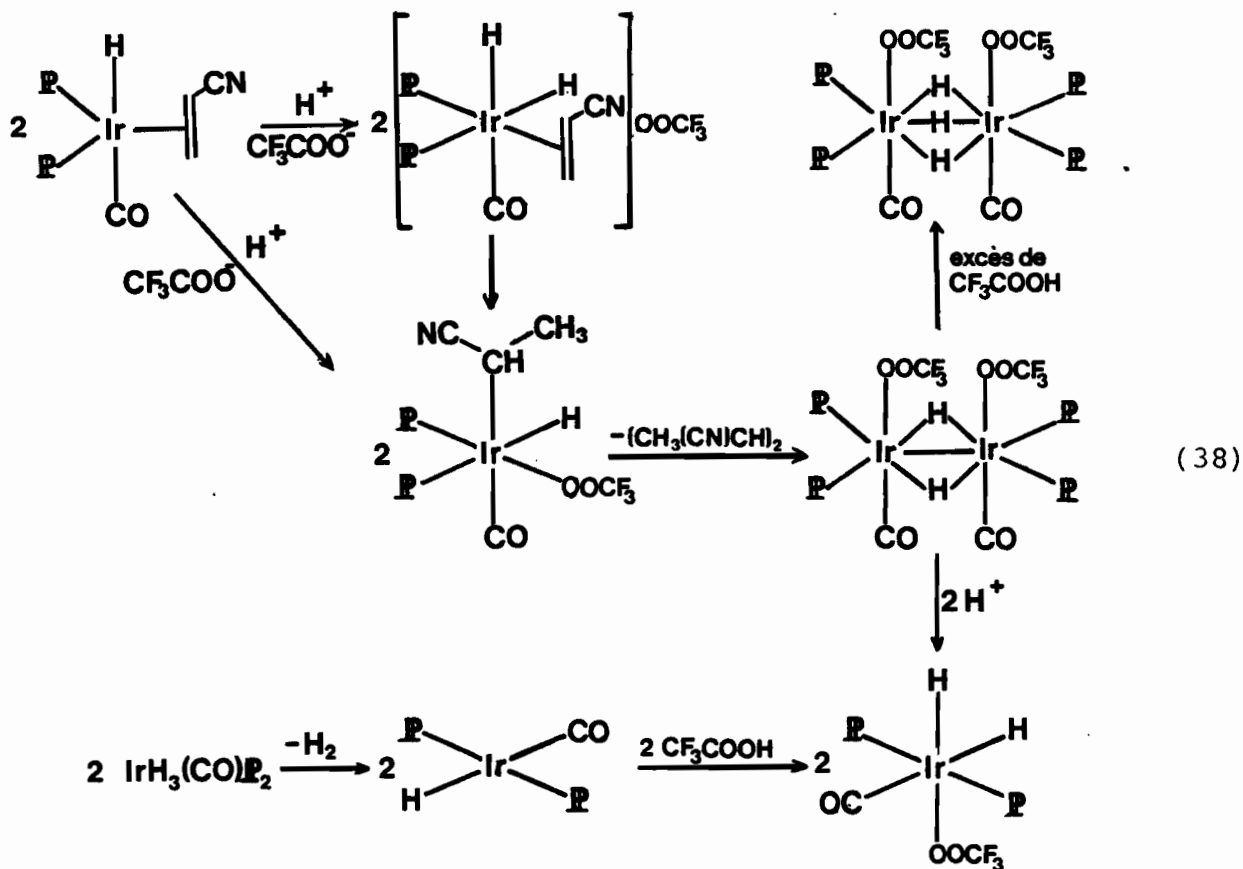
Une analyse minutieuse de la situation mène aux déductions suivantes. Primo, la complexité du multiplet à 2.6 ppm (au moins 8 pics) laisse croire à un couplage additionnel ou à la présence d'isomères. Secondo, tout l'acrylonitrile coordonné

est transformé en $-\text{CH}(\text{CN})\text{CH}_3$ alors que les pics à haut champ sont aussi très intenses (et disparaissent après évaporation), indiquant ainsi qu'il n'y a pas assez d'iridium pour former tous ces composés, donc qu'il ne s'agit pas d'un complexe alkyle. Tertio, la réaction de $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CN})\text{Cl}$ avec AgOOCF_3 conduit probablement à l'ester qui apparaît à 3.32 (q) et 0.88 (d) ppm (3.37 et 0.92 ppm en présence d'un excès de CF_3COOH); il ne s'agit donc pas de l'espèce observée lors de l'interaction du complexe d'acrylonitrile avec l'acide trifluoroacétique. Le dimère demeure alors le seul produit possible, bien qu'il soit constitué de deux diastéréoisomères et qu'un seul signal pour le méthyle soit détecté. Si nous supposons qu'il s'agisse bien du dimère, la réaction implique alors la production d'un complexe d'iridium(II).

Revenons maintenant au triplet à -20.6 ppm lorsqu'un surplus de CF_3COOH est utilisé. Tout d'abord, nous avons préparé le complexe $\text{IrH}(\text{CO})\text{P}_2(\text{OOCF}_3)_2$ ²⁶³ et vérifié que ce n'est pas le produit découlant de la réaction avec $\text{H}[\text{Ir}]\text{-AN}$; par ailleurs, la même référence fait aussi mention de la présence probable d'isomères ou de produits semblables comme $[\text{IrH}(\text{CO})\text{P}_2(\text{OOCF}_3)]^+$ dans le mélange réactionnel: ce que nous n'avons pas observé. Ensuite l'instabilité de cette espèce à -20.6 ppm (probablement en l'absence d'un excès de

CF_3COOH lors de l'évaporation à sec et qui ne peut être restaurée par addition d'acide ou d'hydrogène) suggère qu'il ne s'agit pas d'un simple isomère de $\text{IrH}_2(\text{CO})\text{P}_2(\text{OOCF}_3)$ ou de $\text{IrH}(\text{CO})\text{P}_2(\text{OOCF}_3)_2$. Enfin, reste la possibilité de la présence d'un complexe oligomérique. Par exemple, les composés d'iridium(III) mono- et di- μ -hydrure $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ir}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-X})_2]^+$ et $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ir}_2(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-X})]^+$, $\text{X} = \text{OOCF}_3$, sont connus²⁶⁸. D'autre part, Poilblanc et al. ont préparé $[\text{Ir}(\mu\text{-St-Bu})(\text{CO})(\text{PR}_3)]_2$ qui réagit irréversiblement avec l'hydrogène moléculaire pour donner le complexe d'iridium(II) $[\text{Ir}(\text{H})(\mu\text{-St-Bu})(\text{CO})(\text{PR}_3)]_2$; cette espèce, avec un hydrogène lié à chaque atome d'iridium, peut être protonée pour produire $\{[\text{Ir}(\text{H})(\mu\text{-St-Bu})(\text{CO})(\text{PR}_3)]_2\text{H}\}^+$ dans laquelle le proton s'est intercalé entre les deux atomes d'iridium²⁶⁹. La possibilité d'un composé dinucléaire pour expliquer le triplet à -20.6 ppm reste la plus plausible, surtout en regard de la formation du dimère $\text{CH}_3(\text{CN})\text{CH}=\text{CH}(\text{CN})\text{CH}_3$.

A titre d'exemple seulement, nous avons résumé la réaction du complexe d'acrylonitrile avec CF_3COOH par le schéma suivant:



Cette hypothèse fait intervenir la protonation du complexe initial suivie de l'insertion de l'alcène dans un lien Ir-H, ou encore la protonation directe de l'acrylonitrile²⁷⁰. Par la suite, la présence d'un grand excès d'acide fait bifurquer la réaction dans une autre direction. Un énorme travail reste à faire pour élucider les mécanismes en cause. L'important à retenir de cette expérience est que le complexe hydruro-oléfinique réagit beaucoup plus rapidement en présence d'un acide que tout ce que nous avons vu jusqu'à présent; l'une des raisons de ce phénomène est peut-être la réactivité accrue, face à l'insertion, d'une espèce Ir(III)

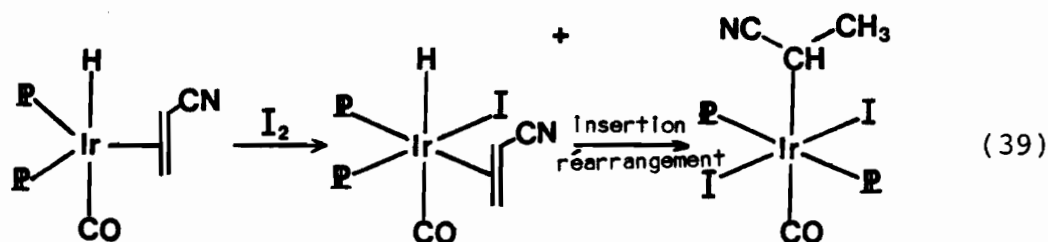
par rapport à Ir(I). Similairement, il est bien connu que certains acides accélèrent, par protonation, quelques réactions d'échange et de substitution sur plusieurs complexes².

b. L'iode

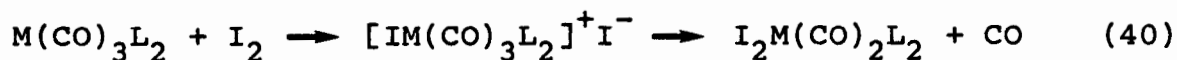
La réaction de H-[Ir]-AN avec I₂ (en excès) est très rapide; après moins de dix minutes, les résonances du complexe initial ont presque entièrement disparu pour faire place à un triplet (-12.7 ppm, J_{H-P} = 10.8 Hz), à l'acrylonitrile libre ainsi qu'à un doublet et un quadruplet à 1.04 et 3.50 ppm (rapport 3 à 1, couplés, J_{H-H} = 6.9 Hz). Ces résultats s'expliquent selon deux réactions différentes: examinons-les. La première a trait au déplacement de l'alcène coordonné suivi de l'addition oxydante de I₂. Le produit formé IrHI₂(CO)P₂ (préparé aussi à partir de IrH₃(CO)P₂) possède probablement une structure où les deux phosphines ainsi que les ligands H et I sont en position trans^{271,272}; bien que le spectre de RMN-¹H n'ait pas été rapporté, l'infra-rouge (bandes à 2190 et 2045 cm⁻¹) correspond bien aux valeurs dont la littérature³⁷ fait rapport; par ailleurs, plusieurs analogues avec des arsines sont connus et le déplacement chimique de l'hydrure se situe aux environs de -14.0 ppm (CDCl₃)¹⁸⁹.

La seconde réaction fait intervenir l'insertion de l'alcène dans le lien métal-hydrogène. Mais tout comme dans le cas de

l'acide trifluoroacétique, cette insertion est beaucoup plus rapide que ce que nous avons observé sous oxygène ou sous azote. Un mécanisme avec l'iridium(III) est donc à envisager, comme celui-ci:



Une telle halogénéation par étapes a déjà été observée, par exemple lors de l'addition de X_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) aux complexes $\text{M}(\text{CO})_3\text{L}_2$ ($\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$) où un carbonyle est déplacé²:



La simplicité de la résonance du $-\text{CH} <$ laisse croire qu'il ne s'agit pas d'un complexe alkyle, mais plutôt de $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CN})\text{I}$; par comparaison, l'analogue avec le chlore apparaît à 0.87 et 3.31 ppm ($J_{\text{H-H}} = 7.0 \text{ Hz}$). La première possibilité reste néanmoins présente. Notons que ces résonances à 1.04 et 3.50 ppm ont déjà été faiblement observées lors de la réaction de $\text{Ir}(\text{CH}(\text{CN})\text{Me})(\text{CO})\text{P}_2(\text{O}_2)$ avec HI .

Le déplacement de l'alcène coordonné constitue la principale voie de réactivité avec l'iode; le faible

rendement de l'insertion par rapport au cas de l'acide trifluoroacétique est peut-être relié à une vitesse de protonation beaucoup plus rapide que la formation de $[\text{IrHI}(\text{CO})\text{P}_2(\text{CH}_2=\text{CHCN})]^+\text{I}^-$. L'hypothèse d'une insertion accélérée dans une espèce cationique d'iridium(III) face à un complexe neutre d'iridium(I) se trouve renforcée par cette expérience. Une attaque directe de l'alcène demeure toutefois une possibilité; quoi qu'il en soit, ces deux avenues sont très intéressantes et ouvrent la voie à de nouvelles recherches.

c. CO , PPh_3 et H_2

Les réactions avec le monoxyde de carbone et la triphénylphosphine conduisent seulement au déplacement de l'alcène coordonné et à la production de $\text{IrH}(\text{CO})_2\text{P}_2$ (singulet à -10.3 ppm dans le C_6D_6 et pseudo-triplet à -11.0 ppm dans le CD_2Cl_2) et de $\text{IrH}(\text{CO})\text{P}_3$ (quadruplet à -10.3 ppm, $J_{\text{H-P}} = 21.7 \text{ Hz}$) aisément identifiés^{29,189}. Evidemment les résonances de l'alcène libre apparaissent; les transformations sont complétées en moins de trente minutes.

Avec l'hydrogène, la réaction s'avère plus lente et $\text{IrH}_3(\text{CO})\text{P}_2$ est le principal produit formé. Cependant, plusieurs autres résonances apparaissent très faiblement au cours du processus à -7.82 (doublet de doublet,

$J_{H-P} \approx 20$ Hz), -8.62 (triplet, $J_{H-P} = 19$ Hz) et -8.92 ppm (doublet de triplet, $J_{H-P} = 18.2$ Hz et $J_{H-H} (?) = 5.4$ Hz).

Nous apercevons par ailleurs les mêmes pics lorsque la synthèse de H-[Ir]-AN, à partir du trihydrure et de l'acrylonitrile, est suivie par RMN- 1H et plus clairement encore lorsque la préparation se déroule sous hydrogène. Cette dernière méthode nous a par ailleurs permis de mieux définir ce qui semble être deux doublets de doublet (centrés à -9.80 et -9.98 ppm) dont les constantes de couplage sont de l'ordre de 140 et 20 Hz et typiques d'un hydrure trans à une phosphine PR_3 et cis à une autre²⁷³.

Autant au cours de la synthèse que lors de la réaction de H-[Ir]-AN, des résonances à 1.3 et 1.7 ppm (deux doublets) indiquent la présence probable d'espèces α -cyanoalkyles d'iridium; deux larges pseudo-doublets à 2.0 et 2.2 ppm sont observés dans la région où apparaît l'acrylonitrile coordonné. Notons enfin la formation de propionitrile.

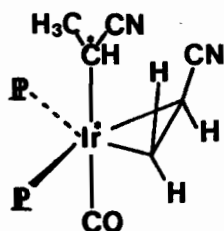
Ces réactions secondaires n'ont pas été investiguées plus à fond dans la présente recherche et il est évidemment impossible d'identifier ici de façon certaine les nouvelles espèces qui se manifestent sur les spectres. Il est toutefois fort logique de postuler la présence de produits tels $IrH_2(CH(CN)Me)(CO)P_2$ ou $[IrH(CH(CN)Me)(CH_2=CHCN)(CO)P_2]^+$ dans le mélange réactionnel; par exemple, deux isomères de composés tout à fait similaires au premier ont été synthétisés

et caractérisés^{19,221} alors que nous connaissons des analogues cationiques η^2 -oléfino-alkyles avec le rhodium²⁷⁰.

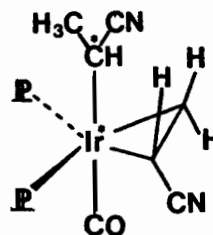
d. L'acrylonitrile

Au chapitre I, il a été question des travaux de Fraser et al. avec $\text{IrH}(\text{CO})\text{P}_3$ et l'acrylonitrile^{171,172}; le produit de réaction, sur la base d'analyses élémentaires, a été formulé comme suit: $\text{Ir}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})(\text{CO})\text{P}_2(\text{CH}_2=\text{CHCN})$ (38). Aucune donnée de RMN n'est rapportée alors que des bandes à 1965 $[\nu(\text{CO})]$ et 2205 cm^{-1} $[\nu(\text{CN})]$ sont détectées en infrarouge. Nous avons répété cette synthèse dans les mêmes conditions (absorptions à 1966 et 2200 cm^{-1}) et mesuré le spectre de RMN-¹H qui apparaît d'une complexité inouïe alors qu'au moins trois différents doublets et peut-être également un doublet de doublet sont observés.

Fort de notre expérience avec le complexe H-[Ir]-AN, 39, et suite à une première analyse du spectre de RMN précédent nous sommes maintenant porté à croire que 38 serait constitué d'un α -cyanoéthyle plutôt que de la forme β proposée par Fraser. De plus, si nous nous arrêtons à la structure possible d'un tel composé, force nous est de constater la présence d'au moins deux isomères, chacun sous la forme de deux diastéréoisomères (deux centres asymétriques dans la molécule):



38, isomère A



38, isomère B

Puisque les résonances de chaque diastéréoisomères sont différentes, quatre doublets devraient apparaître pour le groupe $-\text{CH}_3$. De plus, nous avons constaté lors de la réaction de 39 avec O_2 que les ligands phosphines peuvent se retrouver en position trans; si un tel processus s'appliquait aussi au cas de 38, quatre autres doublets devraient être observés pour les méthyles. La situation présente donc quelque complexité.

Dans l'espoir de simplifier les choses, la synthèse de 38 a été tentée à partir de $\text{IrH}(\text{CO})\text{P}_2(\text{CH}_2=\text{CHCN})$ où aucune triphénylphosphine libre ne pourra ajouter à la confusion. Ainsi, dans le C_6D_6 , sous atmosphère inerte et en présence d'un large excès d'acrylonitrile, le complexe de départ disparaît lentement ($\sim$ vingt-quatre heures) pour donner un spectre sensiblement identique à celui de 38 mais beaucoup moins "pollué". La seule résonance d'importance qui ne s'y retrouve pas est un doublet à 0.63 ppm (voir plus loin). La situation se résume maintenant aux pics suivants: doublets à 0.50 ($J_{\text{H-H}} = 7.1 \text{ Hz}$) et 0.83 ppm ($J_{\text{H-H}} = 7.3 \text{ Hz}$), multiplet

(semblable à un pseudo-triplet) centré à 1.5 ppm et deux larges massifs de 2.0 à 2.3 et 2.4 à 2.7 ppm. Le rapport des intensités des trois premières résonances entre elles varie sensiblement d'une préparation à l'autre, mais celui du multiplet à la somme des doublets reste constant ($\sim 1:1$).

