



# **Synthèse et caractérisation de nouveaux complexes carboxylates de zirconium(IV)**

**Mémoire**

**Maxime Daigle**

**Maîtrise en chimie**

Maître ès sciences (M. Sc.)

Québec, Canada

©Maxime Daigle, 2014



## Résumé

Largement étudiés en reconnaissance moléculaire, catalyse et relargage de médicaments, les cavitants sont des assemblages supramoléculaires synthétiques très prometteurs dans le domaine de la chimie hôte-invité. Ces macromolécules aux caractéristiques uniques peuvent bénéficier de l'auto-assemblage des métaux de transition avec des ligands rigides pour former ce que l'on appelle les métallo-cavitants.

Les métallo-cavitants de boronate de tantale, dotés de sites actifs acides de Lewis, ont prouvé leur pertinence dans ce domaine. Des études structurales et électroniques ont permis la synthèse de métallo-cavitants à cavité élargie et électrophile.

Dans le but d'élargir la visibilité de ce type de métallo-cavitant, on cherche à créer une cavité moins électropositive. Sachant que les ligands boronates et les atomes de tantale sont responsables de l'électropositivité de la cavité, ces fragments sont remplacés par les carboxylates et le zirconium. De nouveaux complexes organométalliques démontrant d'intéressantes propriétés supramoléculaires ont été synthétisés.



# Table des matières

<b>Résumé.....</b>	<b>III</b>
<b>Table des matières .....</b>	<b>V</b>
<b>Liste des tableaux.....</b>	<b>VII</b>
<b>Liste des figures.....</b>	<b>IX</b>
<b>Liste des abréviations .....</b>	<b>XIII</b>
<b>Remerciements .....</b>	<b>XVII</b>
<b>1 Chapitre 1 Introduction .....</b>	<b>1</b>
1.1 Les cavitants.....	1
1.1.1 Définition.....	1
1.1.2 Leurs rôles.....	2
1.2 Les métallocavitants.....	8
1.2.1 Leurs descriptions .....	8
1.2.2 Leurs applications.....	10
1.3 Les métallocavitants de boronate de tantale.....	12
1.4 Objectifs .....	16
<b>2 Chapitre 2 Section expérimentale .....</b>	<b>21</b>
2.1 Caractérisation.....	21
2.1.1 Spectrométrie de masse haute résolution.....	21
2.1.2 Résonance magnétique nucléaire.....	21
2.1.3 Diffraction des rayons X de monocristaux .....	22
2.2 Appareillage de synthèse organométallique.....	23
<b>3 Chapitre 3 Synthèse de complexes organométalliques.....</b>	<b>27</b>
3.1 Synthèse du ligand Cp*.....	27
3.1.1 Synthèse du 3,4,5-triméthyl-2,5-heptadièn-4-ol.....	27
3.1.2 Synthèse de 1,2,3,4,5-pentaméthylcyclopentadiène .....	27
3.1.3 Synthèse du 1,2,3,4,5-pentaméthylcyclopentadiényle de lithium .....	28

3.1.4	Synthèse du complexe $\text{Cp}^*_2\text{ZrCl}_2$ .....	29
3.1.5	Synthèse du complexe $\text{Cp}^*\text{ZrCl}_3$ .....	29
3.2	Synthèse de nouveaux complexes organométalliques.....	30
3.2.1	Synthèse de $\text{Cp}_2^*\text{ZrCl-Ph}$ (1).....	30
3.2.2	Synthèse de $\text{Cp}^*_2\text{Zr}_2\text{Cl}_2\text{Ph}_4$ (2) et de $\text{Cp}^*_2\text{Zr}_2\text{O}_2\text{-Ph}_4$ (3) .....	30
3.2.3	Synthèse du composé $\text{Cp}^*_4\text{Zr}_4\text{O}_2\text{-Ph}_4$ (4) .....	31
3.2.4	Synthèse de $\text{Cp}^*_3\text{Zr}_3\text{Cl}_2\text{-(BrPh)}_3$ .....	32
<b>4</b>	<b>Chapitre 4 Analyses des composés organométalliques .....</b>	<b>35</b>
4.1	Description du complexe $\text{Cp}_2^*\text{ZrCl-Ph}$ (1) .....	35
4.2	Description du complexe $\text{Cp}^*_2\text{Zr}_2\text{-Ph}_4\text{Cl}_2$ (2) .....	39
4.3	Description du complexe $\text{Cp}^*_2\text{Zr}_2\text{O}_2\text{-Ph}_4$ (3).....	43
4.3.1	Interaction hôte-invités.....	46
4.3.2	Des preuves spectroscopiques de l'association en solution .....	57
4.4	Description du complexe $\text{Cp}^*_4\text{Zr}_4\text{O}_2\text{-Ph}_4$ (4).....	62
4.5	Description du complexe $\text{Cp}^*_3\text{Zr}_3\text{Cl}_2\text{-(BrPh)}_3$ (5).....	65
4.6	Description du composé $\text{Cp}^*_2\text{Zr}_2\text{Cl}_4(\mu^2\text{-OH})_2(\text{THF})_2$ (6) .....	69
<b>5</b>	<b>Chapitre 5 Conclusion et perspectives .....</b>	<b>75</b>
<b>6</b>	<b>Bibliographie.....</b>	<b>79</b>
<b>7</b>	<b>Annexe .....</b>	<b>85</b>
7.1	Section expérimentale.....	85
7.2	Données cristallographiques.....	89

## Liste des tableaux

Tableau 1 Hauteur et aire des métallocavités de tantale.....	15
Tableau 2 Classification des liaisons hydrogènes selon Jeffrey. <sup>43</sup> .....	50
Tableau 3 Données cristallographiques des complexes obtenus .....	89
Tableau 4 Données cristallographiques des complexes obtenus (suite) .....	90
Tableau 5 Données cristallographiques des complexes obtenus .....	91
Tableau 6 Données cristallographiques du composé <b>Cp<sub>2</sub>*ZrCl-Ph</b> .....	92
Tableau 7 Données cristallographiques du composé <b>Cp<sub>2</sub>*Zr<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Ph<sub>4</sub></b> .....	92
Tableau 8 Données cristallographiques du composé <b>Cp<sub>2</sub>*Zr<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Ph<sub>4</sub> (100K)</b> .....	92
Tableau 9 Données cristallographiques du composé <b>Cp<sub>2</sub>*Zr<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Ph<sub>4</sub> (194K)</b> .....	93
Tableau 10 Données cristallographiques du composé <b>Cp<sub>2</sub>*Zr<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Ph<sub>4</sub> (296K)</b> .....	93
Tableau 11 Données cristallographiques du composé <b>Cp<sub>3</sub>*Zr<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>-(BrPh)<sub>3</sub></b> .....	94
Tableau 12 Données cristallographiques du composé <b>Cp<sub>2</sub>*Zr<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>THF<sub>2</sub></b> .....	94
Tableau 13 Données cristallographiques du composé <b>Cp<sub>4</sub>*Zr<sub>4</sub>O<sub>2</sub>-Ph<sub>4</sub></b> .....	95





## Liste des figures

Figure 1 Schématisation d'un cavitant. ....	1
Figure 2 Représentation d'un a) calix[8]arène et d'un c) calix[6]arène .....	3
Figure 3 Production de suie de fullerènes par combustion .....	3
Figure 4 Molécules invitées stabilisées par un hémicarcérand.....	4
Figure 5 Agrafe moléculaire de résorci[n]arène .....	5
Figure 6 Catalyse acide asymétrique via l'utilisation d'un cavitant. ....	6
Figure 7 Détection moléculaire par l'utilisation de cavitants. ....	7
Figure 8 Autres cavitants a) cyclodextrines b) cucurbit[n]uriles.....	7
Figure 9 Cavitant fonctionnalisé.....	8
Figure 10 Métallo-cavitants macrocycliques .....	9
Figure 11 Types de métallo-cavitants .....	9
Figure 12 Métallo-cavitant de rhodium-carboxylate.....	11
Figure 13 Complexation de molécules invitées dans un métallo-cage .....	12
Figure 14 Métallo-cavitants de Cp*-Ta-Ph.....	13
Figure 15 Complexes de tantales synthétisés .....	14
Figure 16 Métallo-cavitants de tantale à cavité élargie synthétisés. ....	14
Figure 17 a) Paramètre de hauteur des cavités et b) surface des cavités. ....	15
Figure 18 Propriétés des ligands boronate et carboxylate. ....	17
Figure 19 Nature des liaisons des ligands.....	18
Figure 20 Métallo-cavitant de zirconium existant Cp <sub>3</sub> -ZrCl <sub>3</sub> -(PhCl) <sub>3</sub> .....	19
Figure 21 Cristal immobilisé sur un goniomètre .....	22
Figure 22 Diffractomètre à rayons-X et son goniomètre .....	23
Figure 23 Boîte à gants .....	24
Figure 24 Ligne de Schlenk. ....	25
Figure 25 Illustration ORTEP du complexe Cp <sub>2</sub> *ZrCl-Ph (1) .....	36
Figure 26 a) Maille cristalline du composé Cp <sub>2</sub> *ZrCl-Ph (1) et b) Cp <sub>2</sub> ZrCl-Ph (2).....	39
Figure 27 Structure du composé Cp*ZrCl <sub>3</sub> .....	39

Figure 28 Composé $\text{Cp}^*_3\text{Zr}_3\text{Cl}_7\text{O}$ .....	40
Figure 29 Illustration ORTEP du complexe $\text{Cp}^*_2\text{Zr}_2\text{-Ph}_4\text{Cl}_2$ ( <b>2</b> ).....	41
Figure 30 Vecteurs de polarité dans le complexe $\text{Cp}^*_2\text{Zr}_2\text{-Ph}_4\text{Cl}_2$ ( <b>2</b> ) .....	42
Figure 31 Plans des ligands du complexe $\text{Cp}^*_2\text{Zr}_2\text{-Ph}_4\text{Cl}_2$ ( <b>2</b> ) .....	42
Figure 32 Maille cristalline du composé $\text{Cp}^*_2\text{Zr}_2\text{-Ph}_4\text{Cl}_2$ ( <b>2</b> ).....	43
Figure 33 Illustration ORTEP du complexe $\text{Cp}^*_2\text{Zr}_2\text{O}_2\text{-Ph}_4$ ( <b>3</b> ).....	44
Figure 34 Plans de symétrie du composé <b>3</b> .....	45
Figure 35 Plan de symétrie du composé $\text{Cp}^*_2\text{Zr}_2\text{O}_2\text{-Ph}_4$ ( <b>3</b> ). .....	46
Figure 36 Contacts de Van der Waals dans le composé $\text{Cp}^*_2\text{Zr}_2\text{O}_2\text{-Ph}_4$ ( <b>4</b> ).....	48
Figure 37 Interaction hydrogène dans le composé $\text{Cp}^*_2\text{Zr}_2\text{O}_2\text{-Ph}_4$ ( <b>3</b> ).....	49
Figure 38 Distances inter-atomes dans le couple d'association du composé <b>3</b> .....	51
Figure 39 Formes limites de résonance du ligand carboxylate. ....	52
Figure 40 Angle des interactions $\text{CH-}\pi$ <i>activées</i> du composé $\text{Cp}^*_2\text{Zr}_2\text{O}_2\text{-Ph}_4$ ( <b>3</b> ).....	53
Figure 41 Empilement cristallin du composé $\text{Cp}^*_2\text{Zr}_2\text{O}_2\text{-Ph}_4$ ( <b>3</b> ).....	54
Figure 42 Distances hôte-invité à a) 100K, b)196K et c) 296K.....	55
Figure 43 Complémentarité géométrique.....	57
Figure 44 Cônes anisotropiques .....	59
Figure 45 Spectre RMN- $^1\text{H}$ du composé $\text{Cp}^*_2\text{Zr}_2\text{O}_2\text{-Ph}_4$ ( <b>3</b> ).....	60
Figure 46 Illustration des angles C-O-C dans les molécules de THF et d' $\text{Et}_2\text{O}$ . ....	61
Figure 47 Spectre RMN- $^1\text{H}$ du composé $\text{Cp}^*_2\text{Zr}_2\text{O}_2\text{-Ph}_4$ ( <b>3</b> ).....	61
Figure 48 Molécule de THF dans le composé $\text{Cp}^*_2\text{Zr}_2\text{O}_2\text{-Ph}_4$ ( <b>3</b> ).....	62
Figure 49 Condensation des acides boroniques formant la boroxine.....	63
Figure 50 Illustration ORTEP du complexe $\text{Cp}^*_4\text{Zr}_4\text{O}_2\text{-Ph}_4$ ( <b>4</b> ). .....	64
Figure 51 Maille cristalline du composé $\text{Cp}^*_4\text{Zr}_4\text{O}_2\text{-Ph}_4$ ( <b>4</b> ).....	65
Figure 52 Illustration ORTEP du complexe $\text{Cp}^*_3\text{Zr}_3\text{Cl}_2\text{-(BrPh)}_3$ ( <b>5</b> ). .....	66
Figure 53 Spectre RMN- $^1\text{H}$ du composé $\text{Cp}^*_3\text{Zr}_3\text{Cl}_2\text{-(BrPh)}_3$ ( <b>5</b> ).....	67
Figure 54 Maille cristalline du composé $\text{Cp}^*_3\text{Zr}_3\text{Cl}_2\text{-(BrPh)}_3$ ( <b>5</b> ).....	68
Figure 55 Empilement des composés $\text{Cp}^*_3\text{Zr}_3\text{Cl}_2\text{-(BrPh)}_3$ ( <b>5</b> ) .....	69
Figure 56 Illustration ORTEP du complexe $\text{Cp}^*_2\text{Zr}_2\text{Cl}_4(\mu^2\text{-OH})_2(\text{THF})_2$ ( <b>6</b> ) .....	70
Figure 57 Représentation ORTEP du complexe <b>7</b> . .....	71
Figure 58 Plan de symétrie du composé $\text{Cp}^*_2\text{Zr}_2\text{Cl}_4(\mu^2\text{-OH})_2(\text{THF})_2$ ( <b>6</b> ). .....	72

Figure 59 Maille cristalline du compose **6**..... 73



## Liste des abréviations

Ar	Aryle
Cp	Cyclopentadiényle
Cp*	Pentaméthylcyclopentadiényle
DCM	Dichlorométhane
DRX	Diffraction des rayons X
$\delta$	Déplacement chimique (ppm)
d	Doublet
dd	Doublet de doublets
$\Delta G^\circ$	Énergie libre de Gibbs de formation
$\Delta H^\circ$	Enthalpie de formation
$\Delta S^\circ$	Entropie de formation
Et <sub>2</sub> O	Éther diéthylique
Éq.	Équivalent
HRMS	Spectroscopie de masse haute-résolution
ESI	Ionisation par électrospray
Me	Méthyle
m	Multiplet
ORTEP	Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot
Ph	Phényle
APPI	Photoionisation à pression atmosphérique
RMN	Résonance magnétique nucléaire
MS	Spectroscopie de masse
s	Singulet
THF	Tétrahydrofurane
VT	Température variable
T. p.	Température pièce
t	Triplet



*«En faisant scintiller notre lumière, nous offrons aux autres la possibilité d'en faire autant.»*

**Nelson Mandela**  
1918-2013





## Remerciements

Comme ce projet de maîtrise avait initialement des objectifs bien différents que ceux décrits dans ce document, j'aimerais remercier particulièrement mon directeur de maîtrise, le professeur Frédéric-Georges Fontaine, et mon codirecteur, le professeur Jean-François Morin, pour leurs conseils, leur détermination et leur grande patience quant à l'évolution de ces travaux. Les professeurs Fontaine et Morin m'ont offert l'opportunité de travailler dans leurs laboratoires respectifs me faisant ainsi profiter de deux domaines d'expertises différents. Par ailleurs, les discussions étoffées sur une panoplie de sujets auront eu un grand impact tant sur le point de vue personnel que professionnel. Je leur en serai éternellement reconnaissant.

J'aimerais remercier tous les membres du groupe Fontaine de m'avoir accompagné à travers l'apprentissage des techniques de synthèse et de caractérisation de composés organométalliques. Christian N. Garon, Marc-André Courtemanche et Marc-André Légaré ont tous contribué grandement à ce projet par leur support et les bons moments vécus. Pour leur part, les membres du groupe Morin ont toujours été présents et à l'écoute des problématiques liées à mon projet et y ont, eux aussi, contribué énormément. L'esprit d'équipe qui vit dans ce groupe de recherche a su égayer nos discussions scientifiques tout en favorisant la productivité et l'amitié. À eux aussi, un grand merci.

J'aimerais aussi remercier ma famille, mon père Laurent et ma mère Nicole, d'avoir toujours insisté sur l'importance de la continuation des études, de leur intérêt pour mes projets et de leur positivisme implacable. Je remercie mon frère Guillaume pour son intérêt envers mes projets et ses encouragements. Big-up Bro !

Je remercie aussi mes amis pour leur écoute et les bons moments passés ensemble. Finalement, je remercie aussi M. Simon Rondeau d'avoir contribué à ma formation en tant que chimiste au début de mon cheminement.



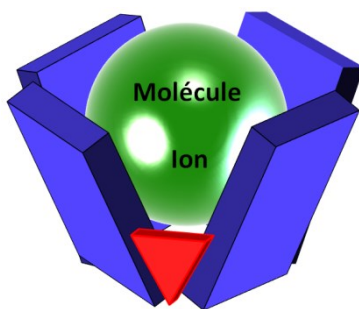
# Chapitre 1 Introduction

Ce chapitre est crucial à la mise en contexte et à la compréhension du lecteur en rapport à ce travail. Il sera séparé en trois sections principales incluant une mise en contexte des travaux, la description de la notion de cavitants ainsi que des métallocavitants.

## 1.1 Les cavitants

### 1.1.1 Définition

Au départ inspiré par les biomolécules, D. J. Cram<sup>1</sup> et ses collègues définissent le terme «cavitant» comme étant des structures organiques synthétiques dotées d'une cavité suffisamment grande pour accommoder la face convexe d'un substrat invité (molécule ou ion)(Figure 1).



**Figure 1. Schématisation d'un cavitant.**

Bien qu'il soit physiquement possible d'incorporer un objet de structure donnée dans un hôte de plus grande taille, l'association de molécules à l'échelle nanométrique est loin d'être régie par les lois de la gravitation. À cette échelle, ce phénomène d'association est plus vraisemblablement contrôlé par les interactions intermoléculaires non covalentes.

L'étude de ces interactions a premièrement été décrite par Jean-Marie Lehn comme étant la chimie supramoléculaire.<sup>2</sup>

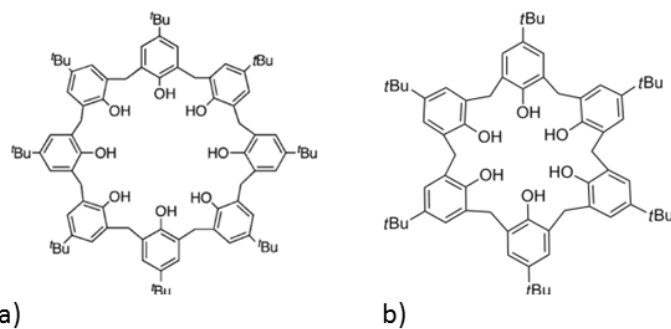
L'association d'une espèce dans un hôte est donc le résultat d'interactions favorables de plusieurs types. Elles peuvent donc être énumérées ainsi : les interactions électrostatiques entre espèces chargées, la coordination de ligands par les orbitales *d* des éléments de transition, les liaisons hydrogène, l'empilement d'orbitales  $\pi$  entre composés aromatiques, les interactions hydrophobes entre chaînes de carbone non polaires et les interactions de Van der Waals.

Les cavitants doivent donc être conçus de façon à favoriser ces différents types d'interactions pour qu'il y ait incorporation d'une molécule dans leur enceinte, telle que le font les biomolécules. Pour ce faire, l'espèce invitée doit être compatible en forme et en taille avec son hôte. On décrit donc ces molécules comme étant un synonyme de complémentarité. Par ailleurs, une molécule est d'autant plus fortement associée à son hôte que le nombre et les types d'interactions qui existent entre eux. On dit donc que ces complexes d'association interviennent dans un phénomène d'additivité des interactions.

Ces critères sont donc les lignes directrices majeures pour l'élaboration de nouvelles technologies.