Le spectre de RMN- ^{31}P comprend principalement quatre doublets disposés de façon analogue à H-[Ir]-AN à 0.8 et -7.6 ppm[‡] ($J_{\text{P-P}} = 7.3$ Hz, un système AB pour l'isomère le plus abondant) et à 0.1 et -9.1 ppm ($J_{\text{P-P}} = 9.8$ Hz, un système AB pour l'isomère le moins abondant). Une première observation concerne les faibles couplages P-P par rapport au complexe 39; quoique généralement de l'ordre de 30 Hz pour des ligands en position cis^{185,186}, des valeurs de 6 à 9 hertz ont déjà été observées²⁷⁴. Une deuxième remarque porte sur le manque de sensibilité de la résonance du phosphore à la présence de diastéréoisomères.

Puisque nous constatons une vitesse de décomposition équivalente aux réactions sous oxygène ou azote, l'insertion, ainsi que la coordination d'une molécule d'acrylonitrile, s'avèrent plausibles. Ce sont donc probablement les quatre doublets des $-\text{CH}_3$ qui sont observés en RMN- ^1H (le pseudo-

[‡] Exceptionnellement, la précision n'est que de ± 0.3 ppm.

triplet serait constitué de deux doublets rapprochés) en plus des résonances de l'alcène coordonné. De nombreuses expériences de découplage ont été tentées en vue de localiser les pics des $-CH<$; la seule conclusion à laquelle nous sommes parvenu est la suivante: les résonances des $-CH<$ associés aux doublets à 0.50 et 0.83 ppm sont dissimulées sous le multiplet à 1.5 ppm; voilà qui expliquerait pourquoi le rapport des intensités du pseudo-triplet à la somme des doublets est toujours légèrement supérieur à 1.

L'un des moyens utilisé pour démontrer que le produit observé est bien le $Ir(CH(CN)Me)(CO)P_2(CH_2=CHCN)$ et vérifier les assignations en RMN, consiste à déplacer l'acrylonitrile coordonné soit par un ligand neutre soit par un autre alcène symétrique de façon à lever l'un des centres d'asymétrie et simplifier l'interprétation du spectre. L'un des réactifs évident est l'oxygène qui remplace effectivement l'acrylonitrile pour produire $Ir(CH(CN)Me)(CO)P_2(O_2)$. Avec le monoxyde de carbone, la réaction est aussi rapide alors qu'apparaissent un pseudo-triplet à 1.93 ppm et un quintuplet à 2.97 ppm (couplés, rapport 3:1), vraisemblablement dus au $Ir(CH(CN)Me)(CO)_2P_2$. Par analogie avec le complexe de dioxygène, il pourrait s'agir des isomères suivants (chacun étant énantiomérique).

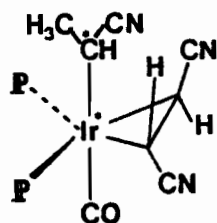
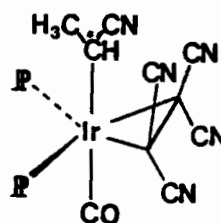


Deux isomères possibles de $\text{IrR(CO)}_2\text{P}_2$, $\text{R} = \text{CH(CN)CH}_3$

Une première tentative de déplacement avec le fumaronitrile s'est révélée un échec en raison de l'excès d'acrylonitrile toujours présent en solution. L'évaporation à sec d'un échantillon provoque toutefois une certaine décomposition; en effet, une nouvelle espèce se manifeste en quantité variable à 0.63 (doublet, $J_{\text{H-H}} \approx 7.0 \text{ Hz}$) et 2.0 ppm (multiplet, couplé au doublet); ces résonances étaient aussi observées lors de la synthèse de 38 à partir de IrH(CO)P_3 . Dans les réactions subséquentes avec le tétracyanoéthylène (TCNE) et le fumaronitrile (FUMN), ces résonances disparaissent toutefois.

Après l'addition de TCNE, la solution passe du jaune au brun et un solide brun précipite, signes d'une décomposition importante. L'analyse du filtrat révèle un doublet et un multiplet à 0.98 et 3.8 ppm ($J_{\text{H-H}} = 6.8 \text{ Hz}$, couplés) en faibles proportions, lesquels appartiendraient au complexe $\text{Ir(CH(CN)Me)(CO)P}_2(\text{TCNE})$. Avec FUMN, la réaction est plus douce; un pseudo-triplet émerge à 0.42 ppm, et le découplage de faibles multiplets à 2.0 et 2.4 ppm provoque la contraction des parties droite et gauche respectivement.

La substitution de l'acrylonitrile coordonné du complexe 39 par le fumaronitrile réduit donc le système à la simple présence de deux diastéréoisomères.


 $\text{IrR(CO)P}_2(\text{FUMN})$

 $\text{IrR(CO)P}_2(\text{TCNE})$

D'autre part, le composé avec l'alcène tétrasubstitué ne constitue qu'un mélange d'énantiomères et une seule résonance méthyle est observée. Notons pour terminer qu'aucun analogue à 38 n'a été observé avec l'acrylate de méthyle ou le styrène.

e. Réactions du complexe H-[Ir]-ST

Le complexe de styrène réagit très rapidement avec H_2 , CO et PPh_3 pour produire $\text{IrH}_3(\text{CO})\text{P}_2$, $\text{IrH}(\text{CO})_2\text{P}_2$ et $\text{IrH}(\text{CO})\text{P}_3$. Même à -30°C , ces transformations sont totales après une dizaine d'heures; à titre de comparaison, signalons que seules des traces de trihydruure apparaissent lors de la réaction de H-[Ir]-AN avec H_2 pendant près de vingt heures à -30°C . Le composé de styrène est donc le candidat idéal pour régler le problème d'une possible addition oxydante trans de l'hydrogène

tel que formulé à la section 'Origine du problème'. Le chapitre III portera exclusivement sur cette question.

5. Conclusion

La chimie des complexes hydruro-oléfiniques $\text{IrH(CO)P}_2(\text{ol})$, ol = acrylonitrile, acrylate de méthyle et styrène est d'une grande richesse et d'une grande variété. La première voie de réactivité qui s'offre à ces composés est la dissociation de l'alcène suivie de l'attaque de l'intermédiaire IrH(CO)P_2 par un substrat quelconque; ce processus est étroitement lié à l'électronégativité du substituant de ol et représente une nette progression par rapport aux analogues décrits dans la littérature.

La seconde voie de réactivité consiste dans l'insertion de l'alcène dans le lien métal-hydrogène. Il s'agit de l'un des rares exemples, sinon le seul, où cette réaction est non seulement observable, mais aussi suffisamment lente pour être suivie par RMN et quantifiée par des études cinétiques. Le produit alkyle qui en résulte est très instable et impossible à isoler; sous des conditions anaérobies, l'hydrogénation se poursuit jusqu'à la production de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{X}$ alors que les ligands triphénylphosphines sont la source la plus probable du second hydrogène requis. D'autre part, l'oxygène moléculaire stabilise l'intermédiaire alkyle sous la forme de $\text{IrR(CO)P}_2(\text{O}_2)$, $\text{R} = \text{CHXCH}_3$, $\text{X} = \text{CN}$, COOCH_3 . L'analogie avec

$X = C_6H_5$ n'a pu être préparé; cependant, $IrH(CO)P_2(O_2)$ est isolé lorsque le complexe hydruro-styrène est traité avec l'oxygène.

En présence de substances telles l'iode et l'acide trifluoroacétique, la production d'espèces α -cyanoéthyles est fortement accélérée et une insertion dans un composé plus réactif d'iridium(III) a été proposée comme explication. Finalement, avec l'acrylonitrile en excès sous atmosphère inerte, l'espèce instable $Ir(CH(CN)CH_3)(CO)P_2(\eta^2-CH_2=CHCN)$ est obtenue, laquelle ouvre la porte à une toute nouvelle gamme de produits alkyles qui ne sont pas accessibles à partir du complexe hydruro-acrylonitrile; pour n'en citer qu'un, $Ir(CH(CN)CH_3)(CO)_2P_2$ est obtenu par réaction avec le monoxyde de carbone qui, d'autre part, ne fait que déplacer l'alcène de $IrH(CO)P_2(CH_2CHCN)$.

D) REACTIVITE DES COMPLEXES DES ALCENES HALOGENES

1. Introduction

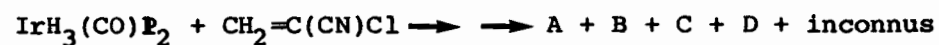
La réactivité des complexes du chlorure de vinyle (45), du 2-chloroacrylonitrile (46) et du β -bromostyrène (47) est apparue nettement différente des autres composés non-halogénés. C'est pourquoi une courte section spéciale leur est consacrée. Dans les cas de 45 et 47 toutes les

expériences ont été réalisées sur des produits préparés in situ à partir de $\text{IrH}_3(\text{CO})\text{P}_2$ et de l'alcène approprié; l'hydrogène est donc toujours présent en plus ou moins grande concentration dans les solutions. Avec $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CN})\text{Cl}$, le complexe oléfinique a été étudié en comparaison avec un échantillon préparé in situ à partir du trihydrure. Enfin, contrairement aux réactions des espèces non-halogénées, l'infra-rouge s'est avéré d'une grande utilité pour l'identification des produits de décomposition.

2. Résultats

La décomposition du complexe 46 (in situ) est très lente à 20°C puisque seulement une faible proportion a réagi après plus de quarante-huit heures. Pour accélérer le processus, l'échantillon est chauffé à 40-45°C pendant sept à huit heures; sous ces conditions, la réaction se déroule de la même façon, sauf en ce qui concerne une très faible résonance additionnelle à -14.7 ppm (RMN- ^1H). Les résultats de la décomposition sous azote sont présentés à la table II.5; $\text{IrCl}(\text{CO})\text{P}_2$ est de peu l'espèce la plus abondante. Les proportions des produits non-identifiés et observés par RMN sont plus importantes aux premiers stades de la réaction. Sous oxygène, il n'y a que de faibles traces de $\text{IrH}_2\text{Cl}(\text{CO})\text{P}_2$ et $\text{IrHCl}_2(\text{CO})\text{P}_2$, la principale bande étant observée à

Table II.5: Produits observés lors de la réaction du trihydrure avec le 2-chloroacrylonitrile sous azote¹



<u>identification</u>	IR cm^{-1} (Nujol)		<u>réf.</u>	<u>RMN-¹H, C₆D₆, ppm</u>	<u>réf.</u>
<u>v(CO)</u>	<u>v(Ir-H)</u>				
A, $\text{IrH}_2\text{Cl}(\text{CO})\text{P}_2$	1984	2098, 2184		-6.82 (dt), -17.76 (dt)	
	1982	2100, 2182		<u>idem</u>	
	1982	2100, 2196	16	-7.3 ² , -18.4	2
B, $\text{IrHCl}_2(\text{CO})\text{P}_2$	2020	2235			
	2020	2232		insoluble	
	2020	2230	189		
C, $\text{IrCl}_3(\text{CO})\text{P}_2$	2068	-			
	2072	-			
	2075 ³	-	4		
	2080	-	275		
D, $\text{IrCl}(\text{CO})\text{P}_2$	1956	-			
	1953	-			
	1956	-	276		
inconnus	bande à 2042			résonances à -8.93 ⁴ (dt), -12.0 (t) et -14.7 (t) ⁵	

Table II.5 (suite)

¹Chaque produit identifié est présenté sur trois lignes: sur la première sont indiquées les valeurs déterminées à partir du mélange réactionnel, sur la seconde celles d'un échantillon du produit que nous avons préparé et enfin sur la dernière, les valeurs citées dans la littérature.

²Mesuré dans le CH_2Cl_2

³Mesuré dans le CHCl_3

⁴Cette résonance, avec des constantes de couplage de 18.2 et 5.4 Hz, a déjà été observée lors de la réaction de $\text{H}[\text{Ir}]\text{-AN}$ avec H_2

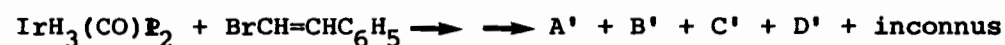
⁵Correspond probablement à $\text{IrH}(\text{CO})\text{P}_2(\text{O}_2)$

2060 cm^{-1} . A partir d'un échantillon de 46 préparé indépendamment, la réaction est beaucoup plus simple alors que $\text{IrCl}(\text{CO})\text{P}_2$, sous azote, ainsi que $\text{IrCl}(\text{CO})\text{P}_2(\text{O}_2)^\#$, sous oxygène, sont, et de loin, les principales espèces formées. La stabilité du complexe oléfinique est similaire au cas in situ.

La réactivité de $\text{IrH}(\text{CO})\text{P}_2(\text{BrCH}=\text{CHC}_6\text{H}_5)$ (47) est telle qu'il apparaît seulement comme intermédiaire au cours de l'interaction de $\text{IrH}_3(\text{CO})\text{P}_2$ avec le β -bromostyrène; après une heure de réaction à 20°C, alors que le trihydrure est encore très abondant et que 47 n'est que faiblement observé, les produits de décomposition sont déjà présents en plus grande quantité que le complexe oléfinique. La table II.6 résume les résultats obtenus. Dans les mêmes conditions, sous oxygène, le déroulement est sensiblement le même, si ce n'est la présence de $\text{IrBr}(\text{CO})\text{P}_2(\text{O}_2)$. Dans les deux cas, il y a formation d'éthylbenzène; de plus, après une micro-distillation très soignée, le styrène est identifié sans l'ombre d'un doute. Lorsque tout le complexe $\text{IrH}_3(\text{CO})\text{P}_2$ a réagi (20°C, N_2), l'espèce halogénodihydure est la plus abondante alors que sous O_2 , il s'agit de $\text{IrBr}(\text{CO})\text{P}_2(\text{O}_2)$.

*Bien qu'il soit logique de s'attendre à la formation de $\text{Ir}(\text{C}(\text{CN})\text{Cl}-\text{CH}_3)(\text{CO})\text{P}_2(\text{O}_2)$, aucune bande $\nu(\text{CN})$ et aucune résonance ne sont détectées pour appuyer cette hypothèse.

Table II.6: Produits observés lors de la réaction du trihydrure avec le β -bromostyrène sous azote[‡]



<u>identification</u>	<u>IR, cm⁻¹ (Nujol)</u>		<u>réf.</u>	<u>RMN-¹H, C₆D₆, ppm</u>
	<u>v(CO)</u>	<u>v(Ir-H)</u>		
A', IrH ₂ Br(CO)P ₂	1983	2100, 2183		-7.42 (dt), -16.74 (dt)
	1982	2105, 2200	277	-
B', IrHBr ₂ (CO)P ₂	2020	2225		insoluble
	2020	2220	274	
C', IrBr ₃ (CO)P ₂	2072	-		
	2076	-	278	
D', IrBr(CO)P ₂	1957	-		
	1955	-	277	
inconnus	bande à 2053			résonances à -6.9 (t), -13.9 (t), -15.6 (t) et -16.1 (d de d ?)

[‡] Chaque produit identifié est présenté sur 2 lignes: sur la première sont indiquées les valeurs déterminées à partir du mélange réactionnel et sur la seconde, celles citées dans la littérature

Enfin, $\text{IrH}(\text{CO})\text{P}_2(\text{CH}_2=\text{CHCl})$ a très peu été étudié. Les seules données que nous possédions indiquent que $\text{IrCl}(\text{CO})\text{P}_2$ est l'unique produit de décomposition obtenu à partir du trihydruure et du chlorure de vinyle (40°C , 30 minutes, N_2). Le polychlorure de vinyle y est aussi formé.

3. Discussion

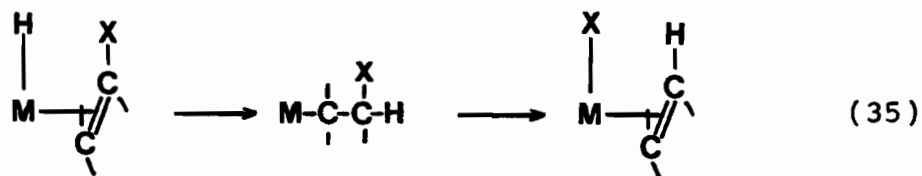
Le substituant halogéné de l'alcène semble avoir une grande tendance à se fixer sur le métal des complexes dont il fait partie; ce transfert peut s'expliquer suivant différents processus dont les deux plus probables seront décrits.

a. Processus non-radicalaire

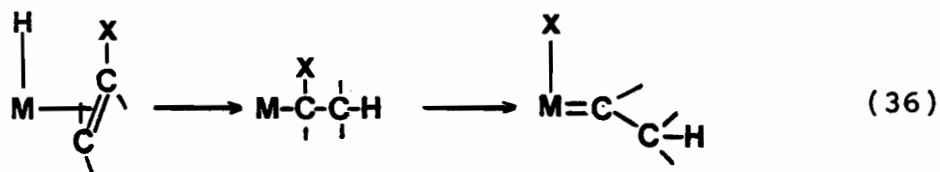
Un premier processus, via la formation d'un complexe oléfinique, fait appel aux réactions d'insertion et d'élimination bêta de telle sorte que l'halogène se retrouve sur le métal; l'alcène ainsi amputé se dissocie par la suite et peut-être détecté par RMN- ^1H dans le cas du β -bromostyrène (le styrène et l'éthylbenzène comme produit d'hydrogénation). D'autre part, l'acrylonitrile et le propionitrile ne sont absolument pas observés sur les spectres de RMN- ^1H ; puisque la seule source possible du ligand chlorure est le 2-chloro-acrylonitrile, il ne fait aucun doute qu'il y a production d'un résidu " $\text{CH}_2\text{C}(\text{CN})$ ", lequel peut prendre la forme d'une

espèce polymérique comme $(-\text{CH}_2\overset{\text{CN}}{\underset{|}{\text{CH}}}-)_\chi$, $\chi = 2$ ou 3 , par exemple (la complexité du spectre entre 0 et 3 ppm tend à confirmer cette hypothèse, bien qu'aucune substance précise n'ait été identifiée). Quant à l'interaction du trihydrure avec le chlorure de vinyle, il y a de fortes chances qu'un singulet apparaissant à 0.80 ppm, après une heure et demie, soit dû à l'éthane - par comparaison avec un authentique échantillon de C_2H_6 - .

Ce mécanisme qui fait intervenir une élimination bêta de l'halogène (voir réaction 35) a déjà été proposé pour certaines réactions catalysées par le palladium(II)²⁷⁹. De plus, l'interaction de " $\text{RhH}(\text{CO})\text{P}_2$ " avec le chlorure de vinyle conduit à la production de $\text{RhCl}(\text{CO})\text{P}_2$ et de l'éthylène²⁸⁰.



Toutefois, si l'insertion initiale de l'alcène dans le lien M-H a lieu de façon telle que l'halogène se situe sur le carbone en alpha, son élimination mènerait à la formation d'un carbène (réaction 36).



Quoique très peu probable pour la réaction de 47 à cause de la présence de styrène et d'éthylbenzène, c'est une possibilité à envisager dans le cas de $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CN})\text{Cl}$. En effet, la décomposition du complexe carbénique ($[\text{Ir}]=\text{C} \begin{smallmatrix} \text{CN} \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$) pourrait conduire, par un processus de dimérisation du carbène²⁸¹, à la formation de $\text{H}_3\text{C}(\text{NC})\text{C}=\text{C}(\text{CN})\text{CH}_3$ par exemple; un singulet relativement intense à 1.29 ppm revient d'ailleurs très souvent sur les spectres de RMN-¹H. Un mécanisme tout à fait semblable a d'ailleurs été suggéré pour la décomposition des complexes $\text{Ir}(\text{CH}_2\text{Cl})(\text{CO})\text{P}_2$ ²²⁰ et $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CH}_2\text{Cl})$ ²⁸² où un lien M-Cl est formé; de plus, la production d'un mélange d'hydrocarbures insaturés a été notée dans le premier cas.

L'intermédiaire halogénoalkyle, de façon similaire aux réactions avec l'oxygène, peut être "trappé" provisoirement par le dihydrogène qui provient de la décomposition de $\text{IrH}_3(\text{CO})\text{P}_2$. Ainsi les nombreux isomères possibles de l'espèce $\text{IrH}_2(\text{CO})\text{P}_2(\text{R})$ pourraient expliquer quelques-unes des résonances inconnues à très haut champ. Il est tout aussi logique de proposer l'addition de HX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), sûrement présent dans la solution - voir plus loin -, à ce même

intermédiaire pour former $\text{IrHX}(\text{CO})\text{P}_2(\text{R})^\dagger$. Comme on le constate, la situation devient très compliquée et il est absolument impossible de présumer à quels composés correspondent les nombreuses résonances inconnues qui ne sont observées, pour la plupart d'entre elles, que momentanément.

Une fois $\text{IrX}(\text{CO})\text{P}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) présent en solution, il entre dans une ronde d'additions oxydantes et d'éliminations réductrices qui impliquent d'abord H_2 , mais aussi HX et X_2 . En effet, la production de $\text{IrH}_2\text{X}(\text{CO})\text{P}_2$, $\text{IrHX}_2(\text{CO})\text{P}_2$ et $\text{IrX}_3(\text{CO})\text{P}_2$ nécessite de tels processus. Nous avons d'ailleurs préparé un mélange de ces trois derniers composés simplement en barbotant l'hydrogène dans une solution de $\text{IrCl}(\text{CO})\text{P}_2$ pendant près de vingt-quatre heures et Vaska a observé un comportement similaire lors de la réaction avec HCl ⁸. Evidemment, en l'absence de H_2 la chimie se simplifie considérablement; la portion à haut champ du spectre de RMN-¹H est très simple et ne comprend que de très faibles résonances dues à $\text{IrH}_2\text{Cl}(\text{CO})\text{P}_2$. Une fois les réactions complétées, les principaux produits sont $\text{IrCl}(\text{CO})\text{P}_2$ et $\text{IrCl}(\text{CO})\text{P}_2(\text{O}_2)$.

[†]Ces deux derniers types de complexes sont connus pour l'iridium. Voir les références 16, 19 et 221.

b. Processus radicalaire

Un second processus possible implique l'interaction directe de l'alcène halogéné avec $\text{IrX}(\text{CO})\text{P}_2$. Sous azote, le chloroacrylonitrile ne réagit pas avec $\text{IrCl}(\text{CO})\text{P}_2$, même à 70°C pendant plus de quatre heures. Cependant, en présence d'oxygène ou d'un initiateur radicalaire tel AIBN - azobis-(isobutyronitrile)^{283a} -, il y a réaction (65°C, trois heures) mais le degré de transformation du composé initial varie beaucoup d'une expérience à l'autre; le même comportement est observé pour le bromostyrène (20°C, sept jours, O_2). Outre $\text{IrCl}(\text{CO})\text{P}_2(\text{O}_2)$, les seuls produits formés sont probablement $\text{IrCl}_3(\text{CO})\text{P}_2$ (bande à 2060 cm^{-1}) et $\text{IrClBr}_2(\text{CO})\text{P}_2$ (2073 cm^{-1}). En présence du radical libre galvinoxyle^{283b}, il n'y a aucune réaction si ce n'est l'addition de dioxygène ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CN})\text{Cl}$, 63°C, trois heures, O_2); d'autre part, le galvinoxyle seul ne réagit pas avec $\text{IrCl}(\text{CO})\text{P}_2$ sous les mêmes conditions et en l'absence d'alcène.

Un mécanisme radicalaire est donc probablement impliqué. Par analogie, les composés $\text{IrCl}_2(\text{cis- ou trans-CH=CHCl})(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$ et $\text{IrClBr}(-\text{CH=CHPh})(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$ ont été synthétisés à partir de $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$ et l'alcène correspondant, par un processus radicalaire, et le même effet inhibiteur du galvinoxyle a été constaté^{283a}. Il est cependant peu probable que de tels complexes alcényldihalogénures soient formés dans le cas qui nous

occupe, car aucune résonance protonique susceptible d'y appartenir n'a pu être localisée.

Une interaction directe entre l'alcène et $\text{IrX}(\text{CO})\text{P}_2$ est aussi possible dans le processus de décomposition des complexes hydruro-oléfiniques préparés in situ. Alors que sous oxygène, le principal produit de réaction de 46 est probablement $\text{IrCl}_3(\text{CO})\text{P}_2$ (bande à 2060 cm^{-1}), l'inclusion de galvinoxyle stoppe la transformation à $\text{IrCl}(\text{CO})\text{P}_2$ et au composé dioxygène (l'inhibiteur ne réagit pas directement avec $\text{IrH}_3(\text{CO})\text{P}_2$); d'autre part, sous des conditions anaérobies, $\text{IrCl}(\text{CO})\text{P}_2$ domine très largement. Enfin, la décomposition du complexe 46 qui a été préparé séparément n'est pas du tout affectée par le galvinoxyle.

En résumé, $\text{H}[\text{Ir}]\text{-ClAN}$ se transforme, selon un mécanisme intramoléculaire et non-radicalaire, par déchlorination de l'alcène coordonné pour former $\text{IrCl}(\text{CO})\text{P}_2$ et $\text{IrCl}(\text{CO})\text{P}_2(\text{O}_2)$ sous oxygène. Par contre, pour les composés préparés in situ, le processus de décomposition est beaucoup plus compliqué et implique probablement d'abord une déhalogénéation non-radicalaire. Ensuite, la présence d'hydrogène en solution donne lieu à de nombreuses réactions secondaires pour produire, entre autres, $\text{IrX}_3(\text{CO})\text{P}_2$, $\text{IrHX}_2(\text{CO})\text{P}_2$ et $\text{IrH}_2\text{X}(\text{CO})\text{P}_2$; mais que ce soit sous azote ou sous oxygène un ou des mécanismes radicalaires sont impliqués comme en font foi les expériences avec le galvinoxyle. Enfin, sous des

conditions aérobies, l'alcène en excès peut directement interagir avec IrX(CO)P_2 . Evidemment, toute la chimie impliquée dans ces transformations n'a pas été élucidée; une telle étude dépasse largement le cadre de cette thèse, mais l'essentiel, à savoir la déhalogénéation de l'alcène coordonné, a été démontré de façon satisfaisante.

4. Conclusion

Une voie additionnelle de réactivité s'offre aux complexes $\text{IrH(CO)P}_2(\text{ol})$, ol = 2-chloroacrylonitrile, β -bromostyrène et chlorure de vinyle; en effet, outre la dissociation et l'insertion qui ont été démontrées à la section précédente, l'alcène peut être impliqué dans un processus qui conduit à une déhalogénéation. Un mécanisme intramoléculaire et un autre radicalaire lorsque l'alcène est présent en excès, sont probablement à l'origine de cette réaction où l'halogène se retrouve sur le métal. La chimie de ces composés est extrêmement complexe et les produits de la décomposition n'ont pas tous été identifiés.

CHAPITRE III

REACTIONS DU COMPLEXE $\text{IrH}(\text{CO})\text{P}_2(\eta^2\text{-CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_5)$

AVEC LE DEUTERIUM[#]

A. INTRODUCTION

Le complexe $\text{IrH}(\text{CO})\text{P}_2(\eta^2\text{-CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_5)$, 41 est le candidat par excellence pour vérifier si une addition oxydante trans de l'hydrogène au composé plan carré $\text{IrH}(\text{CO})\text{P}_2$ est possible par un mécanisme concerté. En effet, autant l'étude par spectroscopie de RMN que la réactivité de 41 indiquent que le styrène peut être déplacé, quoique lentement, à des températures aussi basses que -30°C ; ainsi, la réaction avec H_2 conduit au $\text{IrH}_3(\text{CO})\text{P}_2$, dans des conditions où l'équilibre entre les isomères fac et mer est extrêmement lent et par le fait même, négligeable.

B. RESULTATS ET DISCUSSION

Le traitement d'une solution de 41 dans le CD_2Cl_2 avec un courant de D_2 , à -30°C et pendant près de seize heures, mène à

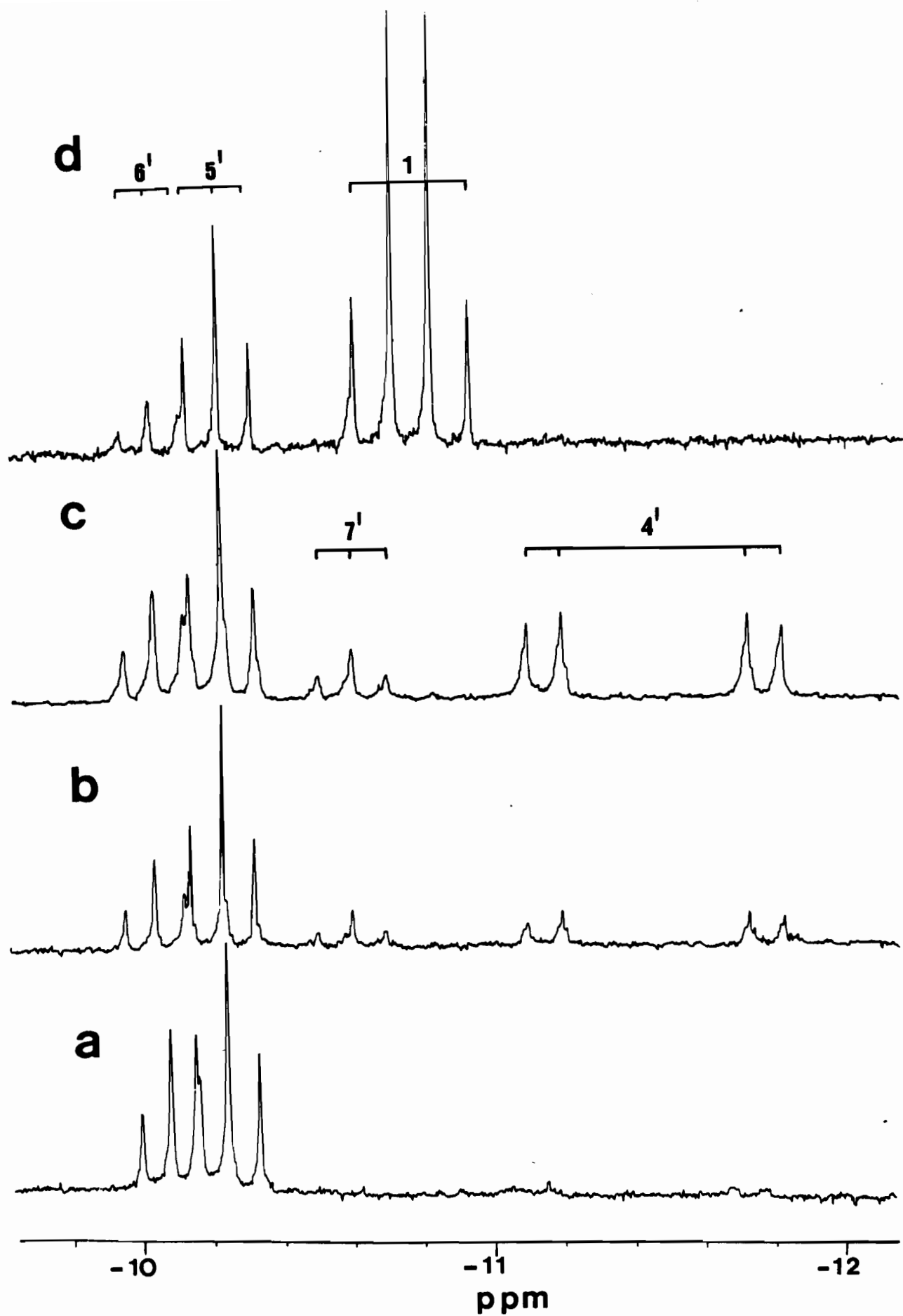
[#] Les résultats présentés dans ce chapitre ont été publiés dans "Inorganic Chemistry", numéro du 16 mars 1983.



Trois remarques s'imposent au sujet de la figure III.1d. Primo, l'absence totale de l'isotopomère 4', à laquelle nous reviendrons plus loin, est frappante. Secondo, l'espèce 7' qui proviendrait de l'addition trans de D₂, est partiellement dissimulée sous les résonances de 1. Tertio, la production de

Figure III.1: Spectres de RMN- ^1H dans la région hydrure des produits de réactions de D_2

a. avec $\text{H}[\text{Ir}]\text{-ST}$ à -30°C pendant seize heures et b. après que la température du mélange réactionnel ait été portée à 20°C pendant une heure; c. avec $\text{H}[\text{Ir}]\text{-ST}$ à 20°C pendant 90 min.; d. avec $\text{IrH}(\text{CO})\text{P}_3$ à 20°C pendant 30 min. Les spectres ont été enregistrés dans le CD_2Cl_2 à 20°C sauf pour a., à -30°C .



$\text{IrHD}_2(\text{CO})\text{P}_2$ est beaucoup moins avancée, sous des conditions similaires, que les résultats rapportés par Harrod et al.²⁰: cette différence est probablement reliée à des traces de triphénylphosphine présentes dans nos échantillons, impureté difficile à contrôler et qui présente une très forte incidence sur la vitesse de réaction.

Stéréochimie de l'addition de H_2/D_2 à $\text{IrH}(\text{CO})\text{P}_2$

Puisque la structure de 2 n'a jamais été établie, une disposition trans des phosphines a toutefois été suggérée⁴³, les deux isomères possibles seront considérés. Si nous posons l'hypothèse que l'addition de H_2 ou D_2 procède par un mécanisme concerté cis, le nombre de voies topochemiques par lesquelles 2 peut réagir est plutôt limité (voir figure III.2). Parmi les quatre produits possibles, seuls les deux premiers sont observés expérimentalement; à partir de l'isomère trans-2, une simple opération de pliage (Δ_1 et Δ_2) amène l'une des paires de ligands en trans à former un angle de 90° . Les mêmes résultats s'ensuivent si une opération T plus élaborée est appliquée à l'isomère cis-2 et qui consiste dans une torsion initiale des deux paires de ligands en cis pour les amener dans deux plans orthogonaux, suivie de l'ouverture de l'un des angles de 90° à 180° . La possibilité d'un mécanisme T est, à notre avis, très réduite, compte tenu qu'il enfreint

le principe du moindre mouvement et qu'il ne cadre nullement avec les études cinétiques des réactions d'additions oxydantes

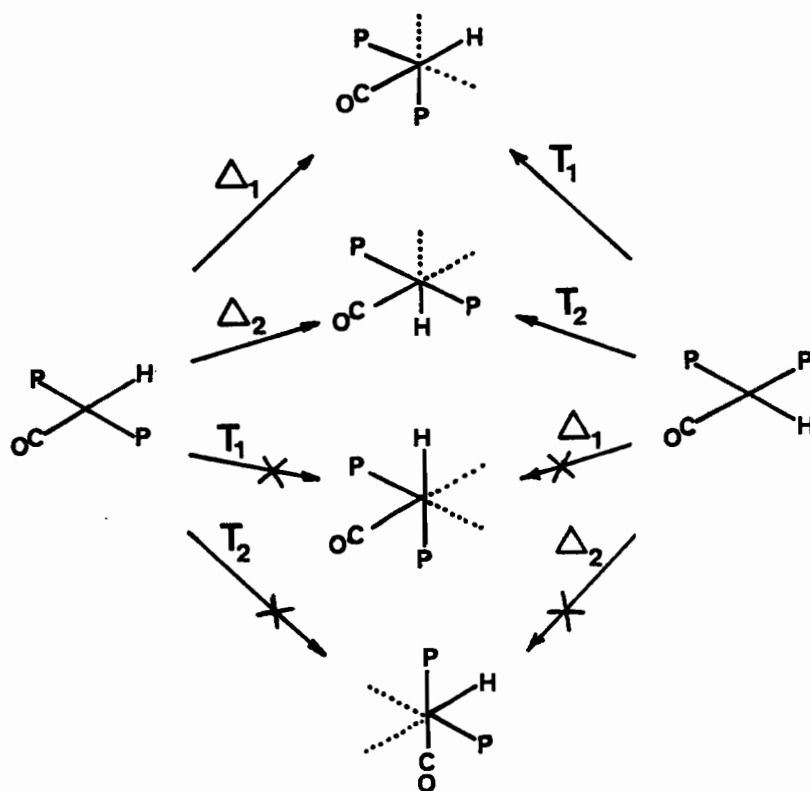


Figure III.2: Différentes voies topochemiques par lesquelles IrH(CO)P_2 peut réagir