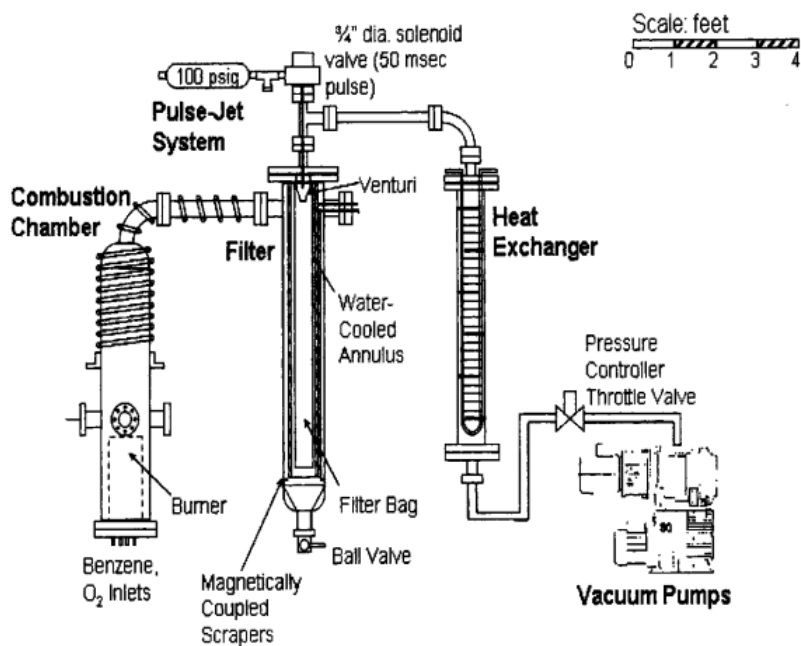
### *1.1.2 Leurs rôles*

Depuis leur introduction dans le domaine de la chimie supramoléculaire, les cavitants se sont illustrés par leur diversité et leurs fonctionnalités dans de nombreux articles scientifiques d'intérêt. La sélectivité avec laquelle ces cavitants peuvent interagir avec des molécules invitées a été démontrée par l'incorporation de dérivés de types fullerènes dans des molécules hôtes appelées calix[n]arènes (Figure 2).<sup>3</sup>



**Figure 2. Représentation d'un a) calix[8]arène et d'un c) calix[6]arène.**

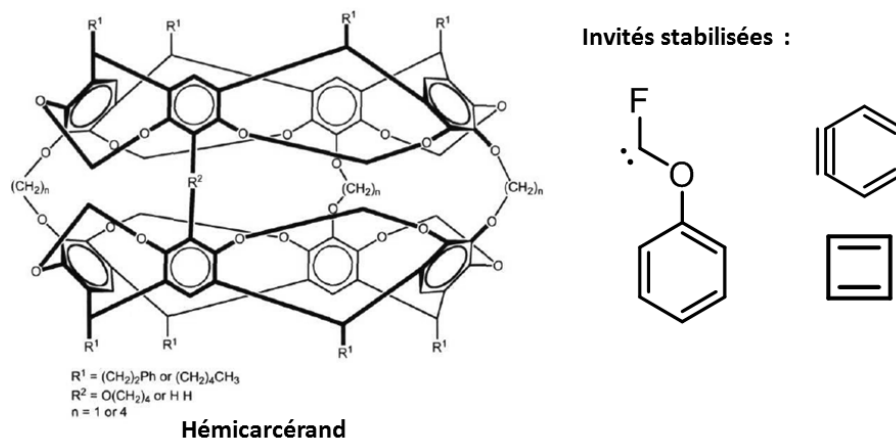
Ces allotropes de carbone sont composés exclusivement d'atomes de carbone hybridé  $sp^2$  et ont la forme d'un ballon de soccer. Produit lors de la combustion de produits chimiques tels que le toluène et le benzène (Figure 3), ces fullerènes peuvent adopter plusieurs tailles à l'échelle nanométrique (Ex. : Le  $C_{60}$  et le  $C_{70}$  ont respectivement 60 et 70 carbones).<sup>4</sup>



**Figure 3. Production de suie de fullerènes par combustion.**

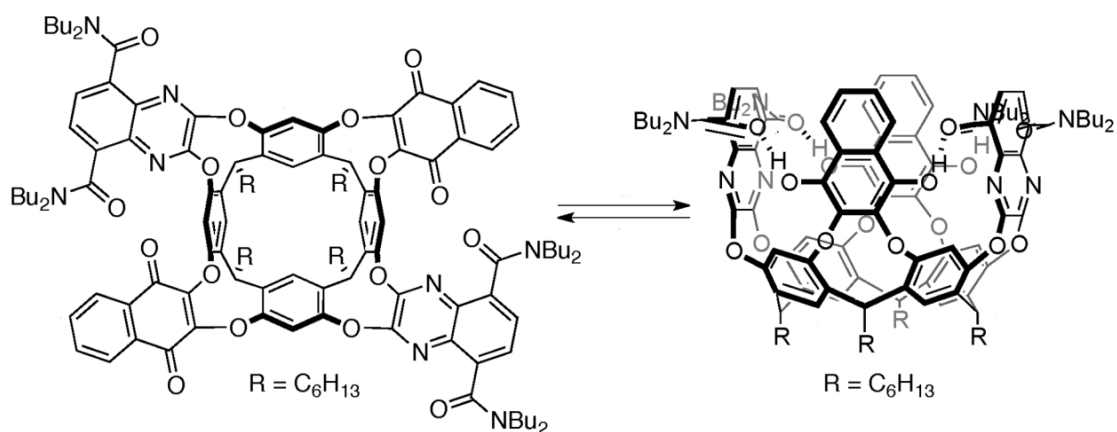
Tel que démontré par Raston et coll.,<sup>5</sup> il est possible de purifier sélectivement le dérivé du C<sub>60</sub> par le simple principe de complémentarité. Le calix[8]arène s'associe fortement avec le C<sub>60</sub> alors que le C<sub>70</sub>, doté d'un rayon plus faible par sa forme ovoïde, ne s'insère pas. Il est aussi possible d'extraire sélectivement le C<sub>70</sub> de ce même mélange par l'utilisation du calix[6]arène, dont le rayon est légèrement plus faible, mais juste assez pour accommoder sélectivement sa structure plutôt que celle du C<sub>60</sub>. On arrive donc à discriminer différentes espèces de fullerène ce qui ne serait pas possible autrement.

Bien que les cavitants soient utiles pour la purification de composés organiques, les chercheurs ont aussi exploité leur potentiel de séquestration de molécules hautement réactives et instables. On dit de ces molécules qu'elles sont instables ou très réactives, car elles peuvent réagir très rapidement en présence d'autres molécules, par exemple avec le solvant d'une solution. Certains scientifiques ont donc démontré que les hémicarcérands étaient d'excellents candidats pour la séquestration du cyclobutadiène,<sup>6</sup> le benzyne<sup>7</sup> et le fluorophénoxy-carbène (Figure 4.).<sup>8</sup> Ces espèces sont donc isolées individuellement dans les cavitants et préviennent ces molécules de réagir avec le milieu environnant. Cette technique a donc permis la caractérisation complète de ces composés alors impossibles à analyser.



*Figure 4. Molécules invitées stabilisées par un hémicarcérand.*

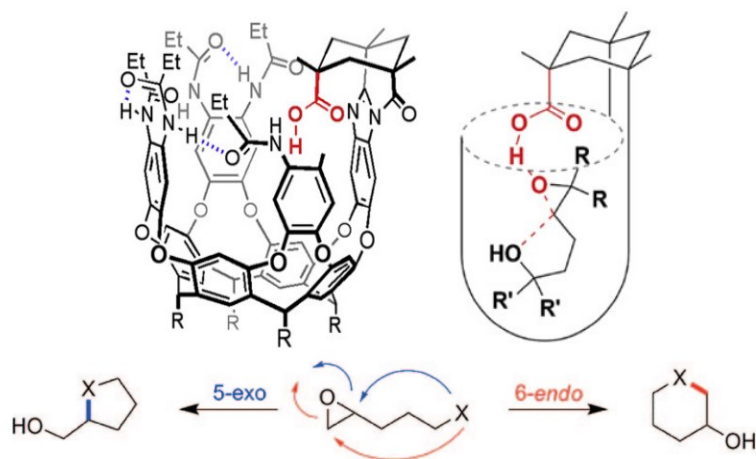
Non seulement est-il possible d'isoler des espèces réactives d'un environnement, mais grâce au cavitant, il est possible de contrôler l'association des molécules invitées dépendamment du milieu en présence. En effet, les résorci[n]arènes<sup>7-8</sup> ont bien démontré leur utilité dans le domaine de l'ingénierie moléculaire. Les parois supérieures fonctionnalisables du résorci[n]arène ont permis à Diederich et ses collègues de développer le concept de l'agrafe moléculaire dont l'ouverture et la fermeture sont contrôlées par oxydoréduction (Figure 5).<sup>9</sup> Ils ont disposé des dérivés quinoïdes et *N,N*-di(*n*-butyl)carboxamide sur les parois du résorci[n]arène de façon à ce qu'ils puissent interagir ensemble par liaisons hydrogène *via* l'hydroquinone formée en milieu réducteur, et ainsi, permettre la fermeture de la cavité. Associé à différentes molécules invitées en milieu réducteur, le cavitant peut les libérer en milieu oxydant une fois la forme quinoïde rétablie, qui provoque l'ouverture du cavitant.



**Figure 5. Agrafe moléculaire de résorci[n]arène en a) forme ouverte (oxydée) et en b) forme fermée (réduite).**

D'autres chercheurs se sont plutôt intéressés à leur potentiel catalytique.<sup>10</sup> Ayant les mêmes caractéristiques que les enzymes, c'est-à-dire de faciliter le rapprochement entre deux espèces et ainsi favoriser leurs interactions, on peut incorporer un élément réactif dans la structure d'un cavitant. Rebek et ses collègues ont bien démontré ce concept par la

fermeture intramoléculaire d'époxy-alcools en éthers cycliques par catalyse acide de façon hautement sélective à l'aide de résorci[n]arènes fonctionnalisés. En effet, tel que démontré à la Figure 6, l'acide carboxylique disposé à l'extrémité du cavitant initie la cyclisation de différents substrats par l'activation de la fonction époxyde à l'aide d'une liaison hydrogène avec l'acide carboxylique (activation de l'époxyde). Des sélectivités exceptionnelles et des temps de réaction relativement courts sont obtenus grâce à l'exposition du substrat à une concentration locale d'acide de Brønsted très élevée. Par ailleurs, des interactions CH- $\pi$  entre la surface  $\pi$ -concave de l'hôte et la chaîne alkyle des substrats induisent le repliement de ceux-ci. Ce repliement les force à adopter une conformation qui s'apparente à la structure de l'état de transition d'une réaction de cyclisation et favorise donc une fermeture 5-*exo-tet* plutôt que 6-*exo-tet*, pour un substrat donné.

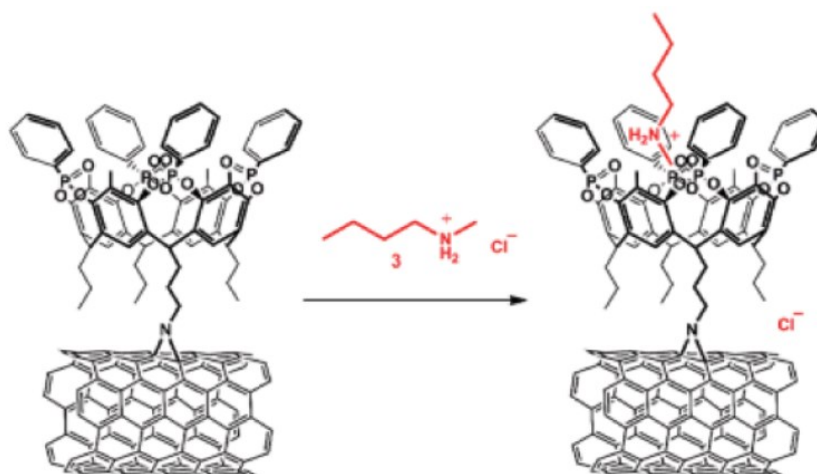


**Figure 6. Catalyse acide asymétrique via l'utilisation d'un cavitant.**

Comme les cavitants ont la particularité d'associer sélectivement des substrats, certains ont pensé se servir de cette caractéristique comme un atout. On s'est alors intéressé à les mettre en œuvre dans des dispositifs de détection<sup>11</sup> pour trouver des applications en analyse environnementale, en sécurité nationale et en lutte antiterroriste. T. M. Swager et ses collègues ont exploité la propension qu'ont les cavitants de résorciarènes-tétraphosphonates à s'associer aux sels d'ammonium (Figure 7.). Ces sels sont parfois

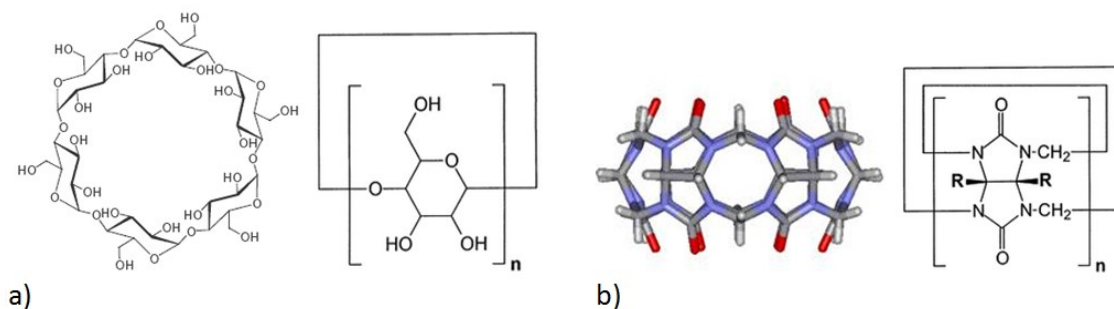


utilisés comme détergents et engrais, mais aussi à mauvais escient comme explosifs. Un dispositif de reconnaissance moléculaire a donc été développé et se base sur le principe de la fonctionnalisation de nanotubes de carbone par des cavitants-tétraphosphonate. On rapporte des capacités de détection de substrats jusqu'à des concentrations de 0,02 mM.



**Figure 7. Détection moléculaire par l'utilisation de cavitants.**

D'autres types de cavitants organiques (Figure 8.) ont été développés dans le but de diversifier leurs propriétés. Les cyclodextrines sont des polysaccharides cycliques formés d'unités glucopyranose. Elles ont trouvé des applications dans les domaines pharmaceutique,<sup>12</sup> environnemental<sup>13</sup> et agroalimentaire.<sup>14</sup> Au même titre que ces derniers, les cucurbit[n]uriles ont trouvé des applications semblables.<sup>15</sup>

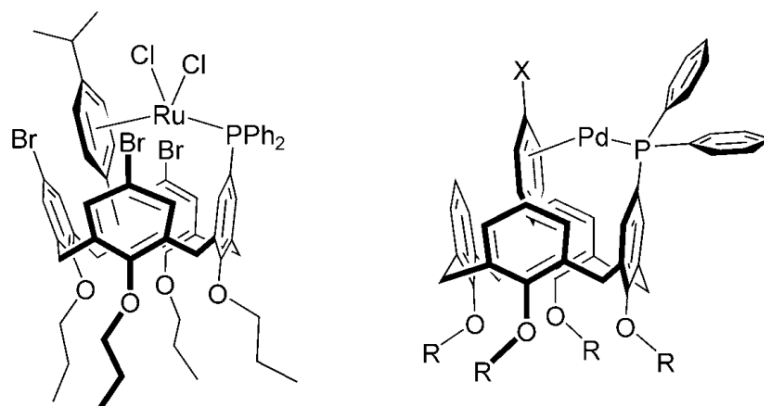


**Figure 8. Autres cavitants a) cyclodextrines b) cucurbit[n]uriles.**

## 1.2 Les métallo-cavités

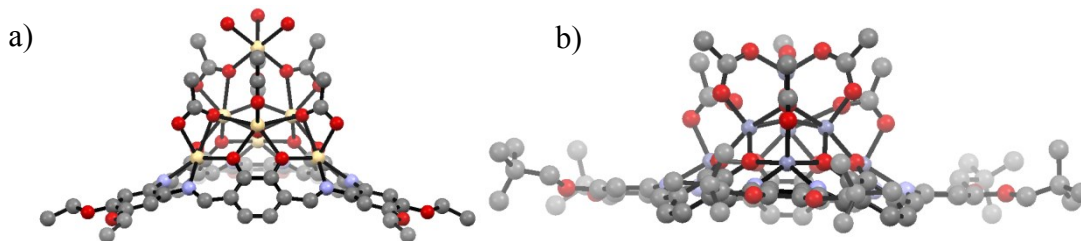
### 1.2.1 Leurs descriptions

Les cavités peuvent être fonctionnalisées par des substrats organiques pour diversifier leur forme, leur taille ainsi que leur solubilité. Par le fait même, on peut imaginer l'incorporation de groupements organométalliques afin de diversifier leurs fonctions. En joignant les propriétés des métaux de transition aux cavités, une nouvelle catégorie est créée. Cette idée a finalement mené à des travaux où l'appellation de métallo-cavités (Figure 9.) a été utilisée pour décrire des macromolécules portant des métaux de transition dans leur structure.



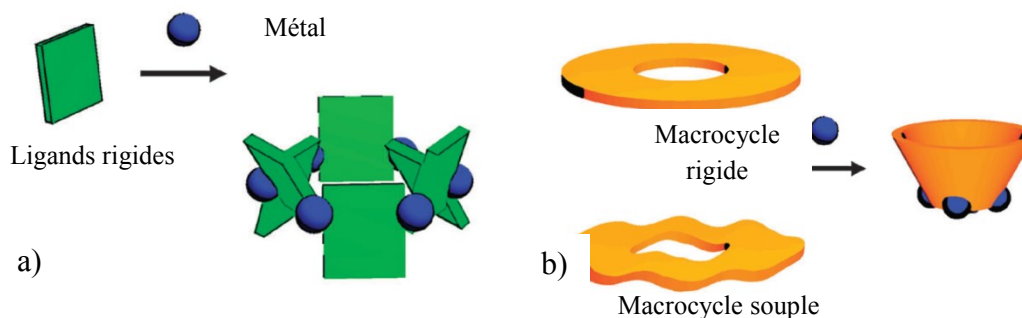
**Figure 9. Cavité fonctionnalisée d'un groupement organométallique pour des applications en catalyse homogène.<sup>16</sup>**

MacLachlan et ses collègues sont les pionniers dans ce domaine relativement à leurs travaux sur les agrégats de cadmium<sup>17</sup> et de zinc (Figure 10.).<sup>18</sup> Ils développent davantage le concept des métallo-cavités en discutant de leurs caractéristiques dans une revue de littérature parue quelque années plus tard.<sup>19</sup>



**Figure 10. Métallo-cavitants macrocycliques de a) cadmium(acétate) et de b) zinc(acétate). Tous les atomes d'hydrogène ont été supprimés pour une question de clarté. Gris : carbone; jaune : cadmium; rouge : oxygène; mauve : zinc.**

On décrit un métallo-cavitant comme un complexe multimétallique où la coordination de métaux est nécessaire à la formation d'une cavité. On sépare généralement les cavitants en deux catégories : l'auto-assemblage de ligands rigides ou encore la coordination des macrocycles à des métaux de transition (Figure 11. ).



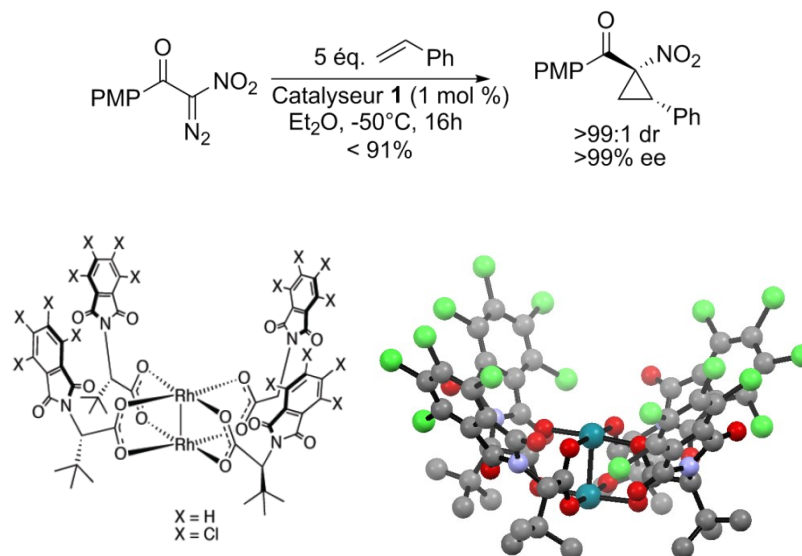
**Figure 11. Métallo-cavitants formés par a) de ligands rigides b) coordination d'un macrocycle.**

Les métallo-cavitants bénéficient de plusieurs avantages par rapport à leurs homologues organiques. En rapport à leur diversité, il existe une grande variété de ligands organiques commerciaux. De plus, une grande variété de métaux de transition à nombre de coordination variable est aussi disponible. Conséquemment, de multiples géométries sont accessibles : linéaire, tétraédrique, octaédrique, plan carré, pyramide à base carrée, etc.<sup>20</sup>

Dépendamment de la nature de ces métaux, la force des liaisons métal-ligand est variable. Cette caractéristique permet de moduler les paramètres d'association d'une molécule invitée. Par ailleurs, la formation de métallo-cavités comprend généralement peu d'étapes de synthèse contrairement aux cavités. L'auto-assemblage des métaux et des ligands favorise de hauts rendements réactionnels. Finalement, les propriétés de luminescence des métaux de transition peuvent être un atout en ce qui concerne leur analyse et/ou dans le développement d'applications. Effectivement, on peut facilement profiter des propriétés d'absorption et de fluorescence dans le but d'en faire des dispositifs de détection. Pour toutes ces raisons, sans parler de leurs propriétés catalytiques, l'intérêt d'employer les métaux de transition dans la formulation de métallo-cavités est indiscutable.