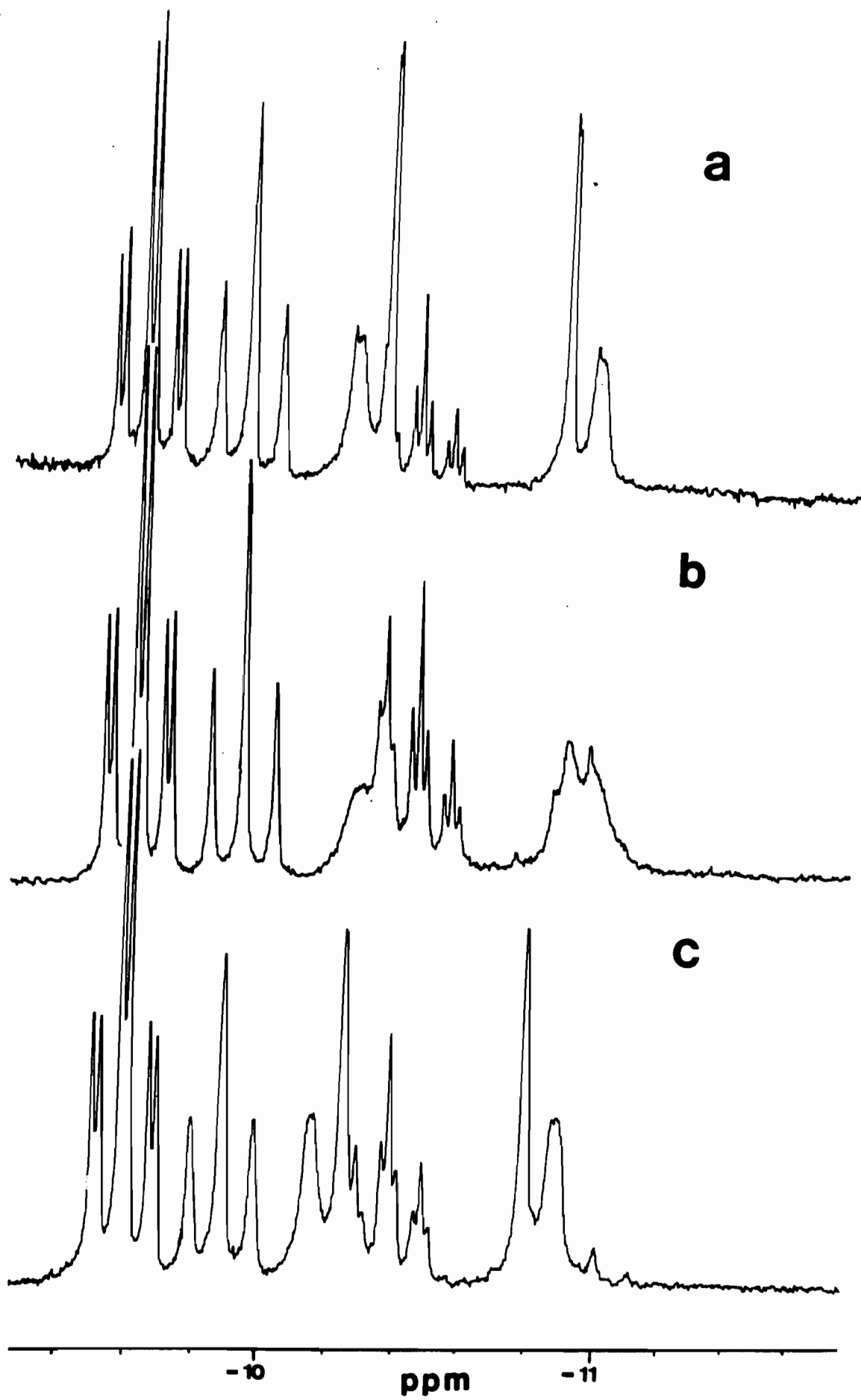
aux complexes IrCl(CO)P_2 et ses analogues^{4,284}. Selon toute évidence, l'intermédiaire 2 réagit donc avec l'hydrogène, principalement sous la forme du trans par les mécanismes concertés Δ_1 et Δ_2 . A noter qu'il existe en réalité quatre processus T pour chaque isomère de 2 qui conduisent aux mêmes produits que ceux qui sont obtenus par T_1 et T_2 .

Différence de réactivité de 1 et 4l envers H_2/D_2

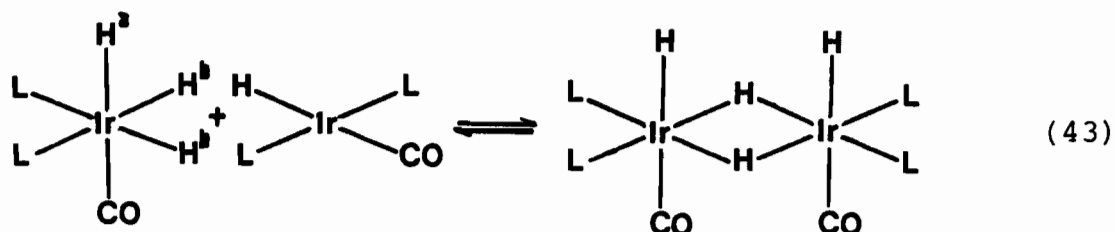
Une différence marquée de réactivité est observée entre $IrH(CO)P_3$ et $IrH(CO)P_2(CH_2=CHC_6H_5)$ envers le deutérium à 20°C; en effet, l'absence complète de l'isotopomère 4' à partir de 1 nous a amené à supposer qu'un mécanisme spécial d'échange H/D entrerait en action dans le cas du complexe de styrène. En raison de la présence du produit d'hydrogénation de l'alcène ainsi que des résultats obtenus lors des études de réactivité des composés hydruro-oléfiniques, un processus radicalaire a d'abord été soupçonné; cette possibilité a rapidement été rejetée en regard des tests avec le t-butyl-phénylnitrone qui n'influence en aucune façon le cours de la réaction de D_2 avec 4l.

Ce sont les expériences avec $IrH_3(CO)L_2$, $L = P(4-ClC_6H_4)_3$, 60 (voir chapitre IV) en vue de la préparation de $IrH(CO)L_2$, 2a par déplacement de H_2 avec le passage d'un gaz inerte, qui nous ont mis sur la piste du mécanisme responsable de l'échange H/D. En voici les résultats. Lorsque l'azote est barboté dans une solution de 60 à 20°C pendant deux heures, les résonances de H^b de l'isomère fac s'affaissent tandis que celles de H^a et du mer demeurent très nettes (voir la figure III.3). Ce comportement de H^b est interprété par la formation en faible quantité d'un dimère dans lequel, contrairement à H^b , l'environnement de H^a change très peu (réaction 43). Ajoutons que plusieurs composés di- et

Figure III.3: Spectres de RMN-¹H dans la région hydrure de
 $\text{IrH}_3(\text{CO})[\text{P}(4\text{-ClC}_6\text{H}_4)_3]_2$ a. à 20°C;
b. lorsque l'azote est barboté dans l'échantillon
précédent pendant deux heures à 20°C; c. après
refroidissement à -20°C. Tous les spectres ont
été enregistrés dans le toluène-d₈



trimériques de l'iridium contenant des ligands hydrures pontés, sont connus^{97,268}.



Si la solution est refroidie à -20°C , les résonances de H^b reprennent leur allure normale et $\text{IrH}(\text{CO})\text{L}_3$, formé à partir de la décomposition de 2a, apparaît faiblement à la droite du spectre. L'équilibre 43 est rapide à 20°C par rapport à l'échelle de temps de la RMN et le passage de N_2 , en augmentant la concentration de 2a en solution, accroît par le fait même celle du dimère.

La formation de plusieurs autres espèces dimériques, avec des vitesses d'équilibre plus faibles à 20°C et donc non-décelables par RMN, est possible entre 2a et $\text{IrH}_3(\text{CO})\text{L}_2$; tous ces composés contribuent aux réactions d'isomérisation-isotopomérisation; c'est pourquoi dans le cas de 4l, où le déplacement du styrène est plus aisé que celui de PPh_3 du complexe 1, la plus grande disponibilité de $\text{IrH}(\text{CO})\text{P}_2$ qui agit en quelque sorte comme catalyseur, accélère le processus de distribution du deutérium des produits primaires de la réaction (5' et 6') sur tous les isotopomères. De plus, ce mécanisme justifie la quantité relativement importante de $\text{IrH}_2\text{D}(\text{CO})\text{P}_2$ qui apparaît à 20°C en dépit du fait que la

réaction se déroule sous D_2 ; dans le même ordre d'idée, $IrD_3(CO)P_2$ est probablement aussi présent. Un tel rôle de "convoyeur" de ligands hydrures, par formation de dimères, a déjà été proposé pour $IrH(CO)P_2$ dans le cadre de la formation de $IrH_2Cl(CO)P_2$, à partir de $IrCl(CO)P_2$ et l'anhydride acétique formique³².

C. CONCLUSION

L'addition oxydante de deutérium au complexe $IrH(CO)P_2(CH_2=CHC_6H_5)$ à $-30^\circ C$ conduit exclusivement aux composés 5' et 6' où les ligands D se retrouvent en position cis; aucun produit d'addition trans n'est formé. Ce n'est qu'après chauffage à $20^\circ C$ que les isotopomères 4' et 7' se manifestent; puisque la vitesse de formation de 7' est équivalente à celle de 4' et que l'apparition subséquente des espèces dihydrures se fait simultanément, il est raisonnable de postuler que 7' est produit par le même mécanisme que celui qui a été suggéré pour 4'. Dès lors, il est très difficile de maintenir l'hypothèse d'une addition trans de D_2 à $IrH(CO)P_3$ à $20^\circ C$; le mécanisme d'échange H/D, par l'intermédiaire d'un dimère semblable à celui qui a été proposé à la réaction 43, ou par un simple processus répétitif d'élimination réductrice-addition oxydante de HD, doit donc être considéré comme le plus plausible pour expliquer la présence de 7' dans ce cas.

CHAPITRE IV

PREPARATION, CARACTERISATION ET REACTIVITE DES COMPLEXES

$\text{IrH}_3(\text{CO})\text{L}_2$, $\text{IrH}(\text{CO})\text{L}_3$ ET $\text{IrH}(\text{CO})\text{L}_2(\text{ol})$

A. INTRODUCTION

Une vaste gamme de changements peuvent être apportés aux ligands phosphines d'un complexe. Pour minimiser les modifications structurales et se rapprocher le plus possible des conditions où seules les propriétés électroniques varient, nous avons employé les ligands $\text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3$, $\text{X} = \text{Cl}$, Me et MeO . D'autre part, nous avons aussi abordé la réactivité des espèces avec PMePh_2 .

Ces altérations visent à modifier les propriétés des complexes $\text{IrH}(\text{CO})\text{L}_2$, $\text{IrH}(\text{CO})\text{L}_3$, $\text{IrH}(\text{CO})\text{L}_2(\text{ol})$ et $\text{IrH}_3(\text{CO})\text{L}_2$ dans le but de tenter: d'isoler l'intermédiaire $\text{IrH}(\text{CO})\text{L}_2$; de changer la vitesse de dissociation de H_2 des composés $\text{IrH}_3(\text{CO})\text{L}_2$ en regard de l'isomérisation et des réactions avec L et ol ; d'influencer la chimie de $\text{IrH}(\text{CO})\text{L}_2(\text{ol})$, $\text{ol} =$ acrylonitrile envers la dissociation de ol et la vitesse d'insertion et de vérifier si une phosphine peut être dissociée de $\text{IrH}(\text{CO})\text{L}_3$ à basse température. Comme toujours, la spectroscopie de RMN- ^1H joue un très grand rôle dans la

caractérisation et l'étude de ces composés qui n'ont, pour la plupart, jamais été préparés auparavant.

B. PREPARATION ET CARACTERISATION DE $\text{IrH}_3(\text{CO})\text{L}_2$ ET

$\text{IrH}(\text{CO})\text{L}_3$

1. Résultats

Les complexes $\text{IrCl}(\text{CO})\text{L}_2$ utilisés comme matériel de départ pour les synthèses de $\text{IrH}_3(\text{CO})\text{L}_2$ ont été préparés suivant deux méthodes. Dans la première, l'échange des ligands phosphines de $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ fonctionne avec un large excès de PMePh_2 et $\text{P}(\text{p-MeOC}_6\text{H}_4)_3$, procédure fréquemment employée²⁸⁵; par contre, avec $\text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Me}$ les pourcentages de transformation demeurent très faibles, même sous de rigoureuses conditions. Nous avons alors fait appel à la méthode décrite par Chatt et al.²⁸⁶ et qui nécessite le Na_3IrCl_6 , le monoxyde de carbone et la phosphine appropriée. Comme nous ne disposions que de $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ comme source première d'iridium, sa transformation en sel de sodium nous est apparue nécessaire quoique fastidieuse, nécessitant des réactifs tels l'eau régale et l'acide chlorhydrique concentré qu'il faut évaporer à sec sur bain de vapeur, ainsi que le chlore²⁸⁷. De plus, les rendements sont relativement faibles, soit de l'ordre de 40%. L'étape suivante, la

réduction du sel d'Ir(IV) en Ir(III) au moyen de NaNO_2 ²⁸⁸ est de beaucoup plus simple et presque quantitative. Enfin, les synthèses de $\text{IrCl}(\text{CO})[\text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3]_2$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Me}$ n'ont posé aucun problème; l'utilisation de triéthylamine a permis d'accroître les rendements²⁸⁹. Tous ces analogues du complexe de Vaska ont déjà été préparés (voir la table IV.1 pour une comparaison des données d'infra-rouge).

Table IV.1: Comparaisons des bandes carbonyles des complexes $\text{IrCl}(\text{CO})\text{L}_2$ avec la littérature

<u>L</u>	$\nu(\text{CO}), \text{Nujol}, \text{cm}^{-1}$		<u>réf.</u>
	<u>prép.</u>	<u>litt.</u>	
54, PMePh_2	1965	1960 [#]	290
55, $\text{P}(4\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_3$	1945	1947	291
56, $\text{P}(4\text{-ClC}_6\text{H}_4)_3$	1966	1966	291
57, $\text{P}(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3$	1952	1956	291

[#] Pastille de KBr

Nous avons utilisé la méthode de préparation décrite par Yorke pour $\text{IrH}_3(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ sans aucune modification²⁰⁹, exception faite pour $\text{P}(4\text{-ClC}_6\text{H}_4)_3$ où le temps de réaction a été porté à trois jours. Aucun des composés $\text{IrH}_3(\text{CO})\text{L}_2$ ($\text{L} = \text{PMePh}_2$ et $\text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{MeO}, \text{Me}$) n'a été rapporté

dans la littérature. Parmi ces derniers, seul le complexe avec PMePh_2 n'a pas été totalement purifié et a été utilisé tel quel pour la réaction avec l'acrylonitrile. Lorsque le produit est récupéré par addition d'hexane à une solution dans le benzène, l'isomère fac est le plus abondant dans les cas de PMePh_2 et $\text{P}(4\text{-ClC}_6\text{H}_4)_3$ et le mer, dans les deux autres. La table IV.2 compare les données spectroscopiques des nouveaux complexes avec $\text{IrH}_3(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$.

Les composés $\text{IrH}(\text{CO})\text{L}_3$ ($\text{L} = \text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Me}, \text{MeO}$) ont été préparés par simple addition d'un excès de phosphine au trihydruure. Seule l'espèce avec $\text{X} = \text{Me}$ a déjà été préparée²⁹². La table IV.3 résume les données spectroscopiques pour cette série. Deux formes cristallines de $\text{IrH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ sont observées²⁹³ et il semble que ce soit aussi le cas des analogues 62, 63 et 64.

2. Discussion

Puisque l'objectif principal de ce chapitre est de modifier la réactivité et les propriétés de certains complexes, notamment par une variation de la distribution électronique au moyen de phosphines différentes, une brève description du lien métal-phosphore s'impose. Le doublet libre du phosphore est d'abord impliqué dans un lien de type sigma avec une orbitale d libre du métal; de plus, les

Table IV.2: Données spectroscopiques des complexes $\text{IrH}_3(\text{CO})\text{L}_2$

A. Infra-rouge, Nujol, cm^{-1}

<u>L</u>	<u>$\nu(\text{CO})$</u>		<u>$\nu(\text{Ir-H})$</u>	
	<u>mer</u>	<u>fac</u>	<u>mer</u>	<u>fac</u>
58, $\text{P}(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3$	1959	~ 1966	2086, 1805	~2050, ~2070
59, $\text{P}(4\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_3$	1959	1967	2079, 1798	2048, 2082
60, $\text{P}(4\text{-ClC}_6\text{H}_4)_3$	~1985	1979	~2090, ~1778	2039, 2086
61, PMePh_2	-	1942	-	2063, 2076, 2116
3 & 4, PPh_3	1962 (1953, ep)	1953	2077, 1780 (2062, ep)	2057, 2071, 2112



Table IV.2: suite

B. Résonance magnétique nucléaire, C_6D_6 , δ , ppm (s: singulet; d: doublet; t: triplet et m: multiplet)

Résonance	C O M P L E X E S					3, 4
	58	59	60	61		
H_a (dt)	-9.13	-9.09	-9.55	-9.70		-9.22
J_{H-P}	16.7	16.7	16.9	16.4		16.9
H_b (tt)	-9.75	-9.67	-10.35	-10.50		-9.89
J_{H-P}	19.5	19.6	20.0	~ 23		19.2
J_{H-H}	4.53	4.50	4.6	5.0		4.6
H_c (m)	-9.94, -10.66	-9.99, -10.70	-10.17, -10.88	-10.12, -10.82		-9.96, -10.68
(d)	-10.04, -10.58	-10.07, -10.61	-10.25, -10.79	-10.20, -10.74		-10.05, -10.62
H_d (tt)	-9.29	-9.29	-9.84	-9.96		-9.43
J_{H-P}	18.0	19.8	18.7	18.7		18.4
J_{H-H}	2.10	1.90	1.40	2.50		2.20
Ph (3 multiplets)	8.0, 7.6, 7.0	8.0, 7.6, 6.7	7.6, 7.2, 6.9	7.8, 7.5, 7.0		8.0, 7.6, 7.0
CH_3 (s)	1.97	3.19	-	-		-
P- CH_3	-	-	-	2.31 (pseudo t)		-

Table IV.3: Données spectroscopiques des complexes $\text{IrH}(\text{CO})\text{L}_3$

<u>L</u>	IR, Nujol, cm^{-1}		RMN- ^1H , C_6D_6 , δ^1	
	<u>$\nu(\text{CO})$</u>	<u>$\nu(\text{Ir-H})$</u>	<u>Ir-H</u>	<u>Ph, 2 multiplets</u>
64, $\text{P}(\text{4-ClC}_6\text{H}_4)_3$	1910 (1915, ep)	2118	-10.89, q, $J_{\text{H-P}} = 21.8 \text{ Hz}$	7.1, 6.9
63, $\text{P}(\text{4-MeOC}_6\text{H}_4)_3$	1920 (1925, ep)	2043 2075	-10.25, q, $J_{\text{H-P}} = 21.7 \text{ Hz}$ (OCH_3 : 3.26, s)	7.6, 6.7
62, $\text{P}(\text{4-MeC}_6\text{H}_4)_3^2$	1927 (1918, ep)	2063 (2041, ep)	-10.24, q, $J_{\text{H-P}} = 21.6 \text{ Hz}$ (CH_3 : 2.02, s)	7.5, 6.8
1, PPh_3	1921 1931	2112 2084	-10.32, q, $J_{\text{H-P}} = 21.2$	7.5, 6.9

^1s : singulet; q = quadruplet

2 Référence 292: $\nu(\text{CO})$, 1925 et $\nu(\text{Ir-H})$, 2060 cm^{-1}

orbitales d vides de P, de symétrie appropriée, peuvent aussi former un lien pi de retour (rétrodonation π) en acceptant certaine densité électronique d'une orbitale d pleine du métal. La modification de la basicité d'une phosphine par l'introduction de groupes plus ou moins électronégatifs, se fera sentir, par un renforcement et/ou un affaiblissement des composantes σ et π du lien M-P, sur l'environnement électronique autour du métal dans le complexe. Plusieurs études tant spectroscopiques que cinétiques^{223,284,291} indiquent que l'ordre de basicité des phosphines que nous avons utilisées est le suivant: $P(4-ClC_6H_4)_3 < PPh_3 \leq P(4-MeC_6H_4)_3 < P(4-MeOC_6H_4)_3$ et $PPh_3 < PMePh_2$, ce qui est du reste en accord avec l'électronegativité du substituant en para d'une part, et du groupe aryle versus alkyle, d'autre part. Il est cependant bien difficile de classer $PMePh_2$ par rapport à $P(4-MeC_6H_4)_3$ et $P(MeOC_6H_4)_3$.