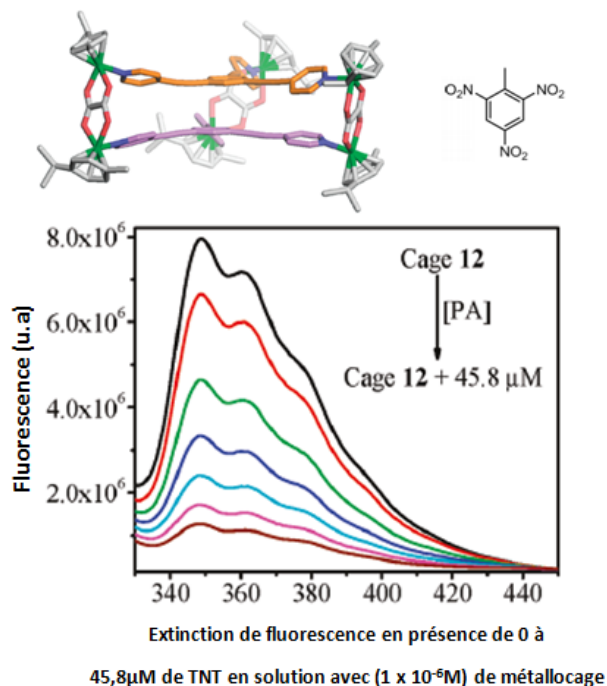
### *1.2.2 Leurs applications*

A.B. Charette a mis de l'avant les propriétés catalytiques de ces métaux dans la préparation d'un métallo-cavité de rhodium pour la synthèse énantiosélective d'acide- $\alpha$ -aminés-cis-cyclopropane à partir de dérivés de  $\alpha$ -nitro-di-azaacétophénone et de styrènes (Figure 12.).<sup>21</sup> Ils mettent de l'avant l'hypothèse que le groupement tetrachlorophthaloyl du métallo-cavité crée une cavité chirale ellipsoïdale induite par la symétrie du catalyseur qui permettrait des interactions via l'empilement d'orbitales  $\pi$  avec l'intermédiaire arylcétone. Ceci permettrait à une seule face prochirale du carbène d'entrer en réaction. Cette méthode donne donc accès à des énantiomères d'importance dans le développement de molécules d'intérêt pharmaceutique.



**Figure 12. Métallo-cavité de rhodium-carboxylate.**

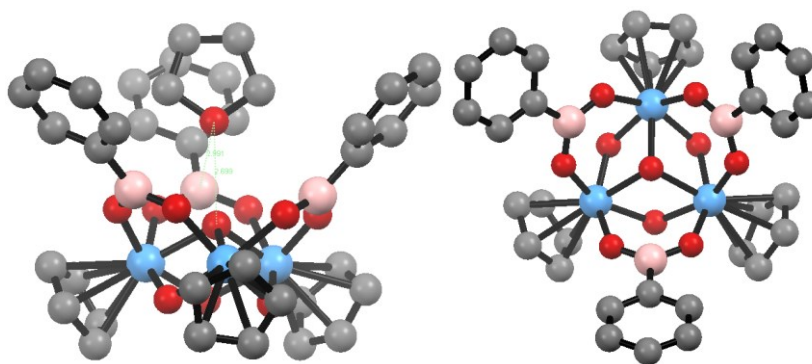
Toujours dans l'idée de démontrer leur potentiel, il s'avère que les métallo-cavités peuvent avoir des applications tout aussi concrètes que les cavités organiques classiques. Effectivement, les propriétés de luminescence exacerbées des composés organométalliques peuvent être mises à profit dans le but d'en faire des dispositifs de détection. Les métallo-cages de ruthénium développées par Peter J. Stang<sup>22</sup> sont des cages trigonales de type  $M_3L_2$  (Figure 13) dont l'auto-assemblage est possible grâce à l'environnement octaédrique des centres métalliques. Ils ont démontré que le transfert électronique des métallo-cages vers des composés nitroaromatiques électroniquement déficients lors de leur encapsulation cause l'extinction de la fluorescence des cages à des concentrations aussi faibles que  $20\mu\text{M}$ . On pourrait donc imaginer ces cages «hôtes» comme détecteurs sélectifs aux composés nitroaromatiques.



**Figure 13. Complexation de molécules invitées dans un métallocoque**

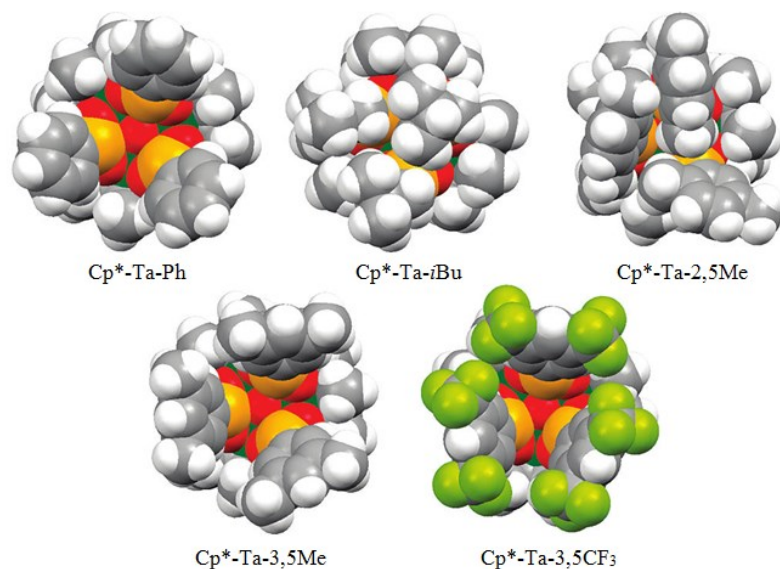
### 1.3 Les métallocoquants de boronate de tantale

Des recherches beaucoup plus fondamentales ont cette fois mené F.-G. Fontaine et ses collègues à la découverte inattendue d'un nouveau type de métallocoquant. L'exploration de la réactivité des métaux du groupe V, incluant le tantale, a démontré qu'il était possible d'utiliser les acides boroniques comme gabarit pour la formation de structures supramoléculaires en forme de cône (Figure 14).<sup>23</sup> Ces nouveaux métallocoquants démontrent aussi d'intéressantes propriétés hôte-invité. Des molécules de solvants, telles que l'acétone ou le tétrahydrofurane, interagissent avec la cavité électrophile (interaction électrostatique de type acide/base de Lewis) et par liaison hydrogène avec le ligand  $\mu^3$ -hydroxo apical dans la cavité. Ce type d'interaction pourrait être utile en catalyse acide ou encore en dispositifs de détection.



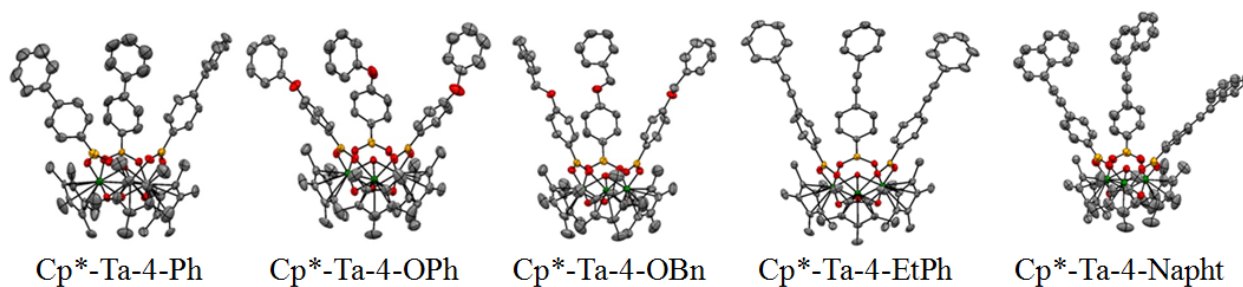
*Figure 14. Métallocavitants de Cp\*-Ta-Ph. Les méthyles des ligands Cp\* ont été omis par souci de clarté. Tous les atomes d'hydrogène ont été supprimés pour une question de clarté. Jaune : bore; Gris : carbone; bleu: tantale; rouge : oxygène; rose : bore.*

Dans une seconde étude,<sup>24</sup> cette fois axée sur les propriétés supramoléculaires d'une certaine variété de nouveau métallocavitants et étudiée par FT-IR, TGA et analysé par des calculs DFT (Figure 15), les auteurs concluent que les constantes d'association des molécules invitées reposent sur plusieurs interactions, notamment, les interactions électrostatiques et les interactions hydrogène. De plus, certaines cavités plus grandes permettent davantage de sélectivité au niveau des molécules invitées. Les constantes d'association décrites dans ces travaux sont du même ordre que celles trouvées pour des cavitants organiques connus, mais ils insistent sur le fait que leur plein potentiel n'a pas été atteint. En fait, aucun groupement fonctionnel n'a été introduit spécifiquement pour favoriser des interactions intermoléculaires. On rappelle finalement que la largeur des cavités formées est généralement faible.



**Figure 15. Complexes de tantaies synthétisés.**

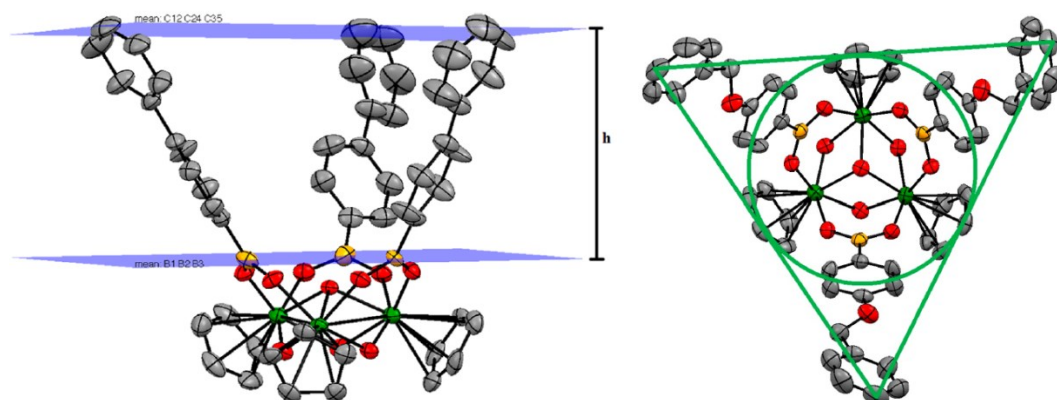
En ce sens, Fontaine, F.-G. *et al.* ont rapporté leurs travaux en rapport à l'élargissement de la cavité par l'introduction de ligands boronates plus longs. Ils proposent donc ainsi une série de métallocavitants dont leurs diamètres sont élargis (Figure 16. ).<sup>25</sup>



**Figure 16. Métallocavitants de tantale à cavité élargie.**

Ils ont considéré une variété de ligands relativement rigides afin de maintenir la partie supérieure de la cavité ouverte en vue d'étudier leurs propriétés géométriques (Figure 17. ) ainsi que leurs propriétés d'association.





**Figure 17. a) Paramètre de hauteur des cavités et b) surface des cavités. Les méthyles des ligands Cp\* ont été omis par souci de clarté. Tous les atomes d'hydrogène ont été supprimés pour une question de clarté. Jaune : bore; Gris : carbone; vert: tantale; rouge : oxygène.**

Le Tableau 1 témoigne des propriétés géométriques telles que l'aire et la surface des métallocavitants. Comparativement aux paramètres des métallocavitants déjà synthétisés, les valeurs obtenues pour ces nouveaux complexes sont significativement supérieures et atteignent des valeurs de  $9,359\text{\AA}$  et  $175\text{\AA}^2$  pour le composé Ta<sub>3</sub>-Napht par exemple.

**Tableau 1. Hauteur et aire des métallocavitants de tantale.**

<b>Cavitant</b>	<b>Hauteur de la cavité (Å)</b>	<b>Aire de la cavité (Å<sup>2</sup>)</b>
Ta <sub>3</sub> -Ph THF	3,185	26
Ta <sub>3</sub> -Ph Acétone	3,674	20
Ta <sub>3</sub> -3,5Me	3,676	20
Ta <sub>3</sub> -3,5CF <sub>3</sub>	3,897	17
Ta <sub>3</sub> -4Ph	6,982	46
Ta <sub>3</sub> -4OPh	7,215	47
Ta <sub>3</sub> -4OBn	8,919	55
Ta <sub>3</sub> -4PhEt	9,378	82
Ta <sub>3</sub> -Napht	9,359	175

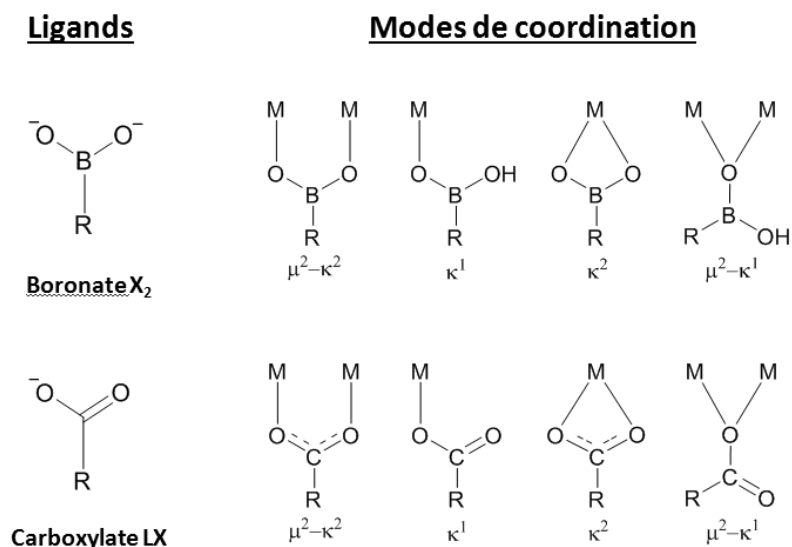
Relativement à ces résultats, il est possible d'établir une relation avec les propriétés d'association des molécules invitées. Puisque l'association en solution d'une molécule dans un hôte se définit comme un équilibre dynamique entre l'état complexé et libre, l'analyse de ces complexes par RMN-VT peut fournir des informations sur la thermodynamique et la cinétique de leurs interactions ( $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ ).<sup>26</sup> À l'aide de ces analyses, on peut employer les équations de Van't Hoff et Eyring<sup>27</sup> pour calculer respectivement les facteurs thermodynamiques et cinétiques d'association. Pour les différents composés synthétisés dans cette étude, on conclut que l'énergie d'association des molécules invitées est significativement plus basse pour des cavités élargies. Effectivement, les valeurs de  $\Delta H^\circ$  sont d'environ 8-12 kJ·mol<sup>-1</sup>, c'est-à-dire, environ 42 kJ·mol<sup>-1</sup> plus faibles que pour les plus petites cavités.

## 1.4 Objectifs

Pour des applications en électronique moléculaire, comme matériau principal des transistors à effet de champ et des piles solaires, les fullerènes (C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub>...) doivent être solubles et facilement manipulés (mise en solution, etc.). Or, ils ne sont que très faiblement solubles dans les solvants usuels et sont donc difficiles à mettre en application. Apporter des modifications structurales aux fullerènes pour améliorer leurs propriétés de solubilité aurait comme conséquence de réduire leurs propriétés de réduction et d'oxydation exceptionnelle. Heureusement, la chimie supramoléculaire permettrait, une fois les fullerènes encapsulés dans un hôte, de solubiliser des molécules sans altérer leurs propriétés électroniques. Il s'avère que les composés fullerènes ont en leur structure une lacune électronique qui les rend électrophiles. En conséquence, il est difficile d'envisager l'encapsulation de cette molécule par les métallocavitants de tantale (à cavité électropositive) précédemment étudiés.

1. Dans le but d'élargir le potentiel d'applicabilité des métallocavitants aux molécules électroniquement neutres et pauvres, on s'intéresse à modifier la nature électronique du métallocavitant tout en conservant ses paramètres structuraux. Sachant que les ligands boronates sont à l'origine du caractère électrophile de la cavité, ils doivent

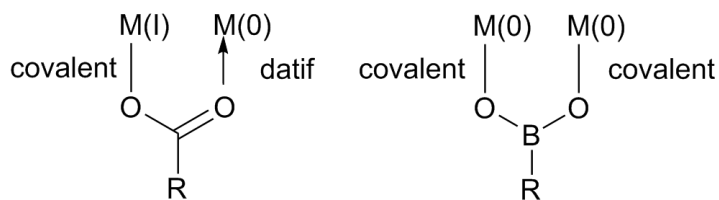
donc être remplacés par un ligand dont la structure est homologue et dont les modes de coordination sont similaires. Ces caractéristiques importantes permettront de conserver la structure tripodale souhaitée.



**Figure 18. Propriétés des ligands boronate et carboxylate.**

Tel que le démontre la Figure 18. , les ligands carboxylates sont d'excellents candidats puisqu'ils possèdent les mêmes modes de coordination que les ligands boronates, mais à quelques exceptions près. Le ligand boronate est dianionique, alors que le ligand carboxylate est monoanionique. Il a donc un potentiel d'oxydation deux fois plus faible que le boronate et forme une liaison ionique et dative avec les métaux plutôt que deux liaisons ioniques (Figure 19. ). Ceci implique que le métalloccavitant formé devrait être chargé. Or, pour des impératifs d'interactions intermoléculaires, la charge globale du complexe doit être neutre.

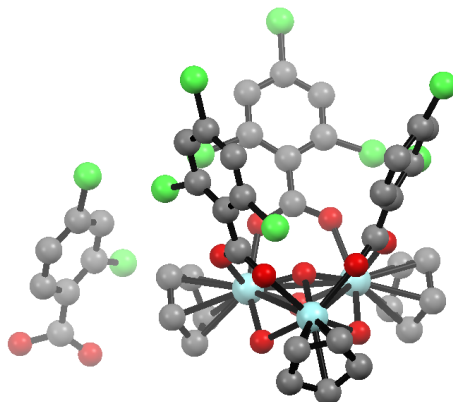
2. On doit plutôt opter pour un centre métallique à état d'oxydation  $M^{IV}$ , comme le zirconium, plutôt que  $M^V$  comme le tantale



**Figure 19. Nature des liaisons formées lors de la coordination d'un ligand a) carboxylate et b) boronate.**

Des métallocavitants de zirconium-carboxylate ont été premièrement synthétisés par W. Tikkanen et ses collègues<sup>28</sup> dans leurs études sur la mise en valeur de la chimie organométallique en milieu aqueux. Comme le montre la Figure 20. , ils obtiennent un complexe trimétallique de zirconium dont la charge globale est négative et portant des ligands carboxylates et cyclopentadiényles.

3. On s'intéresse à substituer les ligands Cp par des ligands Cp\* afin d'enrichir électroniquement le cœur trimétallique de zirconium. Non seulement connus pour enrichir les centres métalliques qui les portent par effet inductif donneur des groupements méthyles en périphérie, ils leur procurent aussi de meilleures propriétés de cristallinité, de stabilité thermique et préviennent la formation de produits polymériques.<sup>29</sup>



**Figure 20. Métallocavitant de zirconium existant  $Cp_3-Zr_3-(PhCl)_3$ .**

**Tous les atomes d'hydrogène ont été supprimés pour une question de clarté. Gris : carbone; vert : chlore; rouge : oxygène; bleu : zirconium.**

Le contenu de ce mémoire se divise en chapitres, lesquelles décrivent la méthodologie (Chapitre 2 : appareillages et synthèse des produits de départ), la synthèse de nouveaux complexes organométalliques (Chapitre 3), une discussion des conditions expérimentales et de la structure et des interactions intermoléculaires des nouveaux composés organométalliques obtenus (Chapitre 4), la conclusion et les perspectives de ces travaux (Chapitre 5). Ce document sera terminé par des annexes.



## Chapitre 2 Section expérimentale

Ce court chapitre fait état des techniques de caractérisation et des appareillages de synthèse organométallique utilisés dans ces travaux.

### 2.1 Caractérisation

#### *2.1.1 Spectrométrie de masse haute résolution*

Les spectres de masse haute résolution ont été enregistrés à l'aide d'un appareil Agilent 6210 MS-TOF équipé d'une source d'ionisation APPI ou ESI. Compte tenu de leur instabilité à l'air, les échantillons ont été injectés directement dans l'appareil à l'aide d'une seringue (Direct Injection). Cet outil de caractérisation permettra de confirmer la présence de l'ion moléculaire de la molécule synthétisée. Il peut permettre aussi de confirmer la charge du complexe synthétisé et d'identifier certains ligands difficilement différenciables par d'autres méthodes (hydroxy et oxo).

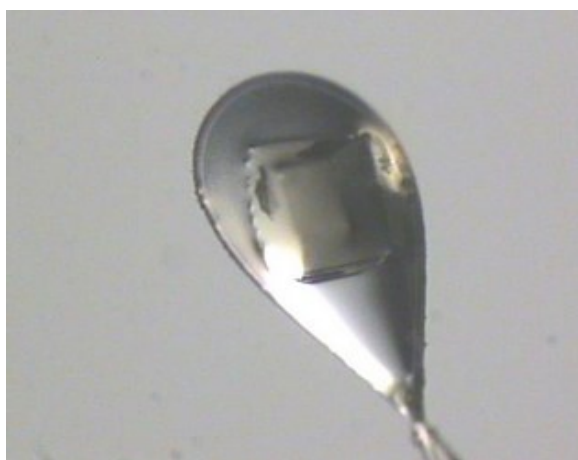
#### *2.1.2 Résonance magnétique nucléaire*

Les spectres de résonance magnétique nucléaire ont été enregistrés à l'aide d'un appareil Varian Inova AS400 (Varian, Palo Alto, USA) à une fréquence de 400 MHz ( $^1\text{H}$ ) et 100,576 MHz ( $^{13}\text{C}$ ). Le benzène- $d_6$  est le solvant utilisé dans la plupart des analyses. Le chloroforme- $d$  a aussi été utilisé pour certains composés. Les déplacements chimiques ( $\delta$ ) sont rapportés en ppm par rapport au déplacement chimique caractéristique du solvant deutéré. Les signaux sont rapportés comme m (multiplet), s (singulet), d (doublet), dd (doublet de doublet), t (triplet), q (quadruplet), br s (large singulet). Les constantes de couplage sont rapportées en hertz (Hz). Étant donné que la majorité des complexes synthétisés comportent des fonctions alkyles et aryles, les régions de déplacements chimiques respectifs de ces deux groupements sont d'intérêt.

### 2.1.3 Diffraction des rayons X de monocristaux

Compte tenu de l'auto-assemblage possible des ligands et des métaux en solution et des multiples géométries possibles, les travaux de synthèse organométalliques peuvent mener à des assemblages tridimensionnels difficilement analysables par des techniques spectroscopiques comme la résonance magnétique nucléaire.

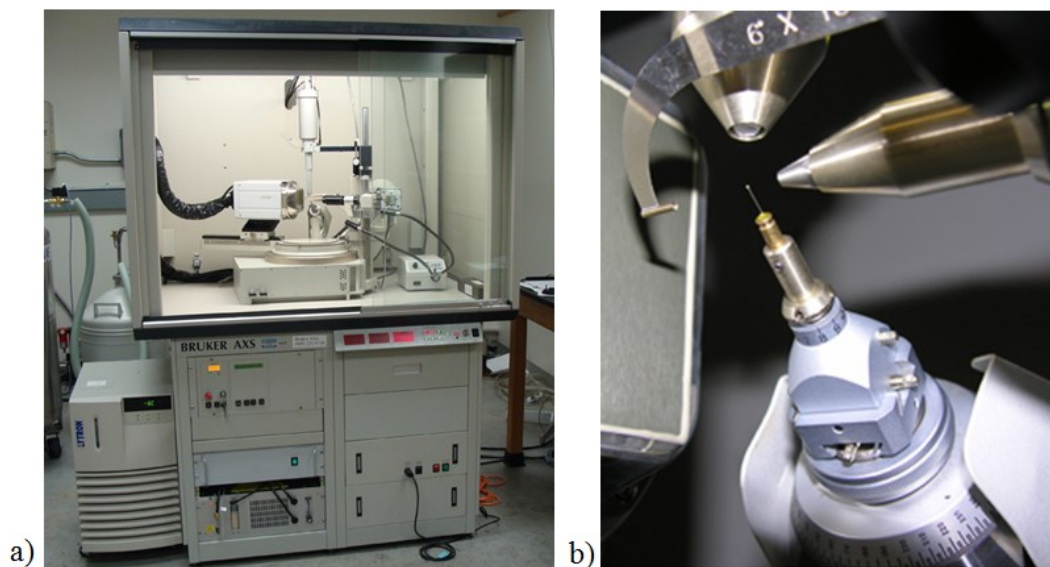
La diffraction des rayons X de monocristaux est la seule méthode qui permet de déterminer la structure des composés obtenus. Elle implique la préparation préalable de cristaux par différentes techniques<sup>30</sup>. Les cristaux sont ainsi installés sur le goniomètre et sur l'appareil à DRX via une matrice visqueuse insensible aux rayons X, la Paratone® (Figure 21).



**Figure 21. Cristal immobilisé sur un goniomètre.**

La collection des données pour chacun des composés obtenus est effectuée par un diffractomètre à rayons X Bruker SMART 1000 CCD (Figure 22) équipé du logiciel APEX II. Le cristallographe Wenhua Bi a fait l'acquisition et la résolution des structures cristallographiques.





*Figure 22. a) Diffractomètre à rayons X de cristaux Bruker 1000CCD et son b) goniomètre*

## 2.2 Appareillage de synthèse organométallique

La plupart des travaux de synthèse organométallique présentés dans ce document requièrent des conditions réactionnelles strictement dépourvues d'oxygène ou d'humidité. Ceci nécessite donc l'utilisation d'équipements appropriés.

La boîte à gants (Figure 23.) permet à l'expérimentateur de préparer et de conserver ses échantillons dans une atmosphère d'argon ou d'azote. Cet outil donne l'avantage de pouvoir préparer et manipuler les composés organométalliques. Elle est généralement composée d'un espace de travail, de plusieurs antichambres permettant l'introduction de matériel, d'un congélateur, d'un catalyseur permettant la purification de l'atmosphère et d'une pompe à vide.



***Figure 23. Boîte à gants.***

Pour sa part, la ligne de Schlenk (Figure 24.) permet de lancer des réactions comportant des composés organométalliques. Elle facilite tout type de manipulation du composé organométallique à l'extérieur de la boîte à gants et permet de manipuler ces réactions sous atmosphère inerte. Par exemple, il est possible d'effectuer l'évaporation des solvants, la purification des composés organométalliques par filtration, l'extraction ou la sublimation. Cette dernière est composée de valves à vide et à argon utilisées pour purger ou évaporer les solvants. Des trappes à solvants maintenus dans l'azote liquide permettent de conserver l'intégrité de la pompe à vide en condensant les vapeurs avant leur entrée dans la pompe.



*Figure 24. Ligne de Schlenk.*



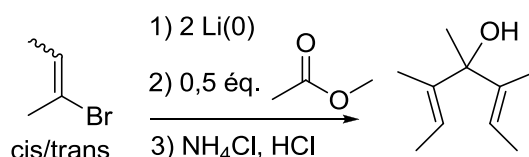
## Chapitre 3 Synthèse de complexes organométalliques

### 3.1 Synthèse du ligand Cp\*

Afin de synthétiser les précurseurs nécessaires à la synthèse de nouveaux complexes organométalliques, il faut d'abord synthétiser le ligand pentaméthylcyclopentadiényle. Le protocole de synthèse a été établi par Bercaw et ses collègues.<sup>31</sup>

#### 3.1.1 Synthèse du 3,4,5-triméthyl-2,5-heptadien-4-ol

Un mélange de *cis/trans*-2-bromobut-2-ène est purifié sur colonne de Célite® puis ajouté au lithium métallique pour former le sel de lithium. Après l'ajout d'un demi-équivalent d'acétate d'éthyle, le carbonyle de l'acétate d'éthyle subit deux additions nucléophiles successives par le *cis/trans*-2-lithiobut-2-ène. Cette réaction produit un demi-équivalent d'éthanol ainsi que le 3,4,5-triméthyl-2,5-heptadien-4-ol (Schéma 1) qui est impliqué dans la réaction suivante qu'une fois lavé au NH<sub>4</sub>Cl.



**Schéma 1. Synthèse du dérivé 3,4,5-triméthyl-2,5-heptadien-4-ol.**

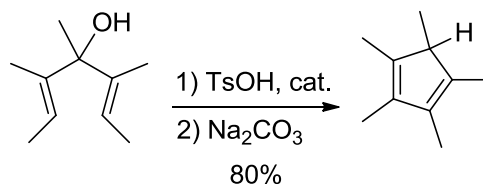
#### 3.1.2 Synthèse de 1,2,3,4,5-pentaméthylcyclopentadiène

L'alcool est ensuite ajouté à une solution d'acide *p*-toluènesulfonique en quantité catalytique. Le 1,2,3,4,5-pentaméthylcyclopentadiène (Schéma 3) est alors obtenu par cyclisation des diènes par un mécanisme de Nazarov (Schéma 2).<sup>32</sup>



**Schéma 2. Mécanisme de la cyclisation de Nazarov pour des composés diénones.**

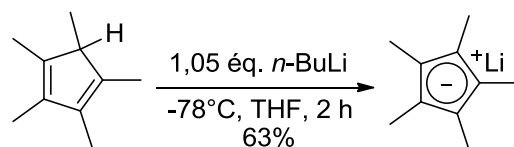
Le composé est alors extrait par une solution aqueuse saturée de chlorure d'ammonium et d'éther. La phase organique est séchée et évaporée. Le composé est ensuite distillé sous vide à une température de 55-60°C à une pression de 13 torr.



**Schéma 3. Synthèse du 1,2,3,4,5-pentaméthylcyclopentadiène.**

### 3.1.3 Synthèse du 1,2,3,4,5-pentaméthylcyclopentadiényle de lithium

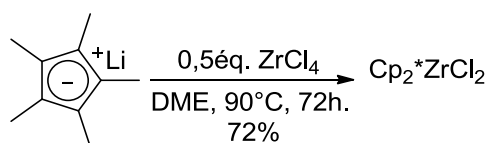
Pour la synthèse de ce composé, une simple déprotonation du Cp\* est nécessaire. En effet, en présence de *n*-butyllithium, on forme le ligand Cp\*Li (Schéma 4) recherché. Le milieu réactionnel est évaporé et le solide obtenu est rincé de cinq portions successives d'hexane. Un solide blanc est obtenu (63%).



**Schéma 4. Synthèse du 1,2,3,4,5-pentaméthylcyclopentadiényle de lithium.**

### 3.1.4 Synthèse du complexe $Cp^*ZrCl_2$

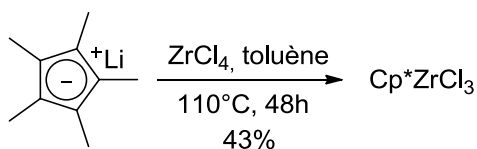
D'après la méthodologie de John E. Bercaw,<sup>33</sup> un demi-équivalent de chlorure de zirconium(IV), fraîchement sublimé, est mis en présence de  $Cp^*Li$  dans le diméthoxyéthane à reflux. Cette réaction se produit par un simple mécanisme de substitution nucléophile. Il en résulte une solution jaune et un précipité, le chlorure de lithium. Le composé organométallique recherché (Schéma 5) est obtenu suite à l'évaporation du solvant et un rinçage dans l'hexane avec un rendement de 72%.



**Schéma 5. Synthèse du composé  $Cp^*_2ZrCl_2$ .**

### 3.1.5 Synthèse du complexe $Cp^*ZrCl_3$

De la même façon que le composé précédent, un équivalent de chlorure de zirconium(IV) réagit avec le ligand 1,2,3,4,5-pentaméthylcyclopentadiényle de lithium par un mécanisme de substitution nucléophile, selon les conditions réactionnelles décrites par Wagner A. J. et ses collègues<sup>34</sup> pour produire le complexe recherché (Schéma 6). Après une agitation de 72 heures à  $120^\circ C$  dans le toluène, une solution brune est obtenue. Le toluène est ensuite évacué sous vide et le solide est transféré dans un appareil de sublimation. Le  $Cp^*ZrCl_3$  est obtenu après 48 heures de sublimation à  $160^\circ C$  sous la forme de cristaux jaunes avec 43% de rendement.



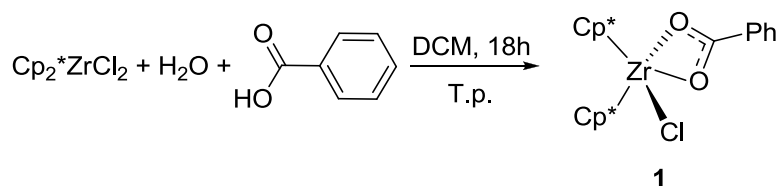
**Schéma 6. Synthèse du composé  $Cp^*ZrCl_3$ .**

## 3.2 Synthèse de nouveaux complexes organométalliques

Cette section décrit le mode opératoire pour la synthèse des nouveaux complexes organométalliques.

### 3.2.1 Synthèse de $Cp_2^*ZrCl-Ph$ (**1**)

Selon les conditions réactionnelles décrites par Li et ses collègues,<sup>28</sup> une solution d'acide benzoïque dans l'eau ajustée à pH 7 est ajoutée à une solution de  $Cp^*_2ZrCl_2$  dans le dichlorométhane. Bien que le protocole suggère un temps de réaction inférieur, la solution est agitée pendant 18h à la température de la pièce (Schéma 7).



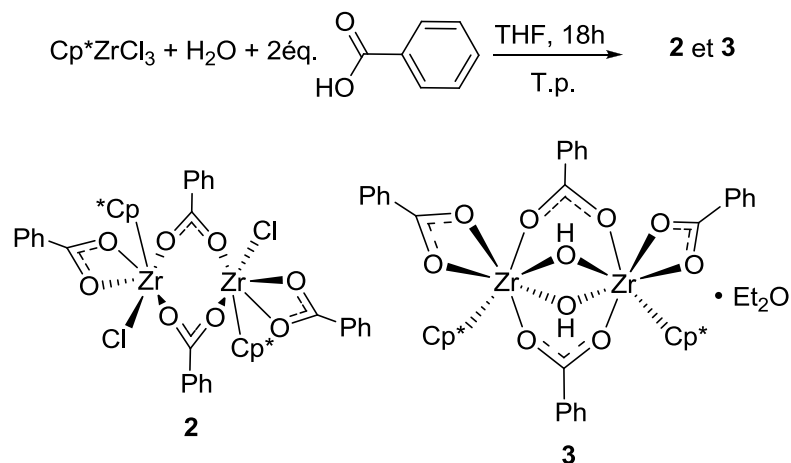
**Schéma 7. Synthèse du dérivé  $Cp_2^*ZrCl-Ph$ .**

Il s'en suit une extraction dans le DCM puis l'évaporation des solvants de la phase organique. Le composé **1** ainsi obtenu (Schéma 7) est cristallisé par évaporation lente d'une solution DCM.

### 3.2.2 Synthèse de $Cp^*_2Zr_2Cl_2Ph_4$ (**2**) et de $Cp^*_2Zr_2O_2-Ph_4$ (**3**)

Le  $Cp^*ZrCl_3$  est mis en présence de deux équivalents d'acide benzoïque et d'un équivalent d'eau dans le THF à  $-78^\circ C$  (Schéma 8).





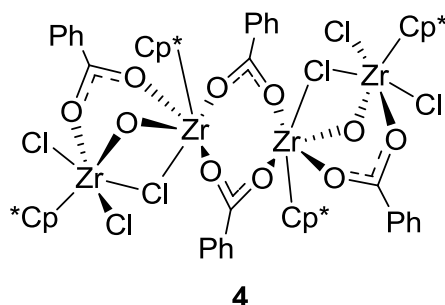
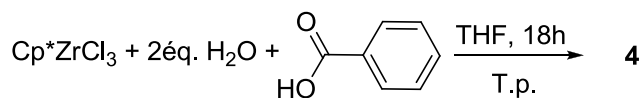
**Schéma 8. Synthèse du composé 2 ( $\text{Cp}^*\text{Zr}_2\text{Cl}_2\text{Ph}_4$ ) et 3 ( $\text{Cp}^*\text{Zr}_2\text{O}_2\text{Ph}_4$ ).**

Après 18 heures de réaction à la température de la pièce, la solution obtenue est complètement incolore. Une fois les solvants évaporés, un solide blanc apparaît. Après plusieurs minutes sous vide dynamique, le composé adopte une teinte mauve. Le solide est alors dissous dans l'éther dans lequel il perd toute coloration. Le produit cristallise dans l'éther par évaporation lente pendant 18h. Des cristaux blancs translucides en forme de cubes sont obtenus. Malheureusement, il est difficile de déterminer le rendement de cette réaction puisque plus d'une espèce organométallique est obtenue.

En effet, deux nouvelles structures cristallines ont été obtenues. Les complexes **2** et **3** sont représentés par le Schéma 8.

### 3.2.3 Synthèse du composé $\text{Cp}^*\text{Zr}_4\text{O}_2\text{Ph}_4$ (**4**)

Une solution d'acide benzoïque et d'eau dans le THF dans le ratio énoncé dans la section précédente a été ajoutée à une solution de  $\text{Cp}^*\text{ZrCl}_3$  à  $-78^\circ\text{C}$  (Schéma 9).

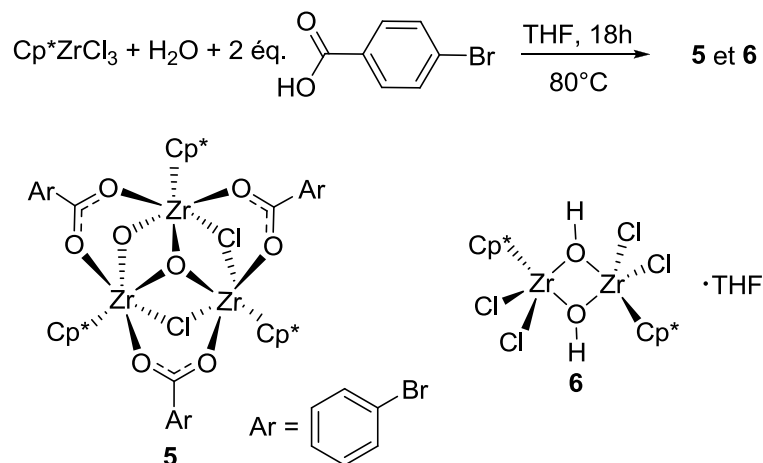


*Schéma 9. Synthèse du composé  $\text{Cp}^*_4\text{Zr}_2\text{O}_2\text{-Ph}_4$  (4).*

La solution atteint la température de la pièce puis est agitée pendant 18h. Une fois les solvants évaporés, le solide gris obtenu est mis en solution dans l'éther puis agité 48h à la température de la pièce. Cette manipulation avait pour but de faire précipiter l'espèce formée, mais le tout est resté en solution. Une fois les solvants évaporés, le composé est précipité dans l'hexanes. Le solide est filtré et séché sous vide. Le produit est alors cristallisé d'une solution 50 :50  $\text{C}_6\text{H}_6$  : $\text{Et}_2\text{O}$  et le Schéma 9 démontre la structure du composé **4** obtenue.

### 3.2.4 Synthèse de $\text{Cp}^*_3\text{Zr}_3\text{Cl}_2\text{-(BrPh)}_3$

À une solution de  $\text{Cp}^*\text{ZrCl}_3$  à  $-78^\circ\text{C}$  dans le THF a été ajoutée à une solution d'acide 4-bromobenzoïque et d'eau dans le THF dans la même stœchiométrie décrite pour la synthèse des complexes **2** et **3** (Schéma 10).



**Schéma 10. Synthèse du composé  $\text{Cp}^*_3\text{Zr}_3\text{Cl}_2-(\text{BrPh})_3$  (5) et  $\text{Cp}^*_2\text{Zr}_2\text{Cl}_2(\text{OH})_2\text{THF}_2$  (6).**

Le mélange a ensuite atteint la température de la pièce puis est chauffé à 80°C pendant 24 heures. Une fois les solvants évaporés, un solide blanc avec une teinte rose a été obtenu. Afin d'enlever toute trace d'acide carboxylique de départ, une portion de 5 mL d'acétonitrile a été ajoutée. Il en résulte la précipitation d'un solide blanc qui a été filtré. La solution s'est évaporée sur une période d'un mois suite à laquelle un mélange de produits blancs et jaunes a été obtenu. Ces deux composés ont été séparés en solubilisant le composé blanc dans le benzène. Ces derniers composés ont été respectivement cristallisés dans le THF et le chloroforme.

Comme le montre le Schéma 10, deux nouvelles structures organométalliques ont été obtenues.



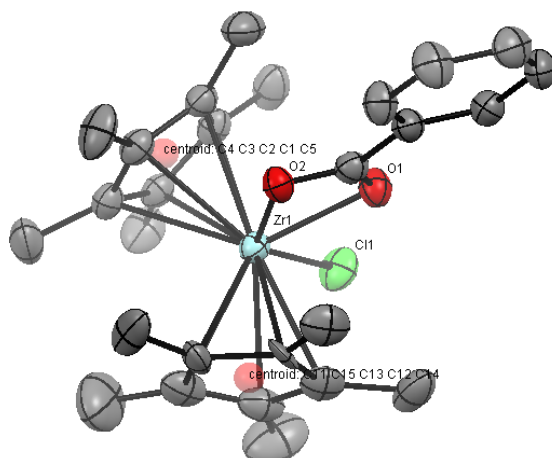
## Chapitre 4 Analyses des composés organométalliques

Ce chapitre décrit les structures et les propriétés des nouveaux composés organométalliques obtenus. Il est subdivisé en plusieurs sections, chacune appartenant à un composé synthétisé. Il sera question des propriétés d'interactions intermoléculaires entre hôtes et invités et des interactions entre elles dans leur maille cristalline.

### 4.1 Description du complexe $\text{Cp}_2^*\text{ZrCl-Ph}$ (**1**)

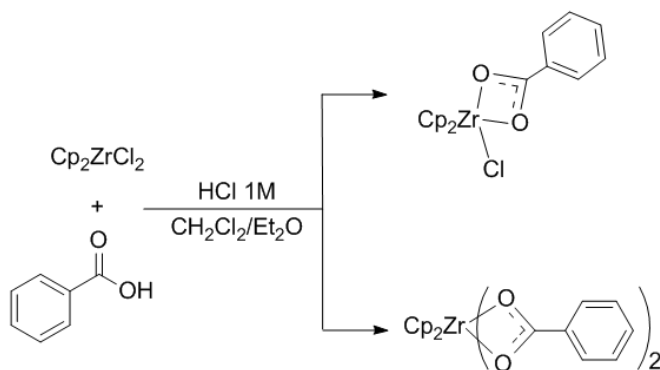
Puisqu'il est possible d'obtenir un métallocavitant de zirconium à partir d'un mélange de  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ , d'eau et d'acide benzoïque à pH contrôlé, on suppose la même réactivité pour le complexe  $\text{Cp}^*_2\text{ZrCl}_2$ .