Les déplacements chimiques des ligands hydrures des complexes $IrH_3(CO)L_2$ et $IrH(CO)L_3$, $L = P(4-XC_6H_4)_3$, ne reflètent pas du tout la basicité de L; en effet, les résonances sont déplacées vers les champs plus faibles à mesure que la densité électronique s'accroît autour du métal: ce qui est tout à l'opposé d'une conception où δ est surtout déterminé par un blindage causé par les électrons des orbitales d du métal²⁹⁴. Seuls sont connus quelques séries de complexes hydrures où il y a modification du substituant en

para des phényles des ligands phosphines^{224b,295}; aucune tendance cohérente en fonction de la basicité de PR_3 n'est discernable[‡]. Limitons-nous à l'explication élémentaire et plutôt discutable qui fait appel aux effets électrostatiques entre le métal chargé positivement et l'hydrure chargé négativement: avec $P(4-MeOC_6H_4)_3$, la charge sur M est légèrement diminuée par rapport à $P(4-ClC_6H_4)_3$ de sorte que H^- est moins attiré par le métal, donc, plus éloigné; ce qui se traduit par un blindage moins efficace et un déplacement chimique de l'hydrure à plus faible champ. Une autre façon d'envisager le problème est de considérer la polarisation du lien M-H; une phosphine moins basique accroît cette polarisation en diminuant la densité électronique autour du métal, ce qui se répercute par l'augmentation de la charge négative sur l'hydrure et donc, par un déplacement de la résonance vers un champ plus élevé²⁹⁶.

Ces explications n'ont été fournies qu'en vue d'une certaine rationalisation des effets observés; nous n'avons nullement la prétention d'avoir résolu le problème des facteurs influençant les déplacements chimiques des ligands hydrures, lequel dépasse largement le cadre de cette thèse.

[‡]Cependant, plusieurs séries avec $PR'R_2$, R et R' = alkyle ou aryle, ont été préparées¹⁸⁹. La tendance générale veut qu'à une phosphine plus basique correspond un déplacement chimique à champ plus élevé.

D'autres éléments peut-être plus importants auraient pu être pris en considération, telle une ré-hybridation des orbitales d du métal.

La fréquence de vibration du ligand carbonyle ne traduit pas davantage l'influence des phosphines; cette situation est en effet reliée à sa disposition trans à un hydruure alors qu'une interaction avec la vibration Ir-H y est sans doute impliquée (voir au chapitre II la discussion concernant l'infra-rouge des complexes deutérés).

C. REACTIVITE DE $\text{IrH}_3(\text{CO})\text{L}_2$

1. Résultats

a. Isomérisation

Immédiatement après la purification par cristallisation, l'isomère mer de $\text{IrH}_3(\text{CO})[\text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3]_2$ prédomine lorsque $\text{X} = \text{Me}$ (> 90%) et MeO ($\approx$ 65%); par contre, il s'agit du fac pour $\text{X} = \text{Cl}$ (> 95%) et PMePh_2 (> 90%). Ces résultats ont été déduits à partir des spectres d'infra-rouge mesurés à l'état solide et de RMN- ^1H immédiatement après la préparation des échantillons. Cependant, dès que le complexe est mis en solution, un processus d'équilibration entre les formes mer et fac entre en jeu. Sans être allé jusqu'à une étude cinétique complète de l'isomérisation, nous avons pu établir une

comparaison qualitative des différents complexes au moyen de la RMN.

Rien de bien particulier ne distingue 58 et 59 de $\text{IrH}_3(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ ²⁹⁷, alors que l'équilibre est atteint après environ six heures; à ce moment la quantité de mer est légèrement plus importante dans le premier cas et similaire au fac dans le second. Toutefois le mécanisme est plus lent pour l'analogue avec PMePh_2 et beaucoup plus rapide avec $\text{P}(4\text{-ClC}_6\text{H}_4)_3$ où, après moins d'une heure, la proportion de mer est sensiblement équivalente au fac.

b. Réaction avec un excès de phosphine

Dans le cas de la réaction avec un excès de phosphine, la situation est plus compliquée à évaluer, même qualitativement puisque, en plus de l'équilibre entre les isomères de $\text{IrH}_3(\text{CO})\text{L}_2$, l'espèce $\text{IrH}(\text{CO})\text{L}_3$ elle-même peut réagir avec H_2 et reformer le trihydrure. Une fois de plus, rien de spécifique n'est observé pour 58 et 59; après trois heures de réaction, les isomères fac et mer ainsi que $\text{IrH}(\text{CO})\text{L}_3$ sont présents en proportions approximativement équivalentes. Cependant l'analogue avec le chlore en para réagit beaucoup plus rapidement et quantitativement, alors qu'après seulement une heure, $\text{IrH}(\text{CO})[\text{P}(4\text{-ClC}_6\text{H}_4)_3]_3$ est de loin la

principale espèce présente en solution. La réactivité de 61 avec PMePh_2 n'a pas été étudiée.

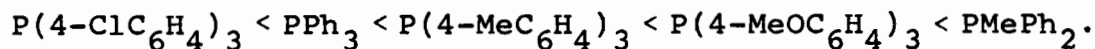
c. Réaction avec l'acrylonitrile

La réaction du composé 60 avec $\text{CH}_2=\text{CHCN}$ est la plus rapide (complétée en moins de deux heures) tandis que toutes les autres sont plus lentes que celle de $\text{IrH}_3(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$. Ainsi 58 et 59 mettent près de sept heures pour former les complexes hydruro-oléfiniques (58 paraît légèrement plus réactif) comparativement à environ quatre heures pour l'analogue avec la triphénylphosphine. Enfin, la vitesse de réaction de 60 envers l'acrylonitrile semble la plus lente.

2. Dicussion

Tel que prévu, la variation de la basicité des phosphines présente une influence directe sur la réactivité des complexes $\text{IrH}_3(\text{CO})\text{L}_2$. Comme nous l'avons vu dans les chapitres I et II, toutes les réactions étudiées s'effectuent par l'intermédiaire de $\text{IrH}(\text{CO})\text{L}_2$ qui agit en quelque sorte comme catalyseur de l'isomérisation (voir chapitre III) et dont la formation représente probablement l'étape déterminante de la vitesse de réaction. Puisqu'il s'agit d'une élimination réductrice de H_2 , les phosphines les plus "acides" (par opposition à basiques) sont les plus aptes à favoriser la réduction de

l'iridium; c'est pourquoi $\text{IrH}_3(\text{CO})[\text{P}(4\text{-ClC}_6\text{H}_4)_3]_2$ présente la plus grande réactivité, alors que l'élimination de H_2 est retardée dans les composés 58, 59 et 61 par des ligands plus basiques que PPh_3 . Les résultats obtenus permettent de dresser l'ordre suivant au sujet de la basicité des phosphines:



D. SYNTHESE ET REACTIVITE DE $\text{IrH}(\text{CO})(\text{CH}_2=\text{CHCN})[\text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3]_2$

Ces complexes ont été préparés selon la méthode décrite au chapitre II avec des temps de réaction similaires à ceux qui sont indiqués à la section précédente. Après évaporation à sec et séchage pendant plusieurs heures sous vide, les échantillons ont été utilisés sans aucune forme de purification; l'expérience nous a appris que la réactivité des composés hydruro-oléfiniques ne varie pas significativement selon leur pureté, à condition que l'alcène libre n'y soit toutefois pas présent, condition respectée dans toutes nos études. En vue d'établir l'influence de la phosphine sur la vitesse d'insertion, les synthèses ont été réalisées strictement sous atmosphère inerte et la réaction subséquente avec l'oxygène a été utilisée de préférence à la simple décomposition sous azote vers le propionitrile.

Les propriétés spectroscopiques de $\text{IrH}(\text{CO})(\eta^2\text{-CH}_2=\text{CHCN})\text{-}[\text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3]_2$, X = Me (65), MeO (66) et Cl (67) sont

semblables à l'analogue avec la triphénylphosphine (voir la table IV.4). En voici les raisons. En premier lieu, les résonances observées pour l'hydrure indiquent encore la présence de deux rotamères dans des proportions similaires à H-[Ir]-AN; le moins abondant apparaît sous la forme d'un doublet de doublet à champ plus faible et l'autre, sous la forme d'un pseudo-triplet. Ensuite, les déplacements chimiques du ligand hydrogène s'agencent dans le même ordre que pour les séries de complexes $\text{IrH}_3(\text{CO})\text{L}_2$ et $\text{IrH}(\text{CO})\text{L}_3$; l'effet des phosphines sur la résonance hydrure est même davantage prononcé. Enfin, la fréquence de vibration du carbonyle, malgré une disposition trans à l'hydrure, reflète l'influence de PR_3 sur la densité électronique autour du métal; en effet, $\text{P}(\text{4-ClC}_6\text{H}_4)_3$, plus "acide", provoque un plus faible retour électronique dans l'orbitale anti-liante du carbonyle, ce qui affaiblit d'autant moins le lien $\text{C}\equiv\text{O}$.

Avant d'entrer dans le vif du sujet quant à la réactivité des complexes hydruro-oléfiniques avec l'oxygène, il est important de mentionner le rôle de trois facteurs dans l'analyse de la situation. Ainsi, autant la stabilité du lien métal-alcène que la vitesse d'insertion elle-même et la stabilité des espèces alkyldioxygènes éventuellement formées, rendent l'étude plutôt précaire. Il existe aussi la possibilité que d'autres réactions puissent entrer en ligne de compte suite à la modification des phosphines.

Table IV-4: Données spectroscopiques des complexes $\text{IrH(CO)(}\eta^2\text{-CH}_2\text{=CHCN)[P(4-XC}_6\text{H}_4\text{)}_3\text{]}_2$

A. Infra-rouge, Nujol, cm^{-1}

	<u>X</u>	<u>$\nu(\text{CN})$</u>	<u>$\nu(\text{Ir-H})$</u>	<u>$\nu(\text{CO})$</u>
65,	Me	2190	~2079	~1960
66,	MeO	2185	2064	1956
67,	Cl	2193	2083	1975

B. Résonances magnétique nucléaire, C_6D_6 , δ , Ir-H (constantes de couplage en hertz entre parenthèses)

<u>résonance</u>	X = <u>Me, 65</u>	<u>MeO, 66</u>	<u>Cl, 67</u>
Ir-H, isomère A	-11.0 (16.4 ou 22.3)	-10.9 (16.0 ou 22.0)	-11.7 (~16.8 ou ~23.2)
Ir-H, isomère B	-11.9 (19.5 et 21)	-11.8 (~20.2)	-12.7 (19.6 et 20.4)
CH_3	2.0	3.2	-
CH_2CH , 2 massifs	2.26 - 2.48	2.28 - 2.55	1.86 - 2.02
	2.48 - 2.77	2.55 - 2.79	2.02 - 2.21

Tout comme l'électronégativité du substituant de l'alcène, la basicité de PR_3 influence également la stabilité du lien M-ol. Ainsi, avec le ligand $P(4-ClC_6H_4)_3$, le complexe décompose principalement par dissociation de $CH_2=CHCN$ et par production concomittante de $IrH(CO)L_3$; la cause en est sans doute l'affaiblissement de la composante π_{M-ol} . Aucun signe ne laisse présager une plus grande rigidité de cette liaison dans les complexes 65 et 66 par rapport à l'analogue avec PPh_3 .

L'estimation des vitesses d'insertion pose quelques problèmes. Signalons d'abord le cas de 67 où cette réaction est secondaire: c'est-à-dire que $IrH(CO)[P(4-ClC_6H_4)_3]_3$ ainsi que l'acrylonitrile sont les principaux produits formés. Toutefois en présence d'un excès de $CH_2=CHCN$, le complexe alkyldioxygène, maintenant prépondérant, apparaît à 3.17 et 1.19 ppm sous forme d'un multiplet et d'un doublet couplés. Ensuite, dans le cas de $P(4-MeOC_6H_4)_3$, un faible doublet se manifeste à 1.56 ppm dès le début de la réaction, puis disparaît; d'autre part, sous atmosphère inerte, la quantité de propionitrile croît tout au long du processus de décomposition. Enfin, la réaction du complexe 62 se déroule tout comme l'analogue avec la triphénylphosphine (doublet et multiplet à 1.56 et 3.65 ppm).

Tous les composés prennent environ vingt-quatre heures pour réagir par insertion; la basicité de la phosphine semble

donc influencer très peu la vitesse de ce processus, ce qui ne cadre pas avec les prédictions théoriques faites par Thorn et Hoffmann qui soutiennent que l'insertion est facilitée par la présence de ligands faiblement donneurs et/ou fortement accepteurs pour un complexe penta-coordonné⁷⁷; Dedieu, quant à lui, prédit l'effet contraire pour une espèce hexa-coordonnée⁸⁰.

Ainsi l'étape déterminante de la vitesse de cette réaction pourrait être la rotation de l'alcène, nécessaire pour obtenir une configuration coplanaire du groupement $M(C=C)H$ par laquelle l'insertion procède. La basicité de PR_3 n'aurait ainsi qu'un faible effet sur la facilité de rotation; à partir d'une étude cinétique complète, il pourrait s'avérer possible d'évaluer l'influence des phosphines sur l'insertion proprement dite. Un immense travail reste donc à accomplir pour vérifier ces hypothèses.

Pour terminer cette présente section, ajoutons que le composé alkyldioxygène formé à partir de 66 semble plutôt instable puisqu'il n'apparaît que momentanément sur les spectres de RMN-¹H; l'accroissement de la densité électronique autour du métal déstabilise probablement le lien métal-carbone tout en favorisant le lien métal-dioxygène²⁹¹;

E. REACTIVITE DE $\text{IrH}(\text{CO})\text{L}_3$

Les buts des expériences avec $\text{IrH}(\text{CO})\text{L}_3$ sont de comparer la réactivité des nouveaux complexes $\text{IrH}(\text{CO})[\text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3]_3$, $\text{X} = \text{Me}$ (62), MeO (63) et Cl (64) envers l'hydrogène et de tenter d'isoler l'intermédiaire $\text{IrH}(\text{CO})(\text{PR}_3)_2$ à partir de l'une ou l'autre de ces substances à basse température. Le composé 63 réagit le plus rapidement et 64, le plus lentement; ainsi, la moitié environ du matériel de départ s'est transformée en trihydrure après plus d'une heure pour $\text{X} = \text{MeO}$ et plus de deux heures pour $\text{X} = \text{Me}$, alors que l'analogue 64 a tout juste amorcé sa conversion après quatre heures. Dans tous les cas, les isomères fac et mer sont produits en quantités équivalentes et les transformations de 62 et 63 sont presque nulles à -30°C après quatorze heures de réaction avec H_2 .

La plus grande réactivité du complexe 63 s'explique par la basicité accrue de la phosphine qui facilite l'oxydation de l'iridium en accroissant la densité électronique autour du métal; en fait, c'est exactement l'inverse de ce qui a été établi pour les réactions de $\text{IrH}_3(\text{CO})\text{L}_2$ avec L et ol, où il s'agissait alors de la réduction du métal.

F. CONCLUSION

Les phosphines $P(4-XC_6H_4)_3$, $X = Cl, Me$ et MeO modifient de façon tangible les propriétés des complexes $IrH_3(CO)L_2$, $IrH(CO)L_3$, $IrH(CO)L_2(ol)$ et $IrH(CO)L_2$ ($L =$ phosphine) par rapport aux analogues avec la triphénylphosphine. Primo, la réactivité de ces composés est étroitement liée à la basicité des ligands L ; la substitution en position para des phényles par des groupes plus ou moins électronégatifs n'influence que les propriétés électroniques des complexes alors que les faibles modifications structurales qui en résultent ne se font guère sentir. Secondo, les caractéristiques spectroscopiques des espèces étudiées dépendent aussi directement de la nature de L ; les causes de certaines des tendances observées ne sont toutefois pas aisément reliées aux effets électroniques de PR_3 . Tertio, l'intermédiaire $IrH(CO)L_2$ n'a pu être isolé à partir de $IrH(CO)L_3$; cependant, sa présence et son rôle catalytique ont été proposés (voir chapitre III) dans la réaction d'isomérisation de $IrH_3(CO)L_2$. Quarto, la chimie des complexes avec $PMePh_2$ - qui n'a été qu'effleurée - ne se démarque en rien des autres composés analysés.

Tous les travaux rapportés dans ce chapitre ne constituent en fait qu'une approche du problème de la réactivité des complexes étudiés en fonction de la basicité des phosphines. Des recherches beaucoup plus approfondies dans ce domaine pourraient être entreprises et qui

utiliseraient un plus large éventail de phosphines; et surtout, des études cinétiques des réactions abordées conduiraient à une meilleure compréhension des mécanismes en cause.