Tel que le démontre la Figure 25., l'obtention de la structure (**1**) est le résultat d'une substitution nucléophile d'un ligand chlorure (X) par un ligand carboxylate (LX). Dans la structure du métallocavitant recherché, le ratio de ligands  $\text{Cp}^*$ : carboxylate est de 1 :1. Or, on constate que le ratio obtenu est plutôt de 2 :1. Les complexes  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  et  $\text{Cp}_2^*\text{ZrCl}_2$  témoignent donc d'une réactivité complètement différente. L'effet du ligand 1,2,3,4,5-pentaméthylcyclopentadiényle est notable. Les méthyles positionnés en périphérie stabilisent la structure de ce complexe en enrichissant le centre métallique par leurs effets inductifs donneurs. Contrairement au complexe  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ , le composé  $\text{Cp}^*_2\text{ZrCl}_2$  ne perd pas de ligand  $\text{Cp}^*$ , et ce, dans les mêmes conditions réactionnelles avec lesquelles il est normalement possible d'obtenir un métallocavitant.



**Figure 25. Illustration ORTEP du complexe  $Cp_2^*ZrCl-Ph$  (1). Tous les atomes d'hydrogène ont été supprimés pour une question de clarté. Gris : carbone; Vert : chlore; rouge : oxygène; bleu : zirconium.**

Par ailleurs, on rapporte dans la littérature<sup>28</sup> la synthèse de ce même composé, avec des ligands Cp, cette fois en milieu acide (Schéma 11) à partir du précurseur  $Cp_2ZrCl_2$ . Les auteurs obtiennent d'ailleurs un second dérivé à 20 électrons comportant deux ligands carboxylates liés au zirconium ( $Cp_2Zr-Ph_2$ ). Contrairement au ligand cyclopentadiényle, le ligand pentaméthylcyclopentadiényle est beaucoup plus encombré stériquement et pourrait défavoriser l'addition d'un second ligand carboxylate sur l'atome de zirconium pour former l'homologue du composé  $Cp_2Zr-Ph_2$ .



**Schéma 11. Synthèse des composés  $Cp_2ZrCl-Ph$  et  $Cp_2Zr-Ph_2$  en milieu acide.**

La réactivité de ce composé a été explorée davantage en variant le pH de la solution aqueuse de benzoate. Plusieurs conditions réactionnelles basiques (pH=7, 8, 10 et 12) ont été tentées jusqu'à l'hydrolyse complète du composé de zirconium par l'obtention d'un solide blanc insoluble (pH=12) dans les solvants usuels. On peut donc conclure de ces observations que le complexe Cp\*<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> en milieu aqueux biphasique est pratiquement insensible au pH de la solution contrairement à son homologue Cp.

La structure compte 18 électrons dans un arrangement où les ligands benzoates et μ<sup>2</sup>-chloro sont en configuration *cis* l'un par rapport à l'autre. Les longueurs des liaisons Zr1-O2 et Zr1-O1 de 2,300(4) Å et 2,257(4) Å sont comparables avec celles du complexe Cp<sub>2</sub>ZrCl-Ph, son homologue, qui sont de 2,306 Å et 2,257 Å. La longueur du ligand Zr1-Cl1 est plus courte que l'espèce Cp<sub>2</sub>ZrCl-Ph. En effet, ces distances sont de 2,4954(17) Å et 2,532 Å, respectivement.<sup>28</sup>

La disposition des ligands Cp\* dans l'espace minimise les interactions défavorables entre les différents ligands de la molécule puisqu'ils adoptent une structure de métallocène coudé dans les deux types structures. Par contre, même si ce phénomène est observé dans ces deux types de complexe, les angles Ph-Zr1-Cp1\*Centroid et Ph-Zr1-Cp2\* de 105,69° et 102,65° contre 107,96 et 107,96° pour l'angle Ph-Zr-Cp<sub>Centroid</sub> sont plus aigus. Cette différence au niveau des angles s'explique par le faible encombrement stérique des ligands cyclopentadiényles. Les méthyles des ligands Cp\* du complexe Cp\*<sub>2</sub>ZrCl-Ph entraînent davantage d'encombrement stérique entre les ligands Cp\* et force donc un plus faible repliement.

La maille cristalline de 2462,31(2) Å<sup>3</sup> est significativement plus volumineuse que l'espèce sans méthyles, et ce, pour un même nombre de molécules. Contrairement à l'espèce sans méthyles, les ligands carboxylates ne sont pas tous disposés dans un même plan parallèle. Tel que le montre la Figure 26., les ligands carboxylates du composé **1** sont disposés plutôt aléatoirement contrairement à son homologue Cp<sub>2</sub>ZrCl-Ph.

Il semble que les molécules du composé **1** interagissent entre elles via des interactions CH-π entre les hydrogènes des ligands benzoate et les ligands chloro. Pour sa part, son

homologue interagit avec les molécules voisines via des interactions CH- $\pi$  entre hydrogènes de ligands benzoate et le système d'électrons délocalisés du carboxylate de ces mêmes ligands, mais d'une molécule adjacente.



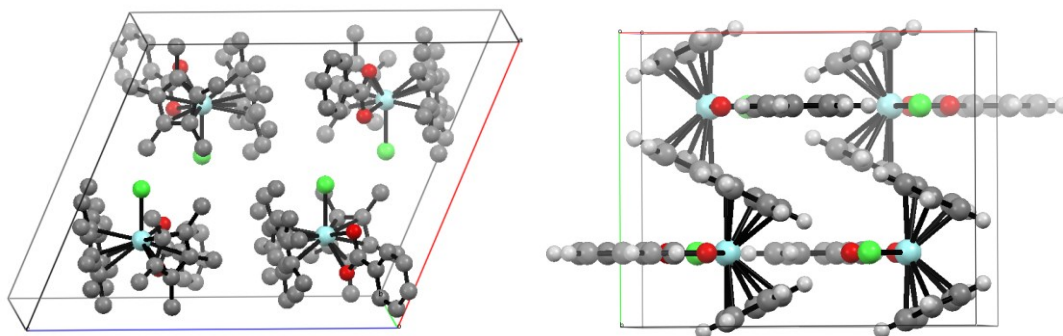


Figure 26. a) Maille cristalline du composé  $Cp_2^*ZrCl-Ph$  (1) et b)  $Cp_2ZrCl-Ph$  (2).

## 4.2 Description du complexe $Cp^*_2Zr_2-Ph_4Cl_2$ (2)

Constatant la faible réactivité du complexe  $Cp^*_2ZrCl_2$ , une première alternative synthétique est d'utiliser le complexe  $Cp^*ZrCl_3$  comme réactif de départ. Comportant 12 électrons, ce complexe organométallique n'existe pas sous sa forme simple. Il existerait plutôt sous une forme de dimère<sup>35</sup> (Figure 27.) ou polymérique<sup>36</sup> ayant comme unités pontantes les ligands chlorures.

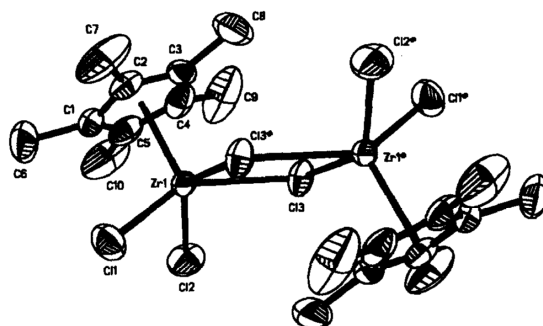
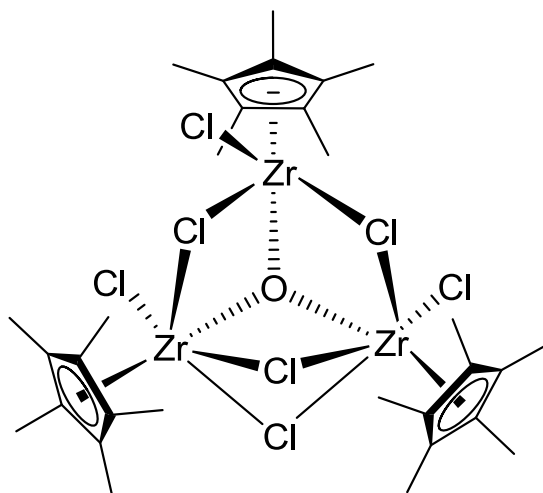


Figure 27. Structure du composé  $Cp^*ZrCl_3$ .<sup>35</sup>

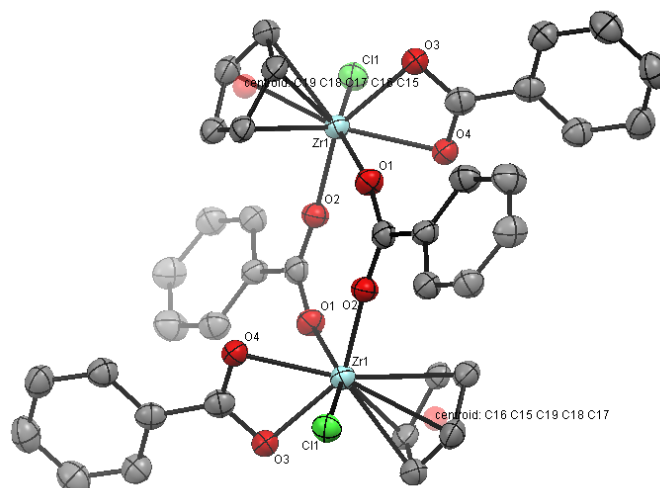
Ces ligands pontants stabiliseraient cette espèce très réactive. Contrairement au  $Cp^*_2ZrCl_2$ , le  $Cp^*ZrCl_3$  réagit fortement en présence d'eau pour former des hydroxydes. Par contre, il a été démontré<sup>37</sup> qu'en présence d'un tiers d'équivalent d'eau, ce dernier complexe forme un

trimère de Cp\*Zr ayant comme ligands pontant un  $\mu^3$ -oxo et 4  $\mu^2$ -chloro entre chaque atome de zirconium (Figure 28.) libérant ainsi deux molécules d'acide chlorhydrique. Règle générale, les métaux de transition à la gauche du tableau périodique sont généralement très oxophiles. On pourrait donc s'attendre à substituer tous les ligands  $\mu^2$ -chloro par des ligands  $\mu^2$ -hydroxo ou  $\mu^2$ -oxo pour obtenir la structure du cœur attendue.



**Figure 28. Composé  $\text{Cp}^*_3\text{Zr}_3\text{Cl}_7\text{O}$ .**<sup>37</sup>

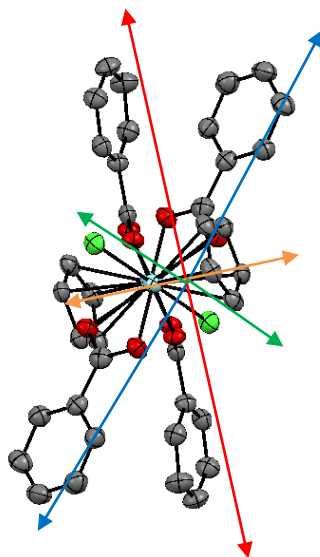
Par ces dernières considérations, de nouvelles structures sont issues de la réaction d'un équivalent de Cp\*ZrCl<sub>3</sub> et d'eau pour deux équivalents d'acide carboxylique. On obtient entre autres le dimère Cp\*<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>-Ph<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> (**2**) à 16 électrons illustré en Figure 29. . Dans cette structure bimétallique, le zirconium(IV) adopte une géométrie pseudo-octaédrique. Les ligands chlorure sont en configuration trans par rapport au ligand carboxylate pontant les atomes de zirconium alors qu'ils sont en configuration cis par rapport aux ligands carboxylate en mode de coordination  $\kappa^2$ .



**Figure 29. Illustration ORTEP du complexe  $Cp^*_2Zr_2-Ph_4Cl_2$  (2). Tous les atomes d'hydrogène ont été supprimés pour une question de clarté ainsi que les méthyles du ligand  $Cp^*$ . Gris : carbone; Vert : chlore; rouge : oxygène; bleu : zirconium.**

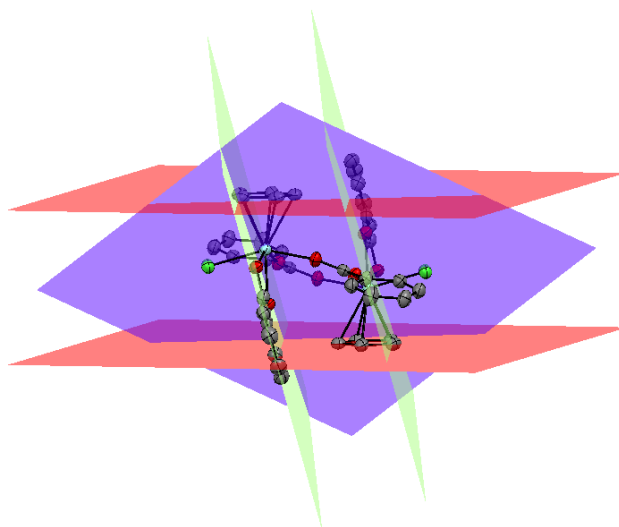
Deux modes de coordination du ligand carboxylate sont effectivement observés. Il se trouve qu'un mode de coordination chélate deux atomes de zirconium alors que l'autre ne coordonne qu'un seul zirconium. Les longueurs des liaisons Zr-O et C-O pour ces deux modes de coordinations sont différentes. En effet, les distances C-O et O-Zr sont en moyenne respectivement de 1,242 Å et 2,123 Å pour les liaisons pontant alors qu'elles sont de 1,285 Å et 2,251 Å pour le mode de coordination chélaté. Conséquemment, on observe que les atomes formant le mode de coordination chélaté sont plus distants que ceux formant le mode de coordination pontant. Par ailleurs, les angles des carboxylates O-C-O pour les deux modes de coordination sont différents. En effets, les carboxylates pontant ont des angles plus obtus de 123,74° contrairement à 119,48° pour les carboxylates en mode de coordination simple.

Compte tenu de la disposition des ligands dans l'espace, ce complexe n'a aucun moment dipolaire. Chaque moment dipolaire des liaisons Zr-ligands est annulé par le même moment dipolaire, mais de direction opposée et centrée sur l'atome de zirconium adjacent (Figure 30.).



**Figure 30. Vecteurs de polarité dans le complexe  $Cp^*_2Zr_2-Ph_4Cl_2$  (2).**

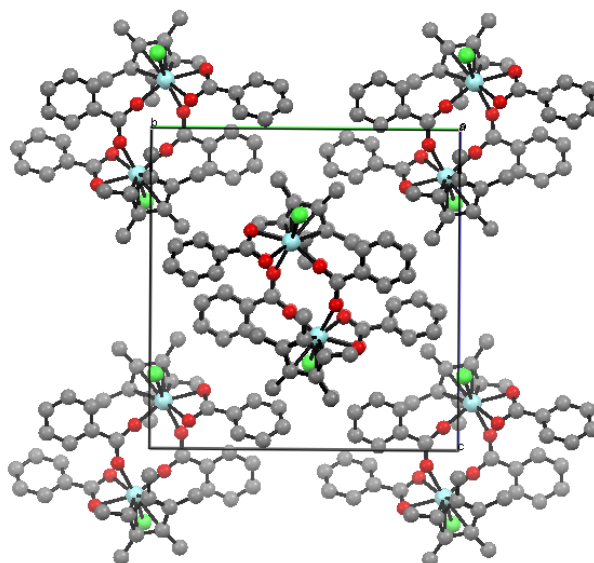
L'inexistence de moment dipolaire peut aussi s'expliquer par le fait que deux mêmes ligands, à orientation opposée, se trouvent sur un même plan ou encore deux plans parallèles. La Figure 31. illustre bien ce phénomène.



**Figure 31. Plans des ligands du complexe  $Cp^*_2Zr_2-Ph_4Cl_2$  (2).**

Du point de vue de sa symétrie, ce composé organométallique ne contient aucun groupement spécial. Il n'existe aucun axe de rotation propre, ne montre pas de plan de réflexion. Par contre, il possède un centre d'inversion. Cette molécule est donc de groupe ponctuel  $C_i$ .

Par ailleurs, l'empilement des molécules dans une maille cristalline (Figure 32.) d'un volume de  $2195,61(10) \text{ \AA}^3$  démontre qu'elle contient 6 complexes par maille élémentaire, dont quatre sont dans un plan perpendiculaire aux deux autres.



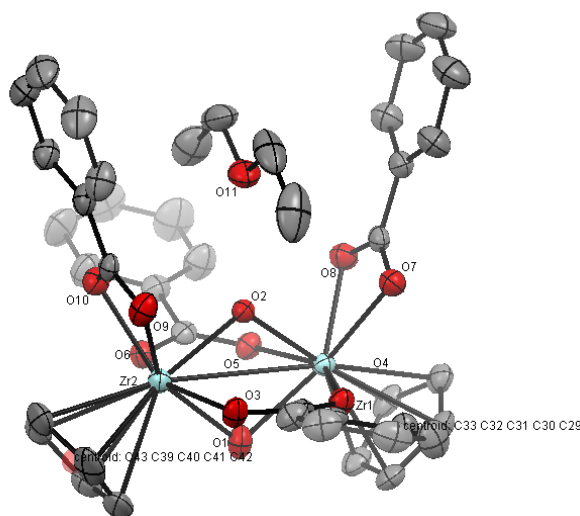
*Figure 32. Maille cristalline du composé  $Cp^*_2Zr_2-Ph_4Cl_2$  (2).*

Les interactions intermoléculaires de la maille cristalline se situent au niveau des atomes de chlore. En effet, des contacts de Van der Waals sont observés avec les ligands benzoates suggérant des interactions de type CH- $\pi$  avec les complexes organométalliques adjacents.

### 4.3 Description du complexe $Cp^*_2Zr_2O_2-Ph_4$ (3)

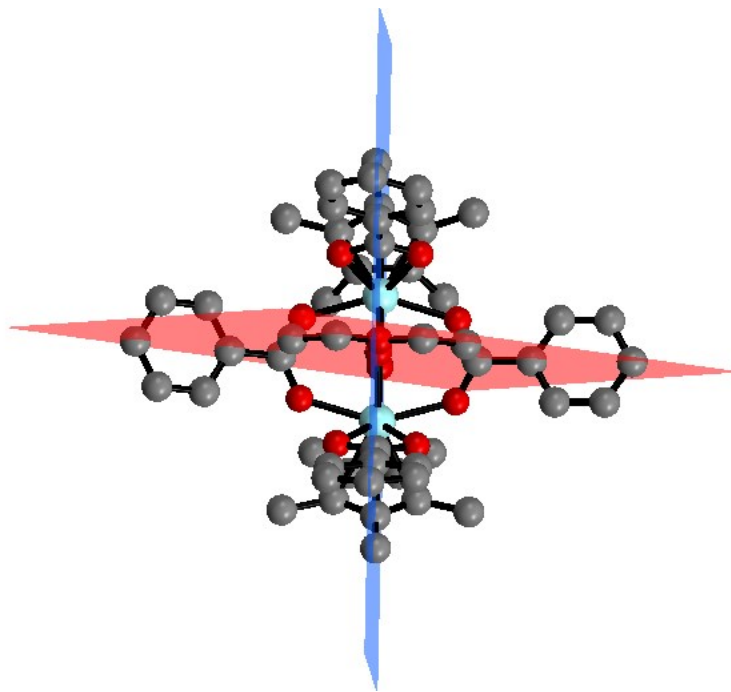
Issue de la même réaction que le composé 2, un second composé à 16 électrons a été identifié par diffraction des rayons X. Ce complexe a été cristallisé par évaporation lente dans l'éther diéthylique.

La Figure 33. représente un complexe organométallique de zirconium dans un environnement pseudo-octaédrique. Bien que ce complexe semble complètement différent du précédent, il ne diffère dans sa composition que par la présence de deux ligands hydroxyde pontant les centres métalliques et par l'absence des ligands chlorures. Les ligands Cp\* de ce complexe bimétallique de zirconium (IV) sont en configuration *cis* et *trans* par rapport aux ligands hydroxydes. L'apport des ligands hydroxydes induit une rotation de 180° d'un ligand Cp\* et  $\mu^2$ -carboxylate sur l'axe des zirconiums par rapport au complexe **2**. Il semble aussi replier les ligands  $\mu^2$ -carboxylates pontant entre les atomes de zirconium d'environ 20° vers la partie supérieure du complexe. De plus, on constate que les ligands hydroxydes pontant induisent un rapprochement des centres métalliques l'un par rapport à l'autre. En fait, la distance inter-atomes est diminuée de 1,754 Å pour une distance Zr<sub>1</sub>-Zr<sub>2</sub> de 3,461 Å contrairement à 5,215 Å pour le complexe **2**.