G. METHODES EXPERIMENTALES

Hexachloroiridate(IV) de sodium et hexachloro- iridate(III) de sodium

Nous avons employé la méthode originale décrite par Sloth et Garner pour convertir $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ en Na_2IrCl_6 ²⁸⁷. Le produit obtenu par précipitation - après l'addition de CHCl_3 à une solution d'acétone - a été utilisé sous aucune autre forme de purification. Les rendements sont de l'ordre de 40%.

Na_2IrCl_6 a été transformé en Na_3IrCl_6 en utilisant NaNO_2 comme agent réducteur, selon une procédure bien connue²⁸⁸. Les rendements calculés pour l'espèce anhydre sont supérieurs à 90%; le produit a été caractérisé par solubilité ainsi que par la réaction inverse avec HCl concentré pour former à nouveau le composé d'iridium(IV).

Carbonylchlorobis(méthyldiphénylphosphine)- et carbonyl-
chlorobis[tri(4-méthoxyphényle)phosphine] iridium(I)

Ces complexes ont été préparés par un échange des ligands PPh_3 de $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ avec un excès (trois fois) de PMePh_2 et $\text{P}(4\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_3$; toutes les phosphines - sauf PPh_3 , de Aldrich - proviennent de Strem Chemical Inc. et ont été utilisées sous aucune forme de purification.

a. $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PMePh}_2)_2$, 54

Dans un volume de 35 mL de benzène (fraîchement distillé sur CaH_2) sont ajoutés 1.0 g (1.27 mmole) de $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ et 0.7 mL (3.8 mmole) de PMePh_2 . La solution est chauffée au reflux pendant quinze minutes, puis le volume est réduit à environ 10 mL. Un solide orange précipite par l'addition de 40 mL de n-hexane, lequel est recristallisé une seule fois à partir d'une solution de C_6H_6 par addition de MeOH. Le produit jaune récupéré (0.30 g, pour un rendement approximatif de 27%) est contaminé par $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ et probablement aussi par $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{PMePh}_2)$ et a été utilisé sans purification additionnelle. IR (toujours obtenu d'une suspension dans le Nujol), cm^{-1} : 1965 [F, $\nu(\text{CO})$] et 1951 [f, $\nu(\text{CO})$, $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$]. RMN- ^1H (C_6D_6): δ 6.6 et 6.0 (10H, deux multiplets, Ph) et 1.85 ppm (3H, pseudo t, CH_3).

b. $\text{IrCl}(\text{CO})[\text{P}(4\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_3]_2$, 55

Une solution contenant 2.4 g (3.1 mmole) de $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ et 3.0 g (8.5 mmole) de $\text{P}(4\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_3$ dans 90 mL de toluène déoxygené est portée au reflux pendant trois heures. Après un très lent refroidissement jusqu'à 20°C, le volume est réduit à 20 mL et conservé à 20°C pendant deux jours. Un solide jaune précipite lentement et est recristallisé du toluène/MeOH (à chaud); 1.6 g sont récupérés pour un rendement de 55%. IR, cm^{-1} : 1945 [F, $\nu(\text{CO})$]. RMN- ^1H (C_6D_6): δ 8.0, 7.6 et 5.2 (4H, trois multiplets, Ph) et 3.23 ppm (3H, s, OCH_3).

Carbonylchlorobis[tri(4-chlorophényle)phosphine]-
et carbonylchlorobis[tri(4-méthylphényle)phosphine]-
iridium(I), 56 et 57

La procédure décrite par Chatt et al.²⁸⁶ a été légèrement modifiée de la façon suivante: $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ est d'abord préparé in situ à partir de 3.1 g ($\approx$ 6.1 mmole) de Na_3IrCl_6 en solution dans 70 mL de 2-méthoxyéthanol, dans laquelle le monoxyde de carbone est barboté pendant trois heures à 135°C. Après filtration à travers la Celite, 1.7 mL (12.2 mmole) de triéthylamine sont ajoutés au liquide jaune-vert.

L'addition de 3.18 g (8.7 mmole) de $P(4-ClC_6H_4)_3$ à la moitié de la solution précédente provoque la précipitation immédiate d'un solide jaune. Le mélange est chauffé au reflux pendant près de dix minutes, puis filtré après refroidissement. Après vingt-quatre heures d'attente à 20°C, une quantité additionnelle de produit jaune précipite du filtrat et est ajouté à ce qui a déjà été récupéré. Le matériel est par la suite recristallisé à partir de $C_6H_6/MeOH$ à chaud. Le rendement est de 55% (1.65 g récupérés). IR, cm^{-1} : 1966 [F, $\nu(CO)$]. RMN- 1H (C_6D_6): δ 7.6 et 7.1 ppm (deux multiplets, Ph).

A la quantité résiduelle de $[Ir(CO)_2Cl]_2$, 3.06 g (10.1 mmole) de $P(4-MeC_6H_4)_3$ sont ajoutés; les mêmes opérations que pour le cas précédent sont répétées et le complexe est recristallisé en utilisant les mêmes solvants. Un rendement décevant de 22% est calculé, avec 0.56 g de matériel. Note: une préparation antérieure sur une plus petite échelle nous a permis d'atteindre un rendement de 60%. IR, cm^{-1} : 1952 [F, $\nu(CO)$]. RMN- 1H (C_6D_6): δ 8.1 et 7.0 (4H, deux multiplets, Ph) et 1.98 ppm (3H, s, CH_3).

Carbonyltrihydrubis(triarylphosphine) et carbonyl-
trihydrubis(méthyldiphénylphosphine)iridium(III)

La même méthode de préparation que celle qu'a décrite Yorke pour $\text{IrH}_3(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ a été utilisée sans aucune modification²⁰⁹, sauf dans le cas de $\text{P}(4\text{-ClC}_6\text{H}_4)_3$ où le temps de réaction a été porté à trois jours. Tous les complexes ont été recristallisés à partir de toluène/pentane à -20°C . Le tableau suivant regroupe les rendements, les résultats d'analyse ainsi que les températures de décomposition des espèces trihydrures; quant aux données spectroscopiques (IR et RMN- ^1H), le lecteur est prié de se référer à la table IV.2 à la section 'Résultats'.

Table IV.5: Rendements, résultats d'analyse et températures de décomposition des complexes $\text{IrH}_3(\text{CO})\text{L}_2$

<u>L</u> ¹	<u>rendement</u>	<u>décomp.</u> (°C)	<u>analyse: % trouvés (et calculés)</u>		
			<u>%C</u>	<u>%H</u>	<u>%P</u>
58, $\text{P}(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3$	62%	85-90	résultats insatisfaisants		
59, $\text{P}(4\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_3$	31%	110-115	56.54 (55.65)	5.00 (4.90)	6.80 (6.67)
60, $\text{P}(4\text{-ClC}_6\text{H}_4)_3$	45%	105-110	47.96 (46.56)	3.13 (2.86)	6.61 (6.49)
61, PMePh_2	~15%	-	----		

Carbonylhydrurotris(triarylphosphine)iridium(I)

La phosphine en excès (deux fois et demie) est simplement additionnée au complexe trihydrure en solution dans le benzène. Dans le cas de $P(4-ClC_6H_4)_3$, la réaction est terminée en moins de deux heures à 20°C.

Pour l'analogue avec $P(4-MeOC_6H_4)_3$, le temps de réaction est de plus de six heures, alors qu'avec $P(4-MeC_6H_4)_3$ la solution est chauffée à 40°C pendant près de deux heures. Au tableau IV.6 sont énumérés les rendements, les résultats d'analyse et les températures de décomposition (voir la table IV.3 pour les données spectroscopiques.) Les échantillons ont été recristallisés à partir de toluène/pentane à -20°C.

Table IV.6: Rendements, résultats d'analyse et températures de décomposition des complexes $IrH(CO)L_3$

<u>L¹</u>	<u>rendement</u>	<u>décomp.</u> (°C)	<u>analyse: % trouvés (et calculés)</u>		
			<u>%C</u>	<u>%H</u>	<u>%P</u>
62, $P(4-MeC_6H_4)_3$	48%	148- 151	68.79 (69.03) ²	6.33 (6.56)	7.47 (7.54)
63, $P(4-MeOC_6H_4)_3^*$	24%	124- 126	59.88 (60.13)	5.03 (5.06)	7.01 (7.27)
64, $P(4-ClC_6H_4)_3^*$	40%	175- 180	50.19 (50.11)	2.79 (2.84)	6.88 (7.05)

¹Les complexes marqués d'un astérisque n'ont jamais été préparés auparavant

²Calculés pour $IrH(CO)L_3 \cdot C_6H_{14}$

CONTRIBUTIONS ORIGINALES A

L'AVANCEMENT DE LA CONNAISSANCE

Les nouveaux complexes $\text{IrH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{ol})$ où ol est $\text{CH}_2=\text{CHX}$, $\text{X} = \text{CN}$, COOCH_3 , C_6H_5 , Cl et $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Cl})\text{CN}$ ont été préparés et caractérisés par IR et par RMN- ^1H et ^{-31}P . La facilité de dissociation de l'alcène de même que plusieurs propriétés spectroscopiques sont directement reliées à l'électronégativité du substituant oléfinique. Une seconde voie de réactivité consiste dans l'insertion de ol dans le lien métal-hydrogène; il s'agit de l'un des rares exemples, sinon le seul, où cette réaction est non seulement observable, mais aussi suffisamment lente pour être suivie par RMN et quantifiée par des études de cinétique. L'oxygène moléculaire stabilise l'intermédiaire alkyle ainsi produit par la formation de $\text{IrR}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{O}_2)$, $\text{R} = \text{CHXCH}_3$, $\text{X} = \text{CN}$ et COOCH_3 , qui constituent les premiers exemples de complexes alkyldioxygènes contenant des hydrogènes en position bêta de l'alkyle. De plus, $\text{IrH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{O}_2)$ est isolé lorsque le composé hydruro-styrène est traité avec l'oxygène.

En présence de substances telles l'iode et l'acide trifluoroacétique, la production d'espèces α -cyanoéthyles à partir du complexe hydruro-acrylonitrile est fortement accélérée et une insertion dans un composé plus réactif

d'iridium(III) a été proposée comme explication. Avec l'acrylonitrile en excès, le produit instable $\text{Ir}(\text{CH}(\text{CN})\text{CH}_3)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\eta^2\text{-CH}_2=\text{CHCN})$ est obtenu; il s'agit d'une nouvelle méthode de préparation d'un matériel qui avait été incorrectement formulé comme le β -cyanoéthyle. De plus, ce dernier ouvre la porte à une toute nouvelle gamme de produits alkyles qui ne sont pas accessibles à partir du complexe hydruro-oléfinique; pour n'en citer qu'un, $\text{Ir}(\text{CH}(\text{CN})\text{CH}_3)(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ est obtenu par réaction avec le monoxyde de carbone.

De façon tout à fait inattendue, une voie additionnelle de réactivité s'offre aux complexes des alcènes halogénés qui sont impliqués dans un processus qui mène à une déhalogénéation.

Contrairement à ce qui avait été suggéré, l'addition oxydante de dihydrogène à l'intermédiaire $\text{IrH}(\text{CO})\text{P}_2$ conduit exclusivement aux isomères avec les hydrures en position cis; par la suite cet intermédiaire agit en quelque sorte comme catalyseur du processus d'isomérisation, par la formation d'espèces dimériques, de telle sorte que les produits avec des hydrures en trans apparaissent peu après.

En dernier lieu, les nouveaux complexes $\text{IrH}_3(\text{CO})\text{L}_2$ et $\text{IrH}(\text{CO})\text{L}_3$, $\text{L} = \text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)$, $\text{X} = \text{Cl}$, CH_3 et OCH_3 ont été préparés, isolés et caractérisés. La réactivité de ces composés, de même que $\text{IrH}(\text{CO})\text{L}_2(\text{CH}_2=\text{CHCN})$, est étroitement liée à la basicité des ligands L. Les espèces hydruro-acrylonitriles

constituent en fait un système bien adapté pour des recherches futures qui permettraient de vérifier certaines prédictions théoriques concernant l'influence des phosphines sur l'insertion.

APPENDICE

CALCUL DU TEMPS DE VIE τ

La méthode utilisée pour le calcul de τ du noyau A, par transfert de saturation de spin, est celle qu'ont décrite Martin et al. (référence 204); τ_A se définit alors comme le rapport du temps de relaxation apparent, τ_{1A} , au facteur de saturation S_A .

$$\tau_A = \frac{\tau_{1A}}{S_A}$$

La valeur de S_A est donnée par l'équation suivante:

$$S_A = \frac{M_o^A - M_\infty^A}{M_o^A}$$

où M_o^A et M_∞^A correspondent à la magnétisation au site A, proportionnelle à la surface sous les pics, avant et après l'application du champ de saturation à l'autre noyau (B) impliqué dans le processus d'échange. En raison de la largeur importante des résonances du ligand H, la puissance du champ de saturation devait être relativement élevée; c'est pourquoi M_o^A a été calculée avec le découpleur en opération, mais à une fréquence très éloignée des pics hydrures (la valeur de

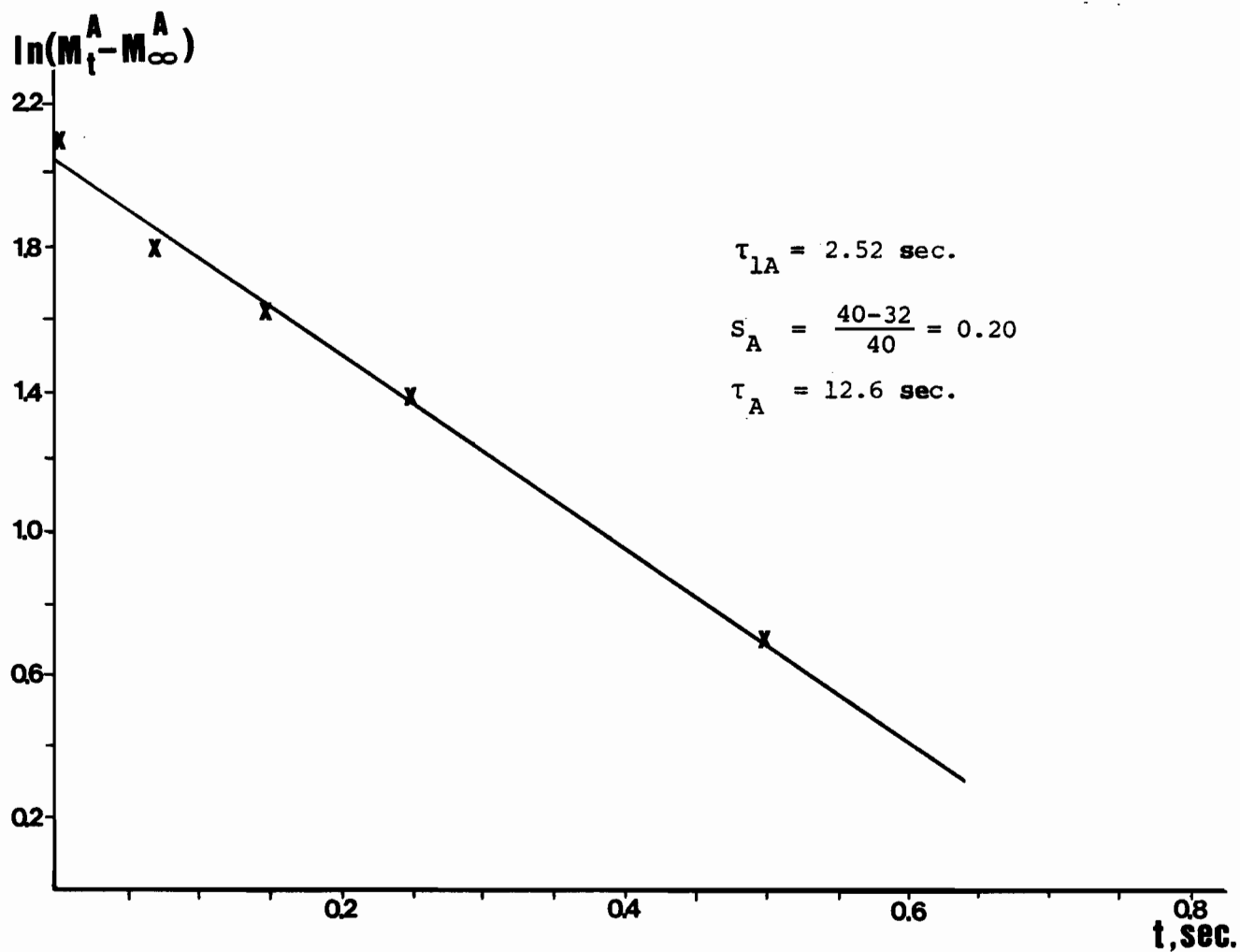
M_o^A est ainsi toujours plus faible qu'avec le découpleur éteint). La valeur de τ_{1A} est déterminée expérimentalement en variant la longueur de la période d'irradiation (t) du champ de saturation; $-1/\tau_{1A}$ correspond alors à la pente de la droite obtenue en traçant le graphique de $\ln(M_t^A - M_\infty^A)$ versus t .

La séquence utilisée se divise donc en deux parties. D'abord, le découpleur est allumé, à la fréquence du noyau B, pendant un temps t , puis fermé; puis, au même instant l'impulsion du spectromètre de RMN-TF est émise, suivie du temps d'acquisition des données et le cycle reprend.

Pour le bénéfice du lecteur, nous avons reproduit les résultats obtenus avec le complexe de styrène à -30°C , où le noyau B correspond à l'isomère à plus faible champ.

<u>No. du spectre</u>	<u>t (sec)</u>	<u>M^A</u>	<u>$\ln [M_t^A - M_\infty^A]$</u>
947	0	~50	2.89
949†	0.01	40	2.08
954	0.07	38	1.79
956	0.04	39	1.94
955	0.15	37	1.61
953	0.25	36	1.39
951	0.50	34	0.69
952	1.0	32	0
950	1.5	32	0
948	∞	32	-

† Fréquence du découpleur hors cible.



Dans tous les cas, la droite du graphique de $\ln(M_t^A - M_\infty^A)$ versus t a été obtenue sans calcul numérique. L'erreur sur les valeurs de τ_A est évaluée à environ 30%.

REFERENCES

1. J.P. Collman, Acc. Chem. Res., 1 (1968) 136.
2. J.P. Collman et W.R. Roper dans Advances in Organometallic Chemistry, vol. 7, édité par F.G.A. Stone et R. West, Academic Press, New York, 1968, p. 53.
3. J. Halpern, Acc. Chem. Res., 3 (1970) 386.
4. L. Vaska, Acc. Chem. Res., 1 (1968) 338.
5. B.R. James dans Homogeneous Hydrogenation, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1973.
6. Inorganic Reaction Mechanism, Specialist Periodical Reports, The Chemical Society, London, publié annuellement depuis 1969.
7. R.H. Crabtree et G.G. Hlatky, Inorg. Chem., 19 (1980) 571.
8. L. Vaska et J.W. DiLuzio, J. Am. Chem. Soc., 84 (1962) 679.
9. E.L. Muettert, Angew. Chem., 90 (1978) 577.
10. G.W. Parshall et J.J. Mrowca, réf. 2, p. 155.
11. A. Andreeta, F. Conti et G.F. Ferrari dans Aspects of Homogeneous Catalysis, vol. 1, édité par R. Ugo, Carlo Manfredi, Milan, 1970, p. 204.
12. G.W. Parshall dans Homogeneous Catalysis, John Wiley and Sons, New York, 1980.
13. A. Nakamura et M. Tsutsui dans Principles and Applications of Homogeneous Catalysis, John Wiley and Sons, New York, 1980.
14. R.G. Pearson, Acc. Chem. Res., 4 (1971) 152.
15. M.D. Ward et J. Schwartz, J. Am. Chem. Soc., 103 (1981) 5253 et les références qui y sont citées.
16. R.H. Walter et B.F.G. Johnson, J. Chem. Soc. (Dalton Trans.) (1978) 381 et les références qui y sont citées.
17. F.A. Cotton et G. Wilkinson dans Advanced Inorganic Chemistry, 3ième édition, Interscience Publishers, New York, 1972, p. 776.

18. L. Vaska et M.F. Werneke, *Trans. N.Y. Acad. Sci.*, 33 (1971) 70.
19. B. Langato, F. Morandini et S. Bresadola, *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 650.
20. J.F. Harrod, G. Hamer et W. Yorke, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 3987.
21. W.J. Yorke, Thèse de Doctorat, McGill University, Montréal, 1979, chap. IV.
22. D.J.A. de Waal, T.I.A. Gerber et W.J. Louw, *J. Chem. Soc. (Chem. Comm.)* (1982) 100.
23. M.F. Werneke, Thèse de Doctorat, Clarkson College of Technology, Potsdam, N.Y., 1971.
24. J.F. Harrod et W.J. Yorke, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 1156.
25. M.G. Burnett et R.J. Morrison, *J. Chem. Soc. (A)* (1971) 2325.
26. J.P. Fawcett et J.F. Harrod, *Can. J. Chem.*, 54 (1976) 3102.
27. J.F. Harrod, C.A. Smith et Khim Aye Than, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 8321.
28. M.G. Burnett, R.H. Morrisson et C.J. Strugnell, *J. Chem. Soc. (Dalton Trans.)* (1974) 1663.
29. G. Yagupski et G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. (A)* (1969) 725.
30. C.K. Brown, W. Mowat, G. Yagupski et G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. (A)* (1971) 850.
31. J. Schwartz et J.B. Cannon, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 2276.
32. J.A. vanDoorn, C. Masters et C. van der Woade, *J. Organometal. Chem.*, 141 (1977) 231.
33. S.N. Blackburn, R.N. Haszeldine, R.V. Parish et J.H. Setchfield, *J. Organometal. Chem.*, 192 (1980) 329.
34. M.G. Burnett et C.S. Strugnell, *J. Chem. Research (S)* (1977) 250.
35. W.A. Gustavson, P.S. Epstein et M.D. Curtis, *Organometallics*, 1 (1982) 884.

36. Réf. 21, chapitre III.
37. L. Malatesta, G. Caglio et M. Angoletta, J. Chem. Soc. (1965) 6974.
38. M. Angoletta et G. Caglio, Red. Inst. Lombardo Sci. Letters A, 97 (1963) 823.
39. Réf. 21, chapitre I, section C.3.
40. G.L. Geoffroy et J.R. Lehman dans Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry, vol. 20, édité par H.J. Emeléus et A.G. Sharpe, Academic Press, New York, 1977, p. 189.
41. M.L.H. Green et D. Jones, ibid., vol. 7 (1965) p. 115.
42.
 - a) S.C. Tripathi, S.C. Scrivastava, R.P. Mani et A.K. Shrimal, Inorg. Chim. Acta, 17 (1976) 257.
 - b) L.M. Venanzi dans Platinum Group Metals and Compounds (Adv. in Chem. Ser., 98), American Chemical Society, Washington, D.C., 1971, p. 66.
 - c) W.P. Griffith dans The Chemistry of the Rarer Platinum Metals, Interscience Publishers, New York, 1967.
 - d) S.E. Livingstone dans Comprehensive Inorganic Chemistry, vol. 3, Pergamon Press, New York, 1973, p. 1262.
 - e) G. Wilkinson, R.A. Schunn et W.G. Peet, Inorg. Syn., 13 (1972) 127.
43. Réf. 21, p. 64 et suivantes.
44. Réf. 21, p. 208.
45. Réf. 21, p. 174.
46. Réf. 21, p. 205 et suivantes.
47. Réf. 21, p. 88 et suivantes.
48. Pour une revue de la photochimie des complexes hydruro, voir G.L. Geoffroy et M.S. Wrighton dans Organometallic Photochemistry, Academic Press, New York, 1979, p. 277.
49. B.J. Fisher et R. Eisenberg, communication présentée au 184ième American Chemical Society National Meeting, Kansas City, Missouri, 12-17 septembre 1982.
50. A.P. Ginsberg dans Transition Metal Chemistry, vol. 1, édité par R.L. Carlin, Marcel Dekker, Inc., New York, 1965, p. 114.

51. a) W. Hieber, Die Chemie, 55 (1942) 24.
b) J.A. Ibers dans Transition Metal Hydrides, édité par R. Bau (Adv. in Chem. Ser., 167), American Chemical Society, Washington, D.C. 1978, p. 26.
52. Voir par exemple: réf. 41, p. 122; S.J. La Placa, W.C. Hamilton, J.A. Ibers et A. Davison, Inorg. Chem., 8 (1969) 1928.
53. J.E. Huheey dans Inorganic Chemistry. Principles of Structure and Reactivity, Harper and Row, New York, 1972, p. 280 et suivantes.
54. a) Réf. 40 et 51b.
b) E.L. Muetterties dans Transition Metal Hydrides, édité par E.L. Muetterties, Marcel Dekker, Inc., New York 1971.
c) D. Giusto, Inorg. Chim. Acta Rev., 6 (1972) 91.
d) D.M. Roundhill dans Advances in Organometallic Chemistry, vol. 13, édité par F.G.A. Stone et R. West, Academic Press, New York, 1975, p. 273.
e) J. Chatt, ibid., vol. 12, 1974, p. 1.
55. a) R.G. Guy, B.L. Shaw dans Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry, vol. 4, édité par H.J. Emeléus et A.G. Sharpe, Academic Press, New York, 1962, p. 78.
b) Référence originale (citée dans réf. 55c): W.C. Zeise, Pogg. Ann., 21 (1831) 497.
c) K.F. Purcell et J.C. Katz dans Inorganic Chemistry, W.B. Saunders Company, Toronto, 1977, p. 811.
56. M.J.S. Dewar, Bull. Soc. Chim. Fr., 18 (1951) C79.
57. J. Chatt, L.A. Duncanson, J. Chem. Soc. (1953) 2939.
58. Voir par exemple: J.K. Stalick et J.A. Ibers, J. Am. Chem. Soc., 92 (1970) 5333.
59. Valeurs tirées de: L. Manojlovic-Muir, K.W. Muir et J.A. Ibers, Faraday Society Disc., 47-49 (1969-70) 84.
60. R.P. Stoicheff, Can. J. Phys., 33 (1955) 811.
61. Valeur citée dans la réf. 58.
62. a) M.J.S. Dewar et G.P. Ford, J. Am. Chem. Soc., 101 (1979) 783.
b) M. Herberhold, dans Metal π -Complexes, vol. II, parties I et II, Elsevier Publishing Company, New York, 1972.

63. R. Lazzaroni et C.A. Veracini, *J. Organometal. Chem.*, 33 (1971) 131.
64. a) T.C.T. Chang, B.M. Foxman, M. Rosenblum et C. Stockman, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 7361.
b) O. Eisenstein et R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 6148; *ibid.*, 103 (1981) 4308.
65. a) Réf. 5.
b) Réf. 11, R.S. Coffey, p. 5.
c) Fundamental Research in Homogeneous Catalysis, vol. 3, édité par M. Tsutsui, Plenum Press, New York, 1979.
66. G. Wilkinson et al., *J. Chem. Soc. (A)* (1966) 1711 et 1736; (1967) 1574; (1968) 1054.
67. G. Dolcetti et N.W. Hoffman, *Inorg. Chim. Acta*, 9 (1974) 269.
68. Voir par exemple: R.L. Sweany et J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 8335; R.L. Sweany, P.S. Comberel, M.F. Dombourian et N.A. Peters, *J. Organometal. Chem.*, 216 (1981) 57 et les références qui y sont citées.
69. J. Halpern et L.-Y. Wong, *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1968) 6665.
70. A.J. Chalk et J.F. Harrod dans Advances in Organometallic Chemistry, vol. 6, édité par F.G.A. Stone et R. West, Academic Press, New York, 1968, p. 122.
71. Réf. 12, p. 82-85.
72. Réf. 17, p. 790-793.
73. Réf. 5, p. 318.
74. Réf. 12, p. 70-73.
75. Réf. 17, p. 785-787.
76. G. Henrici-Olivé et S. Olivé dans Topic in Current Chemistry, vol. 67 (Prep. Org. Chem.), Springer-Verlag, Berlin, 1976, p. 107.
77. D.L. Thorn et R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 2079.
78. J.D. Roberts et M.C. Caserio dans Chimie Organique Moderne, Ediscience, Paris, 1968, p. 150.

79. G. Henrici-Olivé et S. Olivé, *Transition Met. Chem.*, 1 (1976) 109.
80. A. Dedieu, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 2803.
81. S.D. Robinson et B.L. Shaw, *Tetrahedron Letters*, 20 (1964) 1301.
82. G. Winkaus et H. Singer, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 3610.
83. S.D. Robinson et B.L. Shaw, *J. Chem. Soc.*, (1965) 4997.
84. H. Singer et G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. (A)* (1968) 2516.
85. G.N. Schrauzer et K.C. Dewhirst, *J. Am. Chem. Soc.*, 86 (1964) 3265.
86. R.N. Haszeldine, R.J. Lunt et R.V. Parish, *J. Chem. Soc. (A)* (1971) 3711.
87. T.V. Ashworth, J.E. Singleton, D.J.A. de Waal, W.J. Louw, E. Singleton et E. v. der Stok, *J. Chem. Soc., (Dalton Trans.)* (1978) 340.
88. R.H. Crabtree, J.M. Quirk, T. Fillebeen-Khan et G.E. Morris, *J. Organometal. Chem.*, 181 (1979) 203.
89. W. J. Louw, D.J.A. de Waal et J.E. Chapman, *J. Chem. Soc. (Chem. Comm.)* (1977) 845.
90. G. Mestroni, A. Camus et G. Zassinovich, *J. Organometal. Chem.*, 73 (1974) 119.
91. R.H. Crabtree, H. Felkin et G.E. Morris, *J. Chem. Soc. (Chem. Comm.)*, (1976) 716.
92. R.H. Crabtree, H. Felkin, T. Fillebeen-Khan et G.E. Morris, *J. Organometal. Chem.*, 168 (1979) 183.
93. R.H. Crabtree, H. Felkin, T. Khan et G.E. Morris, *J. Organometal. Chem.*, 144 (1978) C15.
94. R.H. Crabtree et G.E. Morris, *J. Organometal. Chem.*, 135 (1977) 395.
95. R.H. Crabtree, H. Felkin et G.E. Morris, *ibid.*, 141 (1977) 205.
96. R.H. Crabtree, *Acc. Chem. Res.*, 12 (1979) 331.

97. R.H. Crabtree, J.M. Mihelcic et J.M. Quirk, J. Am. Chem. Soc., 101 (1979) 7738.
98. R.H. Crabtree, P.C. Demou, D. Eden, J.M. Mihelcic, C.A. Parnell, J.M. Quirk et G.E. Morris, J. Am. Chem. Soc., 104 (1982) 6994.
99. Voir par exemple: B.R. James, M. Preeca et S.D. Robinson dans Catalytic Aspects of Metal Phosphine Complexes, édité par E.C. Alyea et D.W. Meek (Adv. Chem. Ser., 196), American Chemical Society, Washington, D.C., 1982, p. 152.
100. M.R. Churchill et S.A. Bezman, Inorg. Chem., 11 (1972) 2243.
101. J.R. Shapley et J.A. Osborn, Acc. Chem. Res., 6 (1973) 305.
102. J.R. Shapley et J.A. Osborn, J. Am. Chem. Soc., 92 (1970) 6976.
103. M. Lavecchia, M. Rossi et A. Sacco, Inorg. Chim. Acta, 4 (1970) 29.
104. H. Yamazaki, M. Takesada et N. Hagihara, Bull. Chem. Soc. Japan, 42 (1969) 275.
105. W.G. Clerici, S. DiGioacchino, F. Maspero, E. Perrotti et A. Zanobi, J. Organometal. Chem., 84 (1975) 379.
106. G. Del Piero, G. Perego et M. Cesari, Gazz. Chim. Ital., 105 (1975) 529.
107. Voir par exemple: J.C. Bailar et H. Itatani, J. Am. Chem. Soc., 89 (1967) 1592 et les références qui y sont citées.
108. a) H.A. Tayin et J.C. Bailar, Jr., J. Am. Chem. Soc., 89 (1967) 3420.
b) Ibid., p. 4330.
109. P.S. Hallman, B.R. McGarvey et G. Wilkinson, J. Chem. Soc. (A) (1968) 3143.
110. F. Pennella, Coord. Chem. Rev., 16 (1975) 51.
111. S. Hietkamp, D.S. Stufkens et K. Urieze, J. Organometal. Chem., 152 (1978) 347.
112. Réf. 99, p. 145.

113. G.R. Clark, P.W. Clark, A.J. Jones, M.A. Mazid et D.R. Russell, *J. Organometal. Chem.*, 166 (1979) 109.
114. M.A. Bennett, R.N. Johnson et I.B. Tomkins, *J. Organometal. Chem.*, 118 (1976) 205.
115. D. Baudry, M. Ephritikhine et H. Felkin, *J. Organometal. Chem.*, 224 (1982) 363.
116. M. Gargano, P. Giannoccaro et M. Rossi, *Inorg. Chim. Acta*, 7 (1973) 409.
117. J. Müller, W. Holzinger et H. Menig, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 15 (1976) 702.
118. Ch. Grard, Dissertation, Universität Bochum, 1967. Citée dans la référence 123.
119. a) G. Wilke, Proc. of 10th Internat. Conf. Co-ord. Chem., Tokyo, 1967.
b) G. Wilke, *Chem. and Chem. Ind. (Japan)*, 20 (1967) 1308. Toutes deux citées dans la référence 120.
120. S. Otsuka et M. Rossi, *J. Chem. Soc. (A)* (1968) 2630.
121. a) T. Watanabé, A. Takenaka, S. Koda et S. Otsuka, *Acta Cryst. (A)*, 25, S3 (1969) S163.
b) S. Koda, A. Takenaka et T. Watanabé, *J. Chem. Soc. (Chem. Comm.)* (1969) 1293.
122. H. Lehmkuhl, W. Leuchte et E. Janssen, *J. Organometal. Chem.*, 30 (1971) 407.
123. H. Bönnemann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 12 (1973) 964 et les références qui y sont citées.
124. P.V. Rinze, *ibid.*, 13 (1974) 336.
125. J. Müller, H. Menig et P.V. Rinze, *J. Organometal. Chem.*, 181 (1979) 387.
126. J. Müller, H. Menig, G. Huttner et A. Frank, *ibid.*, 185 (1980) 251.
127. J. Müller et H. Menig, *ibid.*, 191 (1980) 303.
128. J. Müller, H.-O. Stühler et W. Goll, *Chem. Ber.*, 108 (1975) 1074.
129. J. Müller, W. Hähnlein, H. Menig et J. Pickardt, *J. Organometal. Chem.*, 197 (1980) 95.

130. A.J. Deeming, B.F.G. Johnson et J. Lewis, J. Chem. Soc. (Chem. Comm.) (1970) 598.
131. A.J. Deeming, B.F.G. Johnson et J. Lewis, J. Chem. Soc. (Dalton Trans.) (1973) 1848.
132. J. Chatt, R.S. Coffey, A. Gough et D.T. Thompson, J. Chem. Soc. (A) (1968) 190.
133. H.C. Clark et H. Kurosawa, J. Organometal. Chem., 36 (1972) 399.
134. H.C. Clark et H. Kurosawa, Inorg. Chem., 11 (1972) 1275.
135. a) M.H. Chisholm, H.C. Clark et L.E. Manzer, ibid., 11 (1972) 1269.
b) M.E. Tully et A.P. Ginsberg, J. Am. Chem. Soc., 95 (1973) 2042.
136. F.N. Tebbe et G.W. Parshall, ibid., 93 (1971) 3794.
137. F.W.S. Benfield, B.R. Francis et M.L.H. Green, J. Organometal. Chem., 44 (1972) C13.
138. F.W.S. Benfield et M.L.H. Green, J. Chem. Soc. (Dalton Trans.) (1974) 1324.
139. A.H. Klazinga et J.H. Teuben, J. Organometal. Chem., 157 (1978) 413. Aussi préparé par une autre route par P.R. Sharp, R.R. Schrock, J. Organometal. Chem., 171 (1979) 43.
140. H.-J. Kablitz et G. Wilke, J. Organometal. Chem., 51 (1973) 241.
141. ibid., 165 (1979) 31.
142. ibid., 192 (1980) 75.
143. ibid., 194 (1980) 309.
144. R.R. Schrock et G.W. Parshall, Chem. Rev., 76 (1976) 243.
145. L.J. Guggenberger, P. Meakin et F.N. Tebbe, J. Am. Chem. Soc., 96 (1974) 5420.
146. a) J. Ashley-Smith, I. Douek, B.F.G. Johnson et J. Lewis, J. Chem. Soc. (Dalton Trans.) (1972) 1776.
b) M.H. Chisholm et H.C. Clark, Inorg. Chem., 12 (1973) 991.