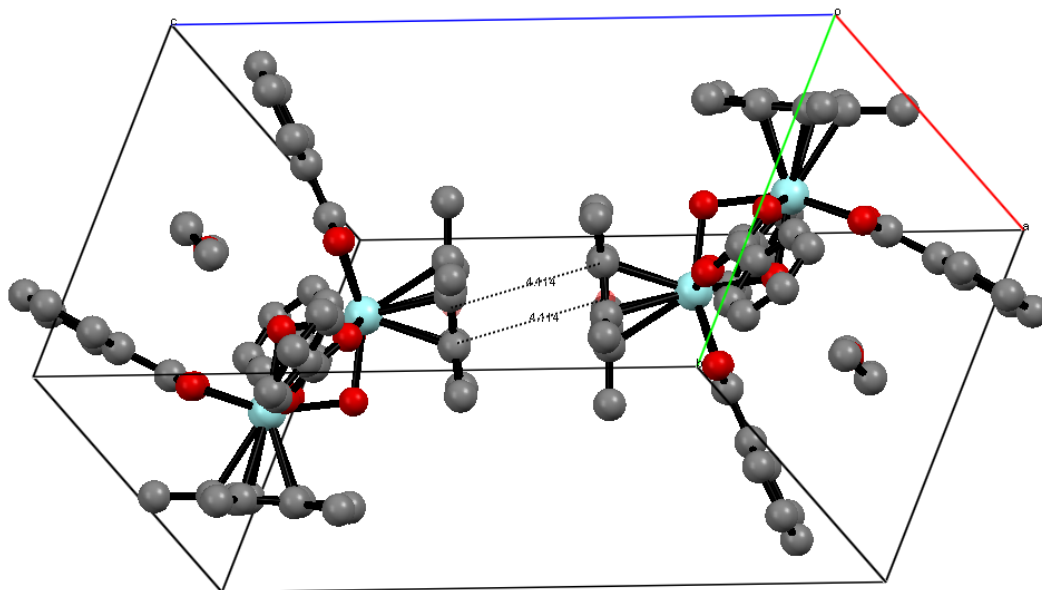
**Figure 33. Illustration ORTEP du complexe  $Cp^*_2Zr_2O_2-Ph_4$  (3). Tous les atomes d'hydrogène ont été supprimés pour une question de clarté ainsi que les méthyles du ligand Cp\*. Gris : carbone; vert : chlore; rouge : oxygène; bleu : zirconium.**

Cette molécule comporte un axe de rotation propre C<sub>2</sub>. De plus, cette molécule détient deux plans de réflexion parallèles à la rotation C<sub>2</sub>. Le groupe ponctuel de ce complexe organométallique est C<sub>2v</sub> (Figure 34. Maille cristalline du composé  $Cp^*_2Zr_2-Ph_4Cl_2$  (2)).



*Figure 34. Plans de symétrie du composé 3.*

La maille cristalline de  $2390,5(5) \text{ \AA}^3$  est composée de deux complexes de zirconium. Tel que le démontre la Figure 35., les deux complexes organométalliques s'opposent l'un par rapport à l'autre par leur ligand Cp\*. En fait, ces ligands aromatiques ont des interactions d'empilement d'orbitales  $\pi$  favorables en configuration décalée. Plus particulièrement pour le ligand Cp\* contenant des groupements méthyles encombrés, la configuration décalée permet de réduire au maximum les interactions non favorables d'encombrement stérique.<sup>38</sup> Effectivement, on constate un contact de Van der Waals de type  $\pi$ - $\pi$  entre ces deux ligands. La distance Cp\*-Cp\* de  $4,114 \text{ \AA}$ .



**Figure 35. Contact de Van der Waals.**

### 4.3.1 Interaction hôte-invités

#### 4.3.1.1 Considérations générales :

L'analyse d'un système supramoléculaire à l'état solide et en solution est complètement différente. Contrairement aux techniques d'analyse spectroscopique de résonance magnétique nucléaire ou d'absorption UV-Visible utilisées pour les analyses en solution, ces interactions intermoléculaires à l'état solide s'évaluent principalement par l'analyse des structures optimisées par diffraction des rayons X d'un monocristal. Les interactions sont donc évaluées par l'observation de distances écourtées entre deux partenaires d'association par rapport à la somme de leur rayon de Van der Waals.<sup>39</sup>

À l'état solide, les interactions faibles (Van der Waals, empilement d'orbitales  $\pi$ , CH- $\pi$ ) concurrencent les interactions plus fortes (pont-H, Ion-Ion, coordination). Par exemple, lorsqu'une interaction faible intervient dans l'empilement cristallin, elle peut être l'artéfact des autres interactions plus fortes qui sont plus pertinentes pour le réseau cristallin global. L'arrangement supramoléculaire dans le réseau cristallin est en fait le résultat de toutes les interactions intermoléculaires, que ce soit des interactions hôtes-invités ou avec une



molécule voisine. Pour cette raison, aborder la question des interactions intermoléculaires faibles dépend grandement de leur environnement et de leur localisation.

#### 4.3.1.2 Description du complexe Hôte-Invité

Contrairement au complexe précédent, la structure cristalline du composé **3** est très intéressante. En effet, celle-ci est un bel exemple d'interaction hôte-invité. Sauf quelques exceptions<sup>6, 40</sup> l'association d'une molécule à son hôte est entropiquement défavorisée.<sup>41</sup> Isoler une molécule de solvant d'un milieu complètement dynamique (la solution) ordonne le système. Il existe donc un coût énergétique relié à cela puisque l'entropie ( $T\Delta S^\circ$ ) favorise l'état dissocié plus désordonné. De plus, les molécules d'éther ont des interactions entre elles et possèdent une grande liberté de mouvement de translation et de rotation en solution. Il existe aussi des mouvements de rotation intramoléculaires qui préviennent l'adoption d'une configuration fixée. Une fois associées, les molécules de solvant n'interagissent plus et la molécule d'éther perd toute liberté de mouvement inter/intra-moléculaire puisqu'elle se trouve fixée à l'intérieur de la cavité. Seules les vibrations peuvent subsister.

Par conséquent, pour qu'une telle association ait lieu, il doit exister un autre facteur qui favorise l'association. En effet, ce facteur (équation 1) est l'enthalpie de formation ( $\Delta H^\circ$ ). Elle correspond à l'énergie dégagée lors de la formation du complexe par les interactions favorables intermoléculaires. Ce second facteur thermodynamique doit minimalement vaincre l'entropie du système pour que l'association soit possible. Afin de rendre cette association spontanée, le paramètre d'énergie libre de Gibbs doit être négatif. Ce phénomène est d'autant plus favorisé si les interactions intermoléculaires sont fortes et nombreuses (Équation 1).

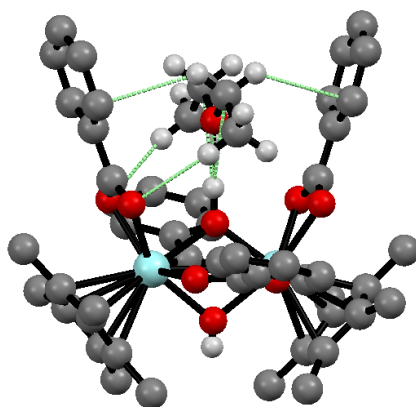
$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (\text{Éq.1})$$

Où  $\Delta H^\circ$  : enthalpie de formation

$T\Delta S^\circ$  : facteur entropique

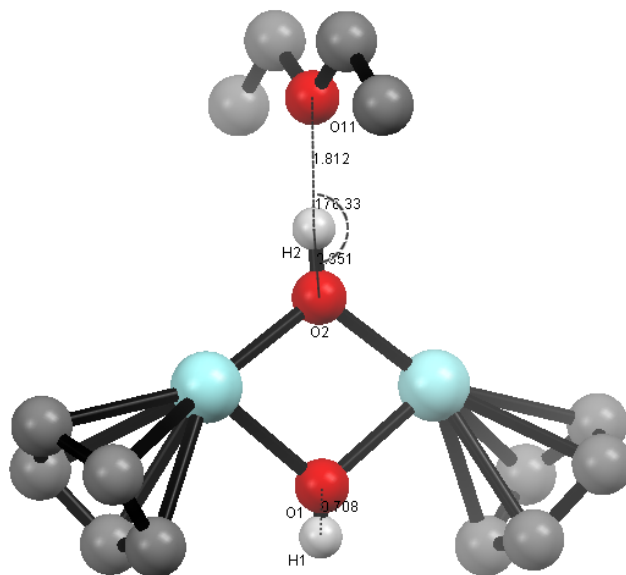
$\Delta G^\circ$  : énergie libre de Gibbs

Tels que décrits dans l'introduction, plusieurs types d'interactions non covalentes peuvent mener à l'association d'une molécule à son hôte. Comme le démontre la Figure 36., on constate que la molécule d'éther se situe dans un volume restreint où, à plusieurs endroits, il y a contact de Van der Waals avec le complexe de zirconium (représentés par les lignes pointillées vertes). Ces contacts de Van der Waals se résument en des interactions non covalentes.



*Figure 36. Contacts de Van der Waals dans le composé Cp\*<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Ph<sub>4</sub> (4).*

Selon la disposition des différents ligands impliqués dans ces contacts, il est possible de déterminer la nature des interactions intermoléculaires. En effet, d'après la Figure 37, on observe une interaction hydrogène entre l'oxygène de l'éther et l'hydrogène du ligand hydroxyde apical du complexe organométallique. Les rayons de Van der Waals des atomes impliqués dans la liaison hydrogène sont non seulement en contact, mais ils se recouvrent partiellement.



**Figure 37. Illustration de l'interaction hydrogène avec l'éther diéthylique complexé dans le composé  $Cp^*_2Zr_2O_2-Ph_4$  (3) sous forme d'illustration ORTEP. Tous les hydrogènes, certains atomes de carbones ainsi que certains ligands ont été supprimés afin de bien représenter la liaison hydrogène.**

Bien que chacun des ligands hydroxydes de cette molécule soit dans un environnement différent, les longueurs de liaison O-H diffèrent significativement. En effet, la longueur de la liaison O2-H2 (déterminée par cristallographie) du ligand hydroxyde en interaction avec l'atome O11 de l'éther diéthylique est plus longue de 0,243 Å contrairement au ligand hydroxyde O1H1. Cette différence de longueur de liaison permet de confirmer l'interaction.

Une fois cette interaction établie, les paramètres de longueur et d'angle de cette interaction permettent l'évaluation de la force de liaison. Tel que le démontre le Tableau 2, il est possible d'évaluer la force d'une liaison hydrogène par ses paramètres structuraux. Une liaison hydrogène est forte (60 à 160 kJ/mole) lorsque la distance entre atomes d'oxygène est de 2,2 à 2,5 Å et dont l'angle O-H-O est de 170 à 180.<sup>41</sup> Selon la Figure 37, on observe une distance O2-H11-O2 de 2,763 Å et un angle d'interaction de 176,33°. Une distance O-O hydroxyde-éther plus courte serait synonyme d'une interaction hydrogène plus forte.<sup>42</sup> De plus, on décrit une liaison hydrogène à caractère covalent à partir du fait que les

distances donneur-H et H-accepteur sont égales. Or, la Figure 37 illustre une distance accepteur-H de 1,812 Å et donneur-H de 0,951 Å. On conclut donc que la liaison hydrogène n'a pas un caractère covalent. Conséquemment, cette interaction décrit une liaison hydrogène modérée à forte de l'ordre de 30 à 90 kJ/mole.

**Tableau 2. Classification des liaisons hydrogènes selon Jeffrey.<sup>43</sup>**

	Forte	Modérée	Faible
Type d'interaction	fortement Covalente	majoritairement électrostatique	électrostatique/ dispersion
longueur des liaisons [Å]			
H···A	1,2 à 1,5	1,5 à 2,2	>2,2
allongement de X-H [Å]	0,08 à 0,25	0,02 - 0,08	<0,02
X-H versus H···A	X-H ≈ H···A	X-H < H···A	X-H << H···A
X···A [Å]	2,2 à 2,5	2,5 à 3,2	> 3,2
directionnalité	Forte	Modérée	faible
angles de liaison	170 à 180	> 130	> 90
énergie de liaison [kJ mol <sup>-1</sup> ]	60-160	20-60	< 20

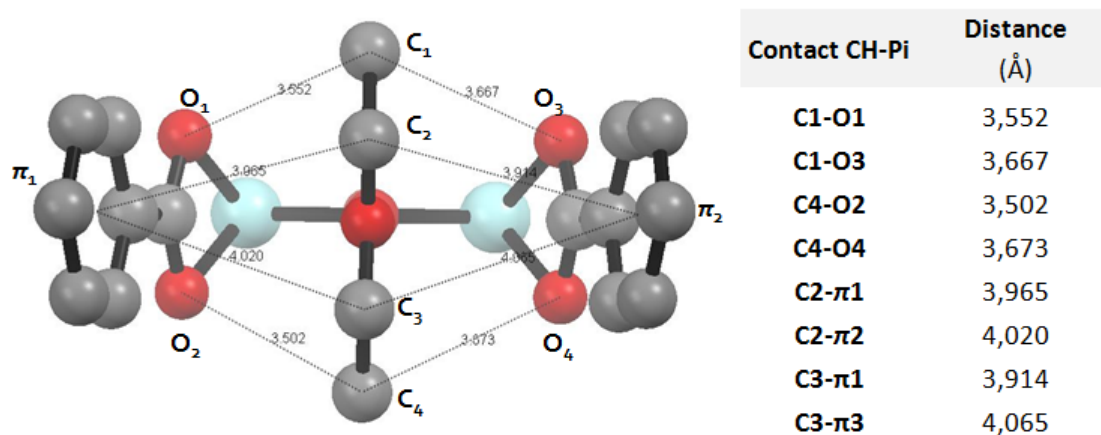
#### 4.3.1.3 L'additivité

La plupart du temps, l'association d'un invité à un hôte n'est pas le résultat d'une seule interaction non covalente. Elle dépend de l'action concertée de plusieurs interactions de nature différente.<sup>41</sup> Attribuer l'association de la molécule très volatile d'éther diéthylique au complexe de zirconium que par la liaison hydrogène n'est pas donc pas satisfaisant. Dans ce système, les interactions CH- $\pi$  sont discrètes, mais bien présentes.

Par définition, cette interaction est issue des interactions  $\pi$ - $\pi$  en configuration «côté-face» d'une liaison C-H et un système  $\pi$ -aromatique. On la décrit comme étant une liaison de type hydrogène faible entre un acide faible (CH) et une base faible (groupe  $\pi$ ).<sup>39</sup> Il existe deux principales catégories : les liaisons CH- $\pi$  *typiques* et les liaisons CH- $\pi$  *activées*. Les liaisons CH- $\pi$  *typiques* impliquent des substrats purement aliphatiques alors que les liaisons *activées* impliquent des groupements CH attachés à des liaisons multiples ou encore à des

groupements électro-attracteurs. Considérablement plus faible que la liaison hydrogène, l'interaction CH- $\pi$  *typique* se compare à des interactions de type Van der Waals. Pour sa part, la liaison CH- $\pi$  *activée* peut être comparée à une faible liaison hydrogène.

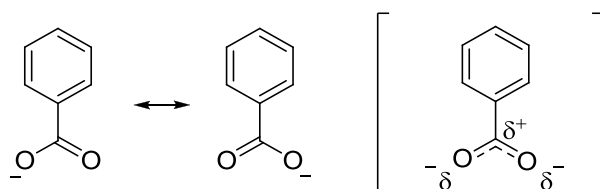
Pour définir si les contacts de Van der Waals illustrés en Figure 36. sont des interactions CH- $\pi$  *activées* ou CH- $\pi$  *typiques*, il faut tenir compte de la nature des espèces pauvres et riches. Par exemple, il est possible de considérer le groupement carboxylate comme étant un regroupement d'atomes électro-négatifs qui peut accepter une certaine densité électronique d'une espèce donneur. L'espèce donneur doit être composée d'un hydrogène attaché à un hétéroatome (O, N, S etc.) pour permettre une interaction de type hydrogène. Dans ce système, cette espèce est composée d'un atome de carbone (C4 et C1) et d'un hydrogène. On ne peut donc pas établir que cette interaction est une liaison hydrogène puisqu'elle devrait impliquer plutôt deux hétéroatomes.



**Figure 38.** Distances inter-atome dans le couple d'association du composé 3.

Toujours en rapport aux contacts de Van der Waals précédemment discutés (Figure 36.), la Figure 38. témoigne des distances inter-atomes entre la molécule invitée et les centroïdes (système  $\pi$ -conjugué) des cycles benzéniques des ligands carboxylates en mode de coordination simple du complexe de zirconium. Elle fait aussi état des distances C-O entre les carbones terminaux de l'éther diéthylique et les oxygènes des ligands carboxylates.

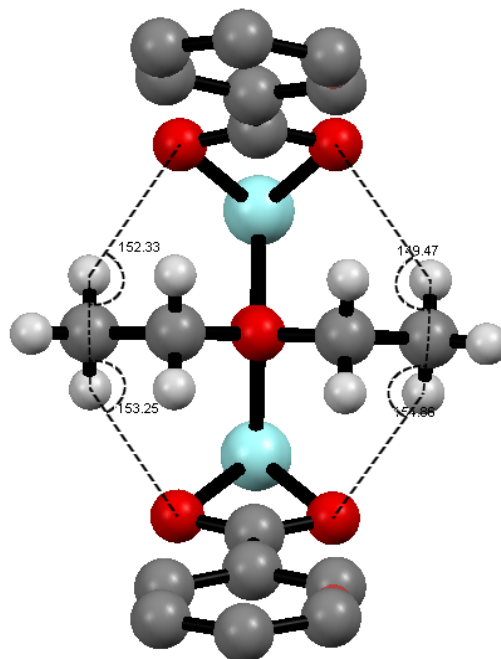
Il s'agit donc d'un autre type d'interaction. Sous sa forme déprotonée, le carboxylate possède une charge négative délocalisée sur toute sa structure. Tel que le décrivent ses formes limites de résonance (Figure 39.), on peut considérer le ligand carboxylate comme un système  $\pi$ -conjugué. Ces dernières conclusions suggèrent que l'hydrogène des carbones terminaux (C1 et C4) de l'éther interagit avec un système  $\pi$ -conjugué plutôt qu'avec un atome électronégatif. Conséquemment, les contacts C4-O2 et C1-O1 sont des interactions est de type CH- $\pi$  *activées*.



**Figure 39. Formes limites de résonance du ligand carboxylate.**

Complémentairement à ces dernières interactions, il y a contact de Van der Waals entre le carbone C3 et les systèmes conjugués  $\pi_1$  et  $\pi_2$  (Figure 36.). Puisque le carbone C3 n'est pas en contact avec un hétéroatome, mais plutôt avec des systèmes conjugués  $\pi_1$  et  $\pi_2$ , il s'agit d'interactions de type CH- $\pi$  *typiques*.

La Figure 40. démontre les angles des interactions CH- $\pi$  *activées* au sein du complexe. On observe que l'atome d'hydrogène est positionné selon un angle de  $150^\circ$  entre l'atome de carbone terminal de l'invité et l'atome d'oxygène du carboxylate de l'hôte. Malgré cette orientation plutôt défavorable, la molécule d'éther démontre tout de même un contact de Van der Waals.



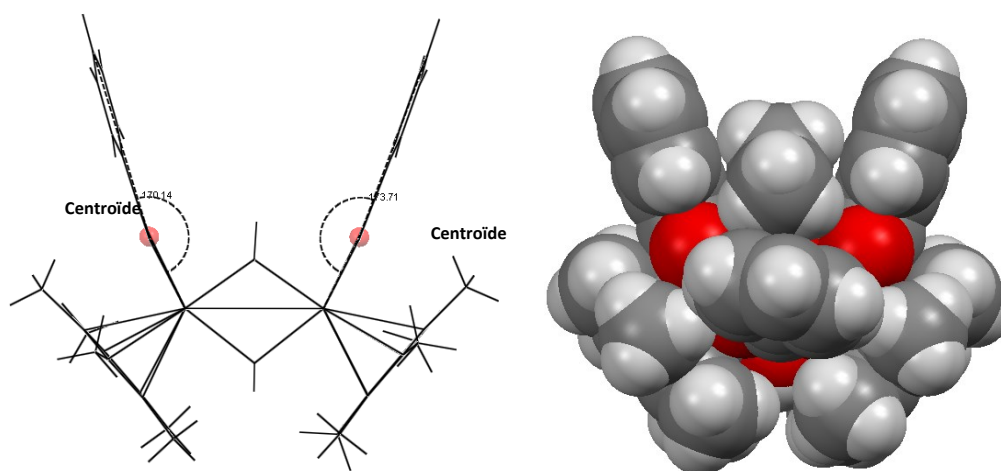
**Figure 40.** Angles des interactions CH- $\pi$  activées du composé  $\text{Cp}^*_2\text{Zr}_2\text{O}_2\text{-Ph}_4$  (**3**).

#### 4.3.1.4 Des interactions à l'origine d'un changement de conformation

Il est connu de la littérature<sup>44</sup> que la complexation d'un substrat invité dans son hôte peut induire un changement de conformation au sein de ce dernier. Par exemple, il a été démontré que la fermeture du site actif de la myosine est structurellement liée à l'ouverture d'une pochette de complexation d'un nucléotide.<sup>45</sup> L'environnement chimique et physique du site actif se trouve à être modifié afin de permettre la libération des nouveaux substrats formés.

Relatif à ce phénomène, les interactions CH- $\pi$  décrites précédemment pour le complexe **3** pourraient être à l'origine d'un changement de conformation au sein du complexe organométallique. D'après la Figure 41. a), les angles Zr-Centroïde- $\pi$  ont des valeurs de 170,14° et 173.71° contrairement aux angles de 180° normalement attendus. Par ailleurs, la Figure 41. b) ne démontre aucun encombrement stérique important à proximité du système conjugué des cycles benzéniques ni aucun contact de Van der Waals relié à

l'encombrement stérique qui pourrait forcer ce ligand à adopter une conformation angulaire.



**Figure 41. a) Angle des ligands carboxylate au centre de la pseudocavité du composé  $Cp^*_2Zr_2O_2-Ph_4$  (3). b) Illustration de l'encombrement stérique au sein de complexe par les rayons de Van der Waals des atomes du composé  $Cp^*_2Zr_2O_2-Ph_4$ .**

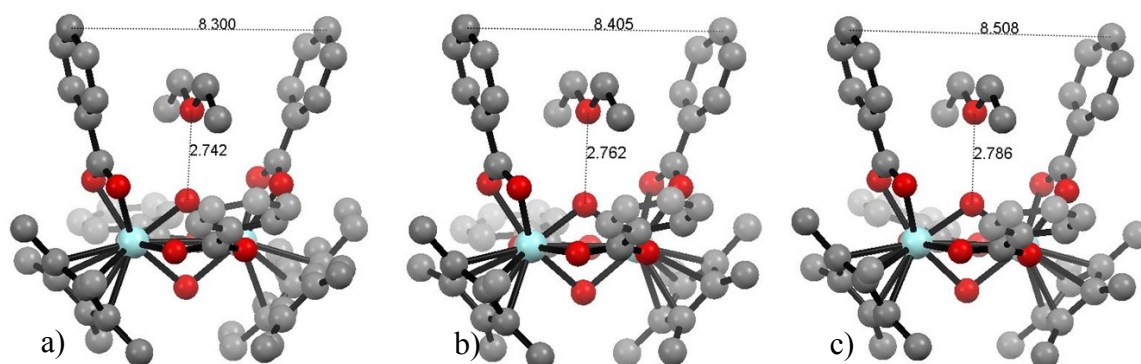
Même si ces interactions peuvent être considérées comme des vecteurs dont l'orientation pointe vers le centre du complexe organométallique, on ne peut conclure formellement qu'elles en sont responsables.

En 1998, il a été démontré par A. Arduini et ses collègues qu'il existait une dépendance entre la température et la force des liaisons CH- $\pi$  dans un complexe calix[4]arène : toluène 1 :1.<sup>46</sup> Ils suggèrent qu'à basse température les interactions CH- $\pi$  sont plus faibles qu'à température de la pièce. Par ailleurs, on précise que les forces de Van der Waals augmentent lorsque la température diminue puisqu'elles dépendent de  $T^{-1}$ .

Leur système ne démontre que des interactions faibles de types CH- $\pi$ , Van der Waals et hydrophobes entre la molécule hôte (calix[n]arène) et l'invité (toluène). Pour sa part, le composé **3** a une liaison hydrogène supplémentaire orientée perpendiculairement aux interactions CH- $\pi$ .



Inspirée de ces travaux, la structure du composé **3** a été optimisée par diffraction des rayons X à 100 K, 150 K et 296 K. Suite à ces analyses, d'intéressants résultats ont été obtenus. Telle que la Figure 42. le démontre, la distance entre les cycles benzéniques augmente en fonction de l'augmentation de la température. Selon ces résultats, l'élargissement total de la cavité est de l'ordre de 0,208Å par intervalle de 196K.



**Figure 42. Distance inter/intramoléculaire hôte-invité à a) 100 K, b) 196 K et c) 296 K**

Par ailleurs, cette même tendance est observée au niveau de la distance entre les atomes d'oxygène du ligand  $\mu^2$ -hydroxo et de la molécule d'éther qui interviennent dans la liaison hydrogène du complexe organométallique. Malheureusement, même avec ces analyses, il est impossible de confirmer la dépendance des interactions CH- $\pi$  à la température comme démontré par A. Arduini puisque plusieurs interactions intermoléculaires interfèrent dans ce système.

En revanche, on constate manifestement que la liaison hydrogène au sein du complexe hôte-invité dépend de la température puisque les distances intermoléculaires augmentent à mesure que l'on augmente la température. Bien que la dépendance de la force d'une liaison hydrogène ne soit pas facilement descriptible, il semble qu'elles sont effectivement plus fortes à basse température.<sup>47</sup>

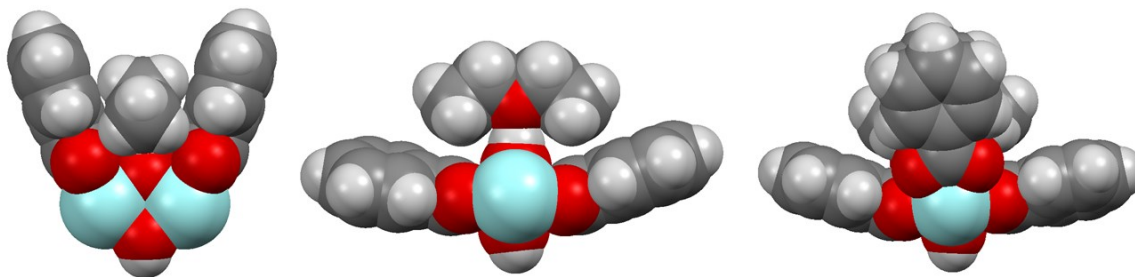
En fonction de la température, on constate par le fait même que le volume de la maille cristalline du complexe augmente. En fait, des volumes de 2390,5(5), 2428,40(4) et

2461,28(5) Å<sup>3</sup> témoignent de ce phénomène. Davantage de mesures de volumes en fonction de la température pourraient nous indiquer une tendance de laquelle nous pourrions certainement tirer des conclusions intéressantes. Malheureusement, ce travail est fastidieux en regard au fait qu'il nécessite plusieurs acquisitions de données cristallographiques (24 à 48 heures/acquisition) et ne sera pas discuté dans cet ouvrage.

#### 4.3.1.5 *La complémentarité*

La complémentarité est un paramètre morphologique du site d'interaction d'un complexe hôte-invité aussi important que la quantité et la force des interactions non covalentes entre ces deux partenaires. En fait, en analogie avec le modèle de la clé et la serrure de Fisher,<sup>48</sup> c'est l'un des facteurs prépondérants. Pour deux molécules qui possèdent les fonctionnalités nécessaires à la formation d'une liaison hydrogène, par exemple, cette dernière ne sera possible que si l'environnement autour de ce site de complexation le permet. Un milieu trop encombré peut prévenir l'interaction ou même altérer les paramètres géométriques optimaux qui favorisent une interaction.

Ce principe est la base des réactions biochimiques. Par exemple, l'enzyme  $\beta$ -galactosidase hydrolysera sélectivement le xyloglucan<sup>49</sup> alors que l' $\alpha$ -galactosidase hydrolysera les  $\alpha$ -galactosides terminaux des glycolipides et des glycoprotéines en monosaccharides.<sup>50</sup> Quant aux amylases, enzymes digestives contenues dans la salive, elles hydrolyseront une large gamme de polysaccharides en monosaccharides.<sup>51</sup> La différence de sélectivité est une conséquence de la conformation de la molécule invitée et de l'environnement chimique du site actif de ces deux enzymes.



*Figure 43. Complémentarité géométrique du complexe 3 sous différents points de vue.*

En regard aux paramètres optimaux qui favorisent une liaison hydrogène de ce complexe, l'angle donneur-H-accepteur est de  $176,33^\circ$  contrairement à une valeur  $180^\circ$ . Le site d'interaction n'est donc pas parfaitement favorable à ce type d'interaction. L'angle légèrement plus aigu obtenu peut s'expliquer par l'encombrement stérique (Figure 43.) dans la pseudocavité. Ceci préviendrait donc le rapprochement de la molécule d'éther du ligand hydroxyde.

De plus, d'autres substrats pourraient être accueillis à l'intérieur de cette pseudo-cavité dont la force des interactions intermoléculaires serait fonction de la complémentarité géométrique de l'hôte et de l'invité. Des études de complexation avec des dérivés éthers tels que le 2,4-diméthylfurane, le tétrahydrofurane et le diéthylthioéther pourrait permettre de mieux caractériser le type et la forces des interactions observées dans la cavité.

#### *4.3.2 Des preuves spectroscopiques de l'association en solution*

La section précédente fait une rétrospective des propriétés du complexe organométallique à l'état solide. La diffraction des rayons X est un outil excessivement utile pour l'étude de la géométrie des complexes ainsi que leurs interactions inter et intramoléculaires. Bien que l'étude de l'association de la molécule d'éther dans le complexe de zirconium à l'état solide soit très pertinente, l'association de ces molécules en solution est tout aussi intéressante. Elle fournit des informations supplémentaires sur la propension qu'ont les molécules à s'associer dans un système dynamique d'une complexité bien différente qu'à l'état solide.

Avant son analyse spectroscopique en solution, le composé **3** a été soumis à plusieurs heures d'ultra haut vide (UHV) afin de s'assurer qu'il soit complètement exempt de molécule de solvant. Ce faisant, l'étude de son association en solution a pu être effectuée. Avant de décrire la méthode utilisée, il est important d'expliquer brièvement les paramètres intervenant dans l'association d'une molécule en solution.

Contrairement à l'état solide ou cristallin, il existe une dynamique d'échange qui implique l'état libre et complexé. Dans une solution, il y a davantage d'interactions intermoléculaires de différentes natures. Évidemment, la molécule invitée interagit non seulement avec le complexe organométallique, mais aussi avec elle-même (à l'état libre) et les molécules de solvant introduit dans le système. De plus, les molécules de solvants peuvent aussi interagir avec le centre de la cavité par différents types d'interactions. Afin d'observer un phénomène d'échange en solution avec la pseudocavité, les interactions possibles entre le solvant et le complexe organométallique devront être minimisées.

Sachant cela, on exprime le phénomène d'échange en solution sous la forme d'un équilibre, plus ou moins favorisé, entre l'état complexé et l'état libre. L'état complexé sera d'autant plus favorisé que si les interactions favorables entre hôte-invité sont fortes. On peut donc déterminer la propension qu'ont deux partenaires à s'associer ensemble par une constante d'équilibre (Équation 2). Basée sur cette équation, la constante d'association est plus élevée si la concentration des espèces libres est faible.

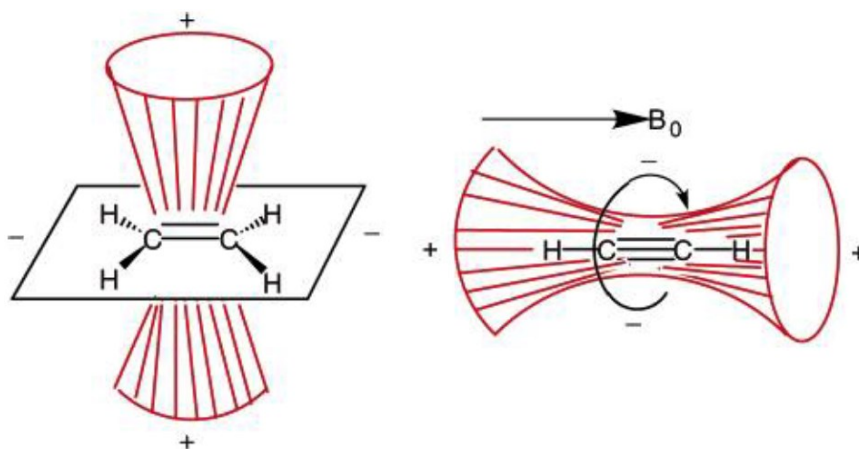
$$K_a = \frac{[Hôte \cdots Invité]}{[Hôte][Invité]} \quad (\text{Éq. 2})$$

Où  $K_a$  : constante d'association

Plusieurs techniques d'analyse en solution permettent de confirmer que cet échange existe. En effet, l'analyse par spectroscopie UV-Visible des espèces en solution en fonction de la concentration de l'invité permet de déterminer la constante d'association d'un système hôte-invité.<sup>52</sup> Plusieurs méthodes telles que la variation continue,<sup>53</sup> le rapport des pentes<sup>54</sup>

et le rapport molaire<sup>55</sup> peuvent être utilisées selon l'état du système. Ces méthodes peuvent générer une preuve réelle de l'interaction par l'apparition d'une bande d'absorbance caractéristique à un complexe de transfert de charges entre les deux espèces. Par contre, l'utilisation d'un appareil conventionnel de spectroscopie UV-Visible expose les composés organométalliques sensibles à l'air et l'humidité. La dégradation des composés en solution pourrait donc mener à de mauvaises conclusions.

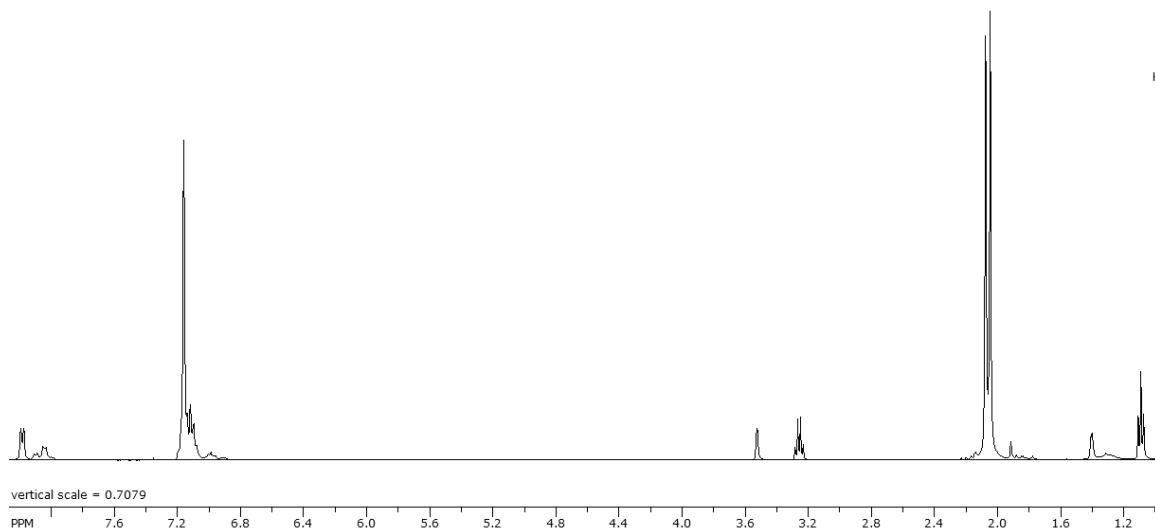
L'association hôte-invité peut aussi bien être étudiée par résonance magnétique nucléaire.<sup>26</sup> L'expérimentation se base sur le phénomène de blindage anisotrope créé par l'interaction du champ magnétique des noyaux aromatiques des parois de la pseudo-cavité avec la molécule invitée.<sup>56</sup> Tel que le démontre la Figure 44., l'interaction du champ magnétique de la molécule avec celui de l'appareil de RMN ( $B_0$ ) crée des cônes anisotropiques. Si les protons d'une molécule invitée se retrouvent dans l'un ou l'autre de ces cônes anisotropiques (- ou +) alors leurs déplacements chimiques s'en trouveront exacerbés ou diminués.



**Figure 44. Cônes anisotropiques (blindage (+) et déblindage (-)) pour l'éthène et l'acétylène.**

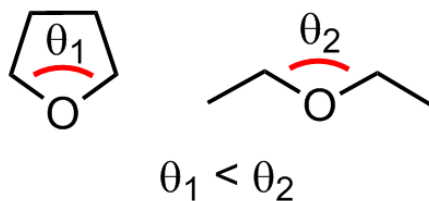
Pour l'analyse en solution des propriétés supramoléculaires du complexe organométallique en question, le choix du solvant deutéré est primordial : ce dernier doit favoriser l'insertion de la molécule invitée. Le benzène- $d_6$  est un très bon candidat puisqu'il ne contient pas de fonctionnalités qui pourraient permettre une liaison hydrogène avec l'hydroxyde situé dans

la pseudocavité du composé **3**. Malheureusement, le composé est insoluble dans celui-ci, y compris plusieurs autres solvants. L'analyse par RMN de ce produit ne permettrait aucune conclusion satisfaisante. On remarque que suite à l'ajout de quelque goutte de THF- $d_8$ , le complexe se solubilise et peut être analysé (Figure 45.).



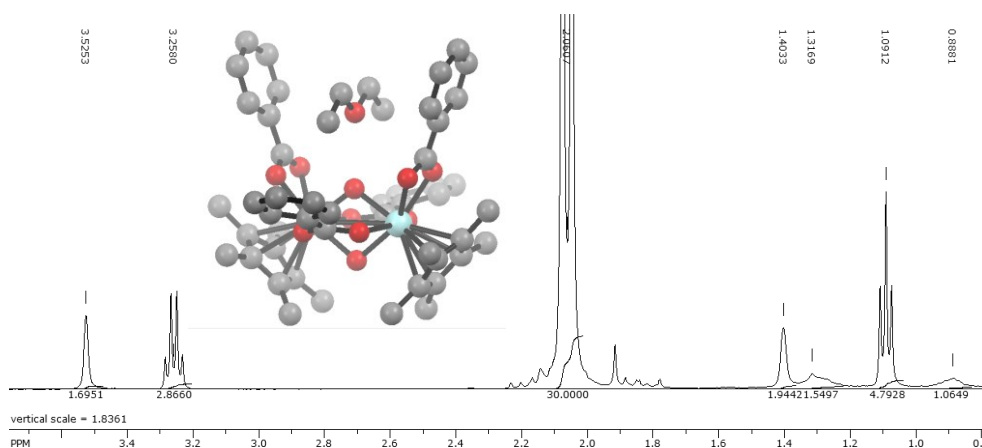
**Figure 45. Spectre RMN- $^1H$  du composé  $Cp^*_2Zr_2O_2-Ph_4$  (**3**) en solution dans le  $C_6D_6$ .**

Il est important de spécifier que l'ajout de THF- $d_8$  complexifie énormément ce système d'association hôte-invité. De même nature que l'éther diéthylique, le tétrahydrofurane peut lui aussi interagir avec le complexe organométallique. Contrairement à l'éther, l'angle C-O-C du THF est plus aigu que l'éther diéthylique (Figure 46.) puisqu'il y a de la tension au niveau de son cycle. Les électrons de la fonction éther du THF profitent donc d'un environnement beaucoup plus ouvert pour favoriser une interaction de type hydrogène. Conséquemment, son association dans le complexe de zirconium peut être favorisée par rapport à l'éther et c'est ce qui peut expliquer sa solubilisation. Par ailleurs, il existe aussi des interactions entre le THF et l'éther qui peuvent d'autant plus fausser les paramètres d'association. Considérant ces derniers facteurs, la quantification des paramètres thermodynamiques d'association n'est pas possible, mais de nombreux paramètres peuvent certes être discutés.



**Figure 46. Illustration des angles C-O-C dans les molécules de THF et d'Et<sub>2</sub>O.**

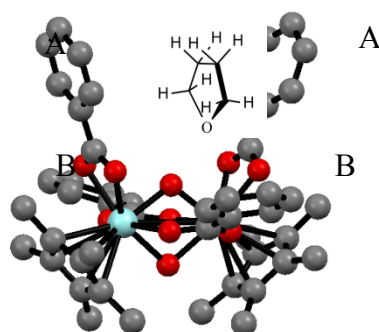
Premièrement, bien que le complexe hôte-invité ait été séché sous ultra haut vide (UHV) puis solubilisé dans le benzène-*d*<sub>6</sub> à l'aide de quelques gouttes de THF deutéré, le spectre RMN présenté dans la Figure 47. témoigne de la présence d'éther diéthylique par ses multiplets caractéristiques à 1,09 et 3,26 ppm. L'intégration des multiplets caractéristiques à la molécule d'éther diéthylique confirme la présence d'un complexe d'association 1 :1. Une fois solubilisée, la molécule d'éther diéthylique semble être extirpée du « site actif » du complexe organométallique. Cela peut s'expliquer par le fait que l'état dynamique d'une solution fait intervenir des interactions intermoléculaires qui ne sont pas présentes à l'état solide. Par exemple, les interactions invité-solvant peuvent favoriser l'extrusion de l'éther diéthylique du complexe.



**Figure 47. Spectre RMN-<sup>1</sup>H du composé Cp\*<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Ph<sub>4</sub> (3) dans C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.**

De plus, le triplet caractéristique des protons des carbones terminaux de la molécule d'éther est déplacé de 0,02 ppm vers les hauts champs en regard à la valeur de référence.<sup>57</sup> Ce léger déplacement chimique peut être attribué à l'anisotropie qu'induisent les ligands benzoate placés face à ces protons.

Le même phénomène est observé avec la molécule de THF, mais implique plutôt le singulet caractéristique des carbones voisins de l'atome d'oxygène. Il se déplace vers les bas champs de 0,05 ppm par rapport à la valeur de référence.<sup>57</sup> On peut donc en conclure que ces protons subissent, eux aussi, l'effet de l'anisotropie créé par les cycles aromatiques des ligands benzoate. Tel que le démontre la Figure 48., ces derniers ne peuvent être influencés par le cône anisotropique des ligands benzoate B compte tenu de la distance qui les sépare. Conséquemment, ils ne peuvent être influencés que par les ligands benzoate A.