147. J.W. Byrne, H.V. Blaser et J.A. Osborn, J. Am. Chem. Soc., 97 (1975) 3871.
148. J.W. Byrne, J.R.M. Kress, J.A. Osborn, L. Ricard et R.E. Weiss, J. Chem. Soc. (Chem. Comm.) (1977) 662.
149. R.R. Schrock, J. Organometal. Chem., 121 (1976) 373.
150. H.G. Alt et M.E. Eichner, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 21 (1982) 78.
151. H. Werner et R. Feser, ibid., 18 (1979) 157.
152. R. Feser et H. Werner, J. Organometal. Chem., 233 (1982) 193.
153. H. Werner et R. Feser, ibid., 232 (1982) 351.
154. H. Lehmkuhl, S. Grundke, R. Benn, G. Schroth et R. Mynott, ibid., 217 (1981) C5.
155. D.J. Cole-Hamilton et G. Wilkinson, Nouv. J. Chimie, 1 (1979) 141.
156. B.N. Chaudret, D.J. Cole-Hamilton et G. Wilkinson, Acta Chem. Scand., A32 (1978) 763.
157. B. Olgemöller et W. Beck, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 19 (1980) 834.
158. B. Olgemöller, H. Bauer et W. Beck, J. Organometal. Chem., 213 (1981) C57.
159. B. Olgemöller, H. Bauer, H. Löbermann, U. Nagel et W. Beck, Chem. Ber., 115 (1982) 2271.
160. a) H.-F. Klein, R. Hammer, J. Gross et O. Scheibert, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 19 (1980) 809.
b) R.B.A. Parry, M.J. Taylor, E.C. Constable, J.P. Merish et J.K.M. Sanders, J. Organometal. Chem., 231 (1982) C25.
161. a) Réf. 178a, p. 195.
b) W.H. Baddley, J. Am. Chem. Soc., 88 (1966) 4545.
162. H.C. Clark, W.S. Tsang, J. Am. Chem. Soc., 89 (1967) 529.
163. H.C. Clark, P.W.R. Corfield, K.R. Dixon et J.A. Ibers, ibid., p. 3360.

164. P. Uguagliati et W.H. Baddley, ibid., 90 (1968) 5446.
165. P.E. Merrifield, W.D. Phillips, ibid., 80 (1958) 2778.
166. W.H. Baddley et L.M. Venanzi, Inorg. Chem., 5 (1966) 33.
167. M.S. Fraser et W.H. Baddley, J. Organometal. Chem., 36 (1972) 377.
168. M.S. Fraser, Thèse de Doctorat, Louisiana State University, 1971.
169. K.W. Muir et J.A. Ibers, J. Organometal. Chem., 18 (1969) 175.
170. Réf. 168, p. 81 et 82.
171. W.H. Baddley et M.S. Fraser, J. Am. Chem. Soc., 91 (1969) 3661.
172. Réf. 168, p. 73 et 74.
173. Ibid., p. 42.
174. M.S. Fraser, G.H. Everitt et W.H. Baddley, J. Organometal. Chem., 35 (1972) 403.
175. J.S. Ricci, J.A. Ibers, M.S. Fraser et W.H. Baddley, J. Am. Chem. Soc., 92 (1970) 3489.
176. J.S. Ricci, J.A. Ibers, ibid., 93 (1971) 2391.
177. Réf. 168, p. 72.
178. a) P.M. Triechel et F.G.A. Stone dans Advances in Organometallic chemistry, vol. 1, édité par F.G.A. Stone et R. West, Academic Press, New York, 1964, p. 143.
b) H.C. Clark et R.K. Mittal, Can. J. Chem., 51 (1973) 1511.
179. Voir par exemple: Réf. 21, p. 94-98.
180. H. Kurosawa, T. Majima et N. Asada, J. Am. Chem. Soc., 102 (1980) 6996.
181. E.D. Becker, dans High Resolution NMR, 2ième édition, Academic Press, New York, 1980, p. 253.
182. J. Ronayne et D.H. Williams, Annual Review of NMR Spectroscopy, édité par E.F. Mooney, Academic Press, New York, 2 (1969) 83.

183. A.R. Boate et D.R. Eaton, *Can. J. Chem.*, 55 (1977) 2426 et les références qui y sont citées.
184. D.S. Moore et S.D. Robinson, *Inorg. Chim. Acta*, 53 (1981) L171.
185. E.G. Finer et R.K. Harris, *Prog. NMR Spectrosc.*, 6 (1970) 61.
186. P.S. Pregosin et R.W. Kunz, dans ^{31}P and ^{13}C NMR of Transition Metal Phosphine Complexes, (*NMR Basic Principles and Progress*, no. 16), Springer-Verlag, New York, 1979, p. 28-34 et 123-125.
187. Réf. 21, p. 154 et les suivantes.
188. Réf. 53, p. 167.
189. G.L. Geoffroy et J.R. Lehman, réf. 40, p. 252.
190. A.C. Jesse, M.A.M. Meester, D.J. Stufkens et K. Vrieze, *Inorg. Chim. Acta*, 26 (1978) 129.
191. L. Vaska, *J. Am. Chem. Soc.*, 88 (1966) 4100.
192. H.D. Kaesz et R.B. Saillant, *Chem. Rev.*, 72 (1972) 231.
193. M.J. Church et M.J. Mays, *J. Chem. Soc. (A)* (1968) 3074.
194. L. Vaska, *J. Chem. Soc. (Chem. Comm.)* (1966) 614.
195. P.S. Braterman, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 1085.
196. Annual Reports on NMR Spectroscopy, édité par E.F. Mooney, vol. 6C, Academic Press, New York, 1977, p. 595 et les suivantes.
197. Voir par exemple: T.A. Albright, R. Hoffmann, J.C. Thibeault et D.L. Thorn, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 3801 et les références qui y sont citées.
198. Des résultats semblables sont obtenus pour des complexes tels $\text{Fe}(\text{CO})_{5-n}\text{L}_n$ ($n = 2, 3$; L = phosphine ou phosphite) et $\text{Cr}(\text{CO})_3$ (arène); voir: M.D. Vannet, Thèse de Doctorat, The University of Wisconsin-Madison, 1981 (référence tirée de *Diss. Abstr. Int. B*, 42 (1982) 4059).
199. Voir par exemple: J.A. Pople et M. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.*, 89 (1967) 4253.

200. P.W. Jolly et G. Wilke, dans The Organic Chemistry of Nickel, vol. 1, Academic Press, New York, 1974, p. 284.
201. Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, édité par L.M. Jackman et F.A. Cotton, Academic Press, New York, 1975, p. 428 et les suivantes.
202. T.A. Albright, Acc. Chem. Res., 15 (1982) 149.
203. a) S. Forsen et R.A. Hoffman, J. Chem. Phys., 39 (1963) 2893.
b) ibid., 40 (1964) 1189.
204. M.L. Martin, G.J. Martin et J.J. Delpuech dans Practical NMR Spectroscopy, Heyden, London, 1980, p. 315 et les suivantes.
205. R. Benn, A. Rufinska et G. Schroth, J. Organometal. Chem., 217 (1981) 91.
206. D.F. Shriner, dans The Manipulation of Air-Sensitive Compounds, McGraw-Hill, Inc., New York, 1969.
207. Selon la méthode de G.B. Kauffman et R.D. Myers, Inorg. Synth., 18 (1978) 131.
208. K. Vrieze, J.P. Collman, C.T. Sears, Jr. et M. Kubota, Inorg. Synth., 11 (1968) 101.
209. Selon les méthodes décrites dans: Réf. 21, p. 67 et 71, elles-mêmes des variations d'une méthode publiée auparavant.³⁷
210. L.F. Fieser et M. Fieser, dans Reagents for Organic Synthesis, vol. 1, John Wiley & Sons, New York, 1967, p. 347.
211. a) H.C. Clark et C.S. Wong, J. Am. Chem. Soc., 99 (1977) 7073.
b) E.G. Janzen, Acc. Chem. Res., 4 (1971) 31.
212. W. Strohmeier, J. Organometal. Chem., 32 (1971) 70 et les réf. qui y sont citées.
213. G.E. Coates, M.L.H. Green et K. Wade dans Organometallic Compounds, Vol. 2, Muthuen & Co. Ltd., London, 3e éd., 1968, p. 203 et les suivantes.
214. C.A. Reed et W.R. Roper, J. Chem. Soc. (Dalton Trans.) (1973) 1365.

215. J. Schwartz et J.B. Cannon, J. Am. Chem. Soc., 94 (1972) 6226.
216. G. Yagupski, C.K. Brown et G. Wilkinson, J. Chem. Soc. (A) (1970) 1392.
217. L. Dahlenburg, F. Mirzaei et A. Yardimcioglu, Z. Naturforsch, 37b (1982) 310.
218. L. Dahlenburg et R. Nast, J. Organometal. Chem., 71 (1974) C49.
219. S. Zecchin, G. Schiavon, G. Pilloni et M. Martelli, J. Organometal. Chem., 110 (1976) C45.
220. F.D. Mango et I. Dvoretzky, J. Am. Chem. Soc., 88 (1966) 1654.
221. S. Zecchin, G. Zotti et G. Pilloni, J. Organometal. Chem., 235 (1982) 353.
222. a) W.D. Jones et R.G. Bergman, J. Am. Chem. Soc., 101 (1979) 5447.
b) J.R. Norton, Acc. Chem. Res., 12 (1979) 139.
223. J. Halpern, Acc. Chem. Res., 15 (1982) 332.
224. a) G.W. Parshall, Acc. Chem. Res., 3 (1970) 139.
b) M. A. Bennett et D.L. Milner, J. Am. Chem. Soc., 91 (1969) 6983.
225. L.R. Smith et D.M. Blake, J. Am. Chem. Soc., 99 (1977) 3302.
226. W. Keim, J. Organometal. Chem., 14 (1968) 179.
227. J.S. Kolomnikov, V.R. Kukolev et M.E. Volpin, Russ. Chem. Rev., 43 (1974) 399.
228. A.H. Janowicz et R.G. Bergman, J. Am. Chem. Soc., 104 (1982) 352.
229. R.H. Crabtree, M.F. Mella, J.M. Mihelcic et J.M. Quirk, J. Am. Chem. Soc., 104 (1982) 107.
230. C.A. Reed et W.R. Roper, J. Chem. Soc. (Dalton Trans.) (1973) 1370.
231. R. Charles, Mémoire de maîtrise, Université McGill, 1969, p. 42 et 64.
232. J.F. Harrod, D.F.R. Gilson et R. Charles, Can. J. Chem., 47 (1969) 1431.

233. F. Morandini, B. Longato et S. Bresadola, J. Organometal. Chem., 132 (1977) 291.
234. J.A. Connor, dans Inorganic Chemistry. Metal Carbonyl (Topics in Current Chemistry, no. 71), Springer-Verlag, New York, 1977, p. 71.
235. J. Halpern, Acc. Chem. Res., 15 (1982) 238.
236. G. Yoneda et D.M. Blake, J. Organometal. Chem., 190 (1980) C71.
237. Tsung-Ting Tsou, M. Loots et J. Halpern, J. Am. Chem. Soc., 104 (1982) 623.
238. T. Yamamoto, A. Yamamoto et S. Ikeda, J. Am. Chem. Soc., 93 (1971) 3350.
239. Réf. 5, p. 147.
240. Réf. 17, p. 760.
241. L.M. Venanzi dans Coordination Chemistry (IUPAC), vol. 21, édité par J.P. Laurent, Pergamon Press, New York, 1981, p. 151.
242. M.D. Johnson, Acc. Chem. Res., 11 (1978) 57.
243. Voir par exemple:
a) W.N. Rogers et M.C. Baird, J. Organometal. Chem., 182 (1979) C65.
b) N. De Luca et A. Wojcicki, J. Organometal. Chem., 193 (1980) 359.
244. Réf. 17, p. 1018.
245. J.S. Valentine, Chem. Rev., 73 (1973) 235 et les références qui y sont citées.
246. J.J. Levison et S.D. Robinson, J. Chem. Soc. (A) (1971) 762.
247. Réf. 17, p. 357.
248. Réf. 17, p. 639
249. K. Nakamoto, dans Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 3e édition, John Wiley & Sons, New York, 1978, p. 220-26 et 244-47.
250. S.J. La Placa et J.A. Ibers, J. Am. Chem. Soc., 87 (1965) 2581.

251. B. Longato et S. Bresadola, *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 168.
252. L. Vaska, *Acc. Chem. Res.*, 9 (1976) 175.
253. M.G. Mason et J.A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 5153.
254. a) L. Dahlenburg et R. Nast, *J. Organometal. Chem.*, 110 (1976) 395.
b) M.S. Weininger, E.A.H. Griffith, C.T. Sears et E.L. Amma, *Inorg. Chim. Acta*, 60 (1982) 67.
255. W.H. Baddley et G.B. Tupper, *J. Organometal. Chem.*, 67 (1974) C16.
256. a) C.K. Brown, D. Georgiou et G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. (A)* (1971) 3120.
b) R. Nast et L.D. Dahlenburg, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 1456.
257. a) G. Henrici-Olive et S. Olive, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 13 (1974) 29.
b) F. Basolo, B.M. Hoffman et J.A. Ibers, *Acc. Chem. Res.*, 8 (1975) 384.
c) G. McLendon et S.E. Martell, *Coord. Chem. Rev.*, 19 (1976) 1.
d) J.P. Collman, *Acc. Chem. Res.*, 10 (1977) 265.
e) R.D. Jones, D.A. Summerville et F. Basolo, *Chem. Rev.*, 79 (1979) 139.
f) R.S. Drago, B.B. Corden, A. Zombeck, *Comments Inorg. Chem.*, 1 (1981) 53.
g) J.E. Lyons, dans Aspects of Homogeneous Catalysis, édité par R. Ugo, vol. 3, R. Reidel Publishing Company, Boston, 1977, chap. I.
258. R.A. Sheldon et J.K. Kochi, dans Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds, Academic Press, Toronto, 1981.
259. Réf. 258, p. 206 et les références qui y sont citées.
260. J.K. Hoyano et W.A.G. Graham, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 3723.
261. Réf. 258, chapitre 4, p. 71.
262. B.L. Booth, R.N. Haszeldine et G.R.H. Neuss, *J. Chem. Soc. (Chem. Comm.)* (1972) 1074.
263. C. Giannotti, A. Gaudenier et C. Fontaine, *Tetrahedron Lett.*, 37 (1970) 3209.

264. a) K. Grundy, K. Laing et W. Rober, J. Chem. Soc. (Chem. Comm.) (1970) 1500.
b) L. Johnson et J. Page, Can. J. Chem., 47 (1969) 4241.
c) Réf. 258, p. 244.
265. Réf. 258, chapitre 8, p. 215.
266. Réf. 258, p. 2
267. C.D. Garner et B. Hughes, dans Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry, vol. 17, édité par H.J. Emeléus et A.G. Sharpe, Academic Press, New York, 1975, p. 1.
268. C. White, A.J. Oliver et P.M. Maitlis, J. Chem. Soc. (Dalton Trans.) (1973) 1901.
269. J.J. Bonnet, A. Thorez, A. Maisonnat, J. Galy et R. Poilblanc, J. Am. Chem. Soc., 101 (1979) 5940.
270. Voir par exemple: L.P. Siewell, Inorg. Chem., 15 (1976) 2560, où la protonation directe peut aussi être envisagée.
271. G.K.N. Reddy et E.G. Leelamani, J. Inorg. Nucl. Chem., 36 (1974) 295.
272. L. Malatesta, M. Angoletta et G. Caglio, J. Organometal. Chem., 73 (1974) 265.
273. Réf. 21, p. 190-193.
274. M.A. Bennett et J.C. Jeffery, Inorg. Chem., 19 (1980) 3763.
275. G. Dolcetti, M. Nicolini, M. Giustiniani et V. Belluco, J. Chem. Soc. (A) (1969) 1387.
276. L. Vaska, Science, 152 (1966) 769.
277. P.B. Chock et J. Halpern, J. Am. Chem. Soc., 88 (1966) 3511.
278. D.N. Cash et R.O. Harris, Can. J. Chem., 49 (1971) 867.
279. Voir par exemple:
a) P.M. Henry, Acc. Chem. Res., 6 (1973) 16.
b) P.M. Maitlis, dans The Organic Chemistry of Palladium, Academic Press, New York, 1971, p. 108 et 109.

280. C.K. Brown et G. Wilkinson, *Tetrahedron Lett.* (1969) 1725.
281. D.J. Cardin, B. Cetinkaya et M.F. Lappert, *Chem. Rev.*, 72 (1972) 545.
282. P.W. Jolly et R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.*, 88 (1966) 5044.
283. a) J.A. Labinger, J.A. Osborn et N.J. Coville, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 3236.
b) Réf. 210, p. 409.
284. R. Ugo, A. Pasini, A. Fusi et S. Cenini, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 7364.
285. J.P. Collman et J.W. Kang, *J. Am. Chem. Soc.*, 89 (1967) 844.
286. J. Chatt, N.P. Johnson et B.L. Shaw, *J. Chem. Soc. (A)* (1967) 604.
287. E.N. Sloth et C.S. Garner, *J. Chem. Phys.*, 22 (1954) 2064.
288. I.A. Poulsen et C.S. Garner, *J. Am. Chem. Soc.*, 84 (1962) 2032.
289. Réf. 23, p. 35.
290. J.P. Collman et C.T. Sears, Jr., *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 27.
291. L. Vaska et L.S. Chen, *J. Chem. Soc. (Chem. Comm.)* (1971) 1080.
292. N. Ahmad, S.D. Robinson et M.F. Uttley, *J. Chem. Soc. (Dalton Trans.)* (1972) 843.
293. Réf. 21, p. 56.
294. a) C. Masters et B.L. Shaw, *J. Chem. Soc. (A)* (1971) 3679.
b) A.D. Buckingham et P.J. Stephens, *J. Chem. Soc.* (1964) 2447.
c) P.W. Atkins, J.C. Green et M.L.H. Green, *J. Chem. Soc. (A)* (1968) 2275.
d) R.M. Stevens, C.W. Kern et W.N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.*, 37 (1962) 279.

- 295. E.W. Ainscough, S.D. Robinson et J.J. Levison, J. Chem. Soc. (A) (1971) 3413.
- 296. Réf. 50, p. 223.
- 297. Réf. 21, p. 84.
- 298. L'examineur externe nous a fait remarquer que la nature du produit rapporté par Pennella a par la suite été mise en doute. Voir, D.J. Cole-Hamilton et G. Wilkinson, J. Chem. Soc. (Chem. Comm.) (1977) 59.