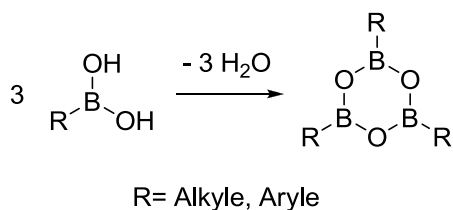
**Figure 48. Insertion d'une molécule de THF dans la pseudocavité du composé  $Cp^*_2Zr_2O_2-Ph_4$  (3).**

#### 4.4 Description du complexe $Cp^*_4Zr_4O_2-Ph_4$ (4)

Considérant l'objectif principal de synthèse d'un métallo-cavité de zirconium formé d'un cœur trimétallique, les conditions réactionnelles ont été modifiées en vue de permettre sa synthèse.



Les conditions de synthèse des métallo-cavitants de tantale développées dans le laboratoire Fontaine peuvent être une source d'inspiration. Ces métallo-cavitants sont obtenus à partir d'un équivalent de Cp\*TaMe<sub>4</sub>, deux équivalents d'eau et d'un équivalent d'acide boronique. Un dérivé de l'acide boronique est issu de cette réaction et n'est pas complètement consommé par la formation du métallo-cavitant. La formation de boroxine (Figure 49.) est conséquence de la condensation des acides boroniques, et ce, libérant 3 molécules d'eau. Conséquemment, l'eau est toujours en excès dans le milieu réactionnel bien que la quantité ajoutée ne l'est pas.



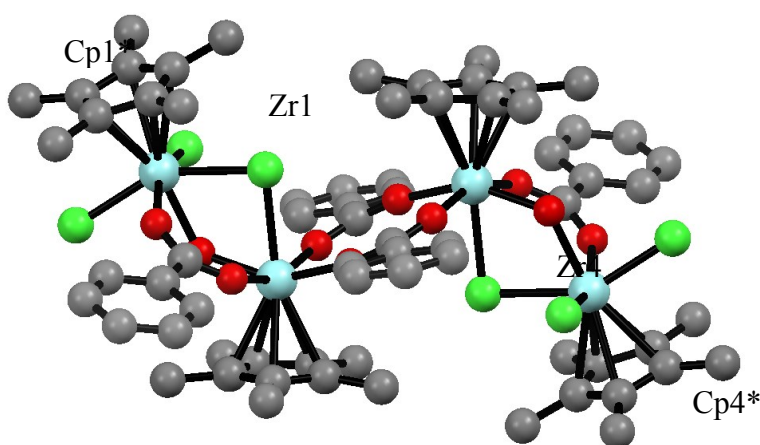
**Figure 49. Condensation des acides boroniques formant la boroxine.**

Contrairement à l'acide boronique, les acides carboxyliques utilisés dans notre système ne peuvent entrer en réaction de condensation. Il n'y a donc pas d'eau de libéré dans le milieu réactionnel. Puisque la structure du métallo-cavitant de zirconium souhaité dénombre 5 ligands hydroxydes, les conditions réactionnelles ont donc été ajustées à Cp\*ZrCl<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O:C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH 1:2:1.

Suite à ces considérations, le composé **4** (Figure 50) a été obtenu. On constate rapidement que ce composé n'est pas le résultat attendu. Le paramètre stœchiométrique n'influence donc pas la réactivité comme souhaité puisque le ratio ainsi obtenu est de Cp\*ZrCl<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O:BrPhCOOH 1:0,5:1 plutôt que 1:2:1.

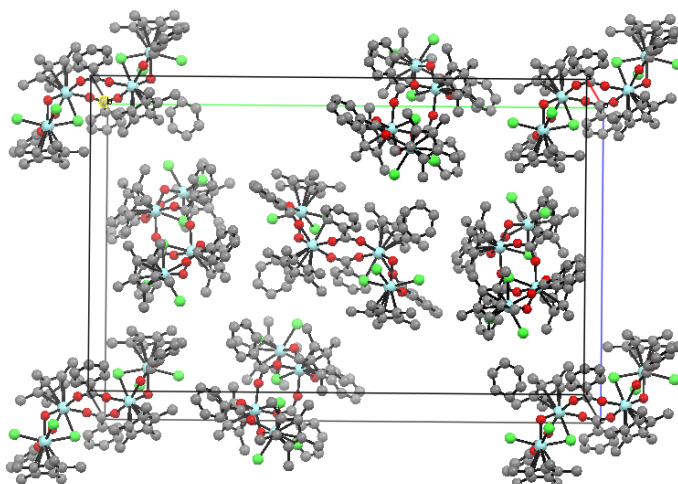
Ce complexe organométallique contient quatre atomes de zirconium en géométrie octaédrique. Zr2 et Zr3 n'ont qu'un seul ligand μ<sup>2</sup>-chloro dans leur sphère de coordination pontant les atomes Zr1-Zr2 et Zr2-Zr3. Pour leur part, les atomes Zr1 et Zr4 ont deux ligands chloro en coordination simple et un ligand μ<sup>2</sup>-chloro. Par ailleurs, cette structure

contient des ligands  $\mu^2$ -hydroxo pontant les atomes Zr1-Zr2 et Zr2-Zr3. Les distances Zr1-Zr2 et Zr3-Zr4 sont de 3,781 Å et 3,766 Å respectivement alors que la distance Zr2-Zr3 est de 5,217 Å. Cette différence s'explique par la présence de ligands hydroxo et chloro pontant les atomes de zirconium. Comme discuté précédemment, ces ligands induisent un rapprochement des atomes de zirconium. Or, les atomes Zr2 et Zr3 ne sont pontés que par des ligands  $\mu^2$ -benzoate ce qui entraîne une distance Zr-Zr plus longue. Par ailleurs, le composé suivant ne possède qu'un centre d'inversion et son groupe ponctuel est donc  $C_i$ .



**Figure 50. Illustration ORTEP du complexe  $Cp^*_4Zr_4O_2-Ph_4$  (4). Tous les atomes d'hydrogène ont été supprimés par souci de clarté. Gris : carbone; vert : chlore; rouge : oxygène; bleu : zirconium.**

D'un volume de 11450,2(2) Å<sup>3</sup>, la maille cristalline (Figure 51. ) contient 9 molécules. Elles sont généralement en contact de Van der Waals entre elles par leur ligand carboxylate et Cp\*. Par ailleurs, une molécule de benzène s'intercale dans la maille cristalline et favorise des interactions intermoléculaires avec les complexes organométalliques.

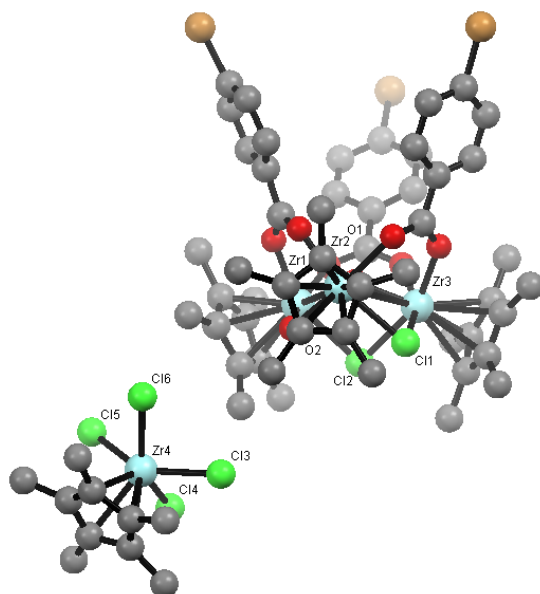


*Figure 51. Maille cristalline du composé  $Cp^*_4Zr_4O_2-Ph_4$  (4).*

#### 4.5 Description du complexe $Cp^*_3Zr_3Cl_2-(BrPh)_3$ (5)

Tel que les résultats des sections précédentes le démontrent, il y a principalement formation de composés dimériques/oligomériques formés de ligands carboxylates. Afin de diversifier l'éventail de composés possibles, on vise à affaiblir les liaisons  $Zr-O_{Carboxylates}$ . L'acidité de l'acide carboxylique utilisé peut jouer un rôle déterminant dans la formation du métalloccavitant par le fait que sa contribution électronique dans la formation de ces liaisons est différente. Ainsi, on souhaite établir un protocole de synthèse de nouveaux composés organométalliques. Par ailleurs, en fournissant davantage d'énergie au système, on souhaite favoriser la formation de nouveaux composés, comme le métalloccavitant.

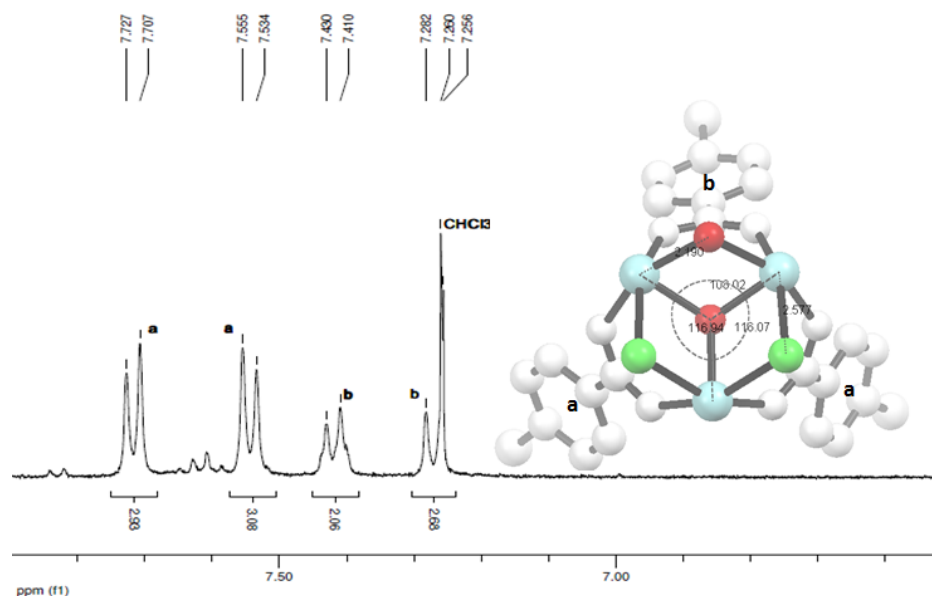
Suite à l'emploi de l'acide bromobenzoïque plutôt que l'acide benzoïque dans notre protocole de synthèse, la Figure 52 démontre l'obtention d'un métalloccavitant de zirconium chargé positivement. Ce métalloccavitant a l'espèce de zirconium  $Cp^*ZrCl_4$  comme contre-ion.



**Figure 52. Illustration ORTEP du complexe  $Cp^*_3Zr_3Cl_2-(BrPh)_3$  (5). Tous les atomes d'hydrogène ont été supprimés par souci de clarté. Jaune : brome; gris : carbone; vert : chlore; rouge : oxygène; bleu : zirconium.**

Seules deux molécules d'eau ont réagi pour s'incruster dans la structure de ce complexe sous forme de ligand  $\mu^2$ -hydroxo et  $\mu^3$ -oxo. Ces derniers sont placés respectivement en configuration *cis* et *trans* par rapport aux ligands Cp1\* et Cp2\*. Bien qu'il soit difficile de détecter la présence d'atomes d'hydrogène par diffraction des rayons X sur les ligands hydroxo, il est possible de le déterminer à l'aide de la longueur des liaisons Zr-O. En effet, les liaisons Zr- $\mu^2$ -OH sont généralement plus longues que les liaisons Zr- $\mu^2$ -O. D'après les travaux de Roesky et ses collègues,<sup>58</sup> les distances Zr- $\mu^2$ -O sont d'environ 1,945 Å à 2,106 Å et celle de Zr- $\mu^2$ -OH plutôt de l'ordre de 2,160 Å. Or, les distances Zr1-O2 et Zr2-O2 de ce complexe étant de 2,180(7) Å et 2,190(6) Å respectivement. Nous sommes donc en présence d'un ligand hydroxyle. Par ailleurs, la nature de l'atome d'oxygène pontant trois atomes de zirconium peut être attribuée de la même façon. On catégorise les distances Zr- $\mu^3$ -O et Zr- $\mu^3$ -OH aussi en rapport à leurs distances caractéristiques moyennes respectives de 2,060 à 2,095 Å et 2,170 à 2,410 Å.<sup>59</sup> Le ligand en présence s'apparente à un ligand  $\mu^3$ -O puisque les distances moyennes Zr1-2-3-O1 sont en moyenne de 2,102 Å.

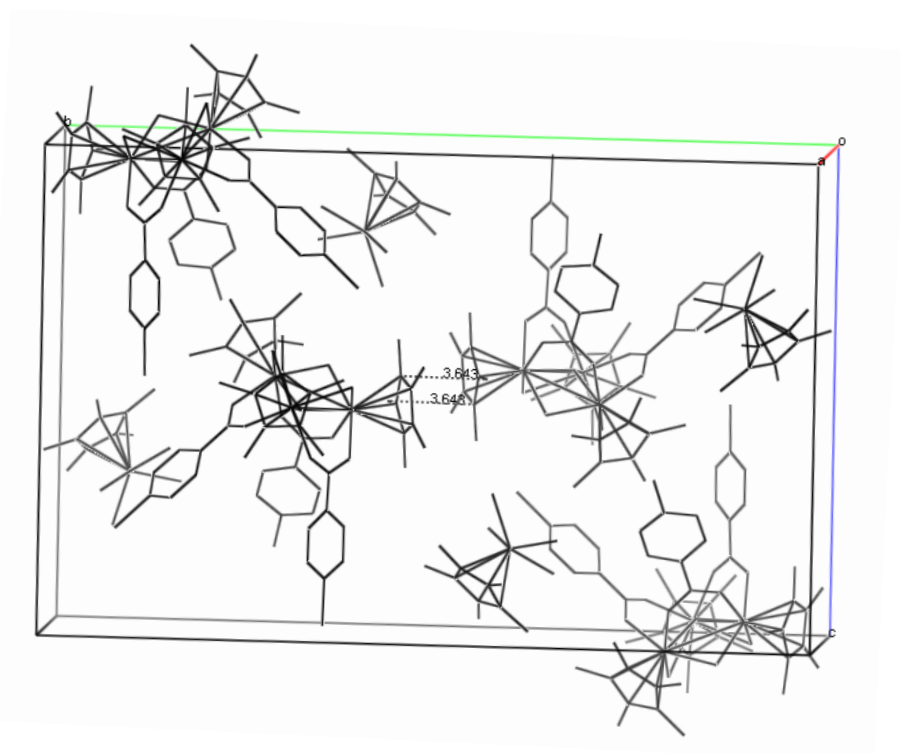
À première vue, il semble évident que le complexe adopte une symétrie  $C_3$ , mais il ne contient qu'un plan miroir. En fait, cette symétrie est conséquence de la présence de deux ligands  $\mu^2$ -chloro disposés en configuration *cis* par rapport au ligand Cp\* du troisième Zr dont les longueurs moyennes Zr- $\mu^2$ -Cl sont de 2,580 Å contrairement à des longueurs de 2,186 Å pour les distances Zr- $\mu^2$ -O. Ceci résulte en deux distances plus longues pour Zr2-Zr3 (3,556 Å) et Zr3-Zr1 (3,581 Å) que Zr1-Zr2 (3,416 Å). Ces observations résultent en deux multiplets bien distincts dans le spectre RMN  $^1\text{H}$  (Figure 53.). Tel que démontré dans ce spectre, les protons des ligands 4-bromobenzoate «a» sont déblindés d'environ 0,29 ppm par rapport aux protons du ligand «b».



**Figure 53. Spectre RMN  $^1\text{H}$  du composé  $\text{Cp}^*_3\text{Zr}_3\text{Cl}_2-(\text{BrPh})_3$  (5).**

On suggère donc que la structure du cœur est composée de  $(\mu^2\text{-Cl})_2(\mu^2\text{-OH})(\mu^3\text{-O})$ . Les atomes de zirconium sont tous dans un environnement pseudo-octaédrique. Les angles  $\text{Cp}3^*\text{Centroid-Zr3-}\mu^3\text{-O}$  sont en moyenne de  $177,34^\circ$  alors que les angles  $\text{Cp}2\text{-}3^*\text{Centroid-Zr2-}3\text{-}\mu^3\text{-O}$  sont de  $174,8^\circ$ . Par ailleurs, les angles Zr- $\mu^2$ -Cl-Zr sont en moyenne de  $87,5^\circ$  alors que l'angle Zr- $\mu^2$ -O-Zr est de  $102,8^\circ$ . Ceci suggère donc que la présence de liaisons Zr-Cl plus longues n'est pas compensée par les distances et les angles des liaisons fortes Zr-O-Zr,

mais plutôt par les angles  $Zr-\mu^2-Cl-Zr$ . Les distances  $Zr-O$  sont toutes de l'ordre de 2,157 Å hormis les distances  $Zr-\mu^3-O$  qui sont de 2,102 Å. Conséquemment, les angles  $Zr1-\mu^3-O-Zr2$ ,  $Zr2-\mu^3-O-Zr3$  et  $Zr3-\mu^3-O-Zr1$  sont respectivement de 108,2°, 116,07° et 116,94°. Ces angles placent le ligand  $\mu^3$ -oxo dans un environnement pseudotétraédrique : le doublet d'électrons libres pointant vers la base du cône formé par la cavité. L'angle plus aigu de 108,2°  $Zr1-\mu^3-O-Zr2$  est créé par les distances  $Zr1-\mu^2-O$  et  $Zr2-\mu^2-O$  plus courtes que les distances  $Zr-Cl$  responsables des angles  $Zr2-\mu^3-O-Zr3$  et  $Zr3-\mu^3-O-Zr1$  plus obtus. On peut donc imaginer qu'une structure composée exclusivement de ligands pontant  $\mu^2-O$  verrait le ligand  $\mu^3-O$  en géométrie de pseudopyramide trigonale.

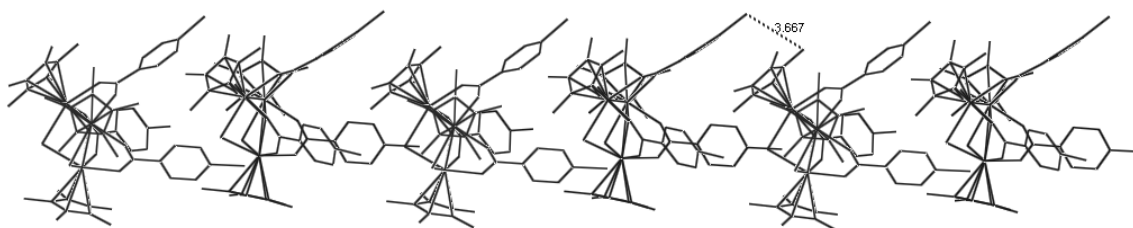


**Figure 54. Maille cristalline du composé  $Cp^*_3Zr_3Cl_2-(BrPh)_3$  (5).**

Tel que le démontre la Figure 54., la maille cristalline, d'un volume de 7537,9(2)Å<sup>3</sup>, est composée de 4 métallocaivants respectivement accompagnés de leur contre-ion ( $Cp^*ZrCl_4^-$ ). Comme discuté pour le composé **3**, il existe aussi des contacts de Van der Waals entre

deux ligands Cp\* adjacents appartenant tous deux à des métallocaivants distincts. Les contacts de Van der Waals témoignent de distances C-C de 3,643 Å et sont synonymes des interactions CH- $\pi$  typiques. Il semble que ce type d'interaction soit favorisé dans une maille cristalline de composés ayant des ligands Cp\*.

Par ailleurs, on observe un contact de Van der Waals entre l'atome de brome d'un des ligands 4-bromobenzoate et un hydrogène du ligand Cp\* d'un métallocaivant voisin. On conclut donc qu'un métallocaivant interagit avec la partie inférieure d'un autre métallocaivant. Il peut s'agir d'une interaction hydrogène faible dont la distance est de 3,667Å, par contre, rien n'indique que ceci provient d'un artéfact provenant de l'empilement cristallin. Selon la Figure 55., chaque métallocaivant accueille une certaine portion de la partie inférieure d'un autre métallocaivant dans sa cavité formant un arrangement colonnaire. On peut donc imaginer qu'une même structure dotée de ligands carboxylates plus longs pourrait accommoder la structure d'un second métallocaivant tel qu'on le constate dans les travaux de Fontaine F.-G. et ses collègues.<sup>60</sup>



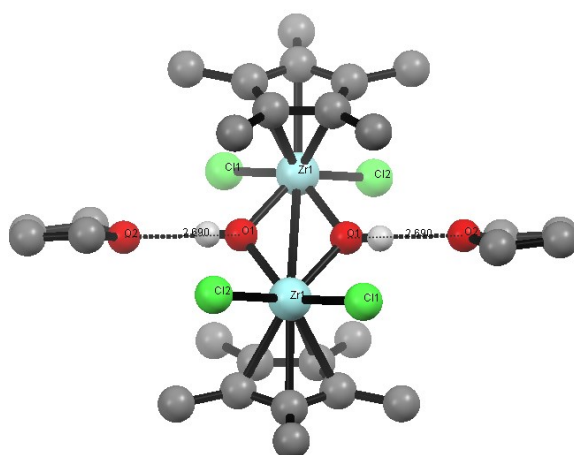
**Figure 55. Empilement des composés  $\text{Cp}^*_3\text{Zr}_3\text{Cl}_2\text{-(BrPh)}_3$  (5) à l'état cristallin.**

#### 4.6 Description du composé $\text{Cp}^*_2\text{Zr}_2\text{Cl}_4(\mu^2\text{-OH})_2(\text{THF})_2$ (6)

Une seconde structure est issue de la même réaction ayant produit le composé **5**. Un dimère de zirconium composé de deux ligands  $\mu^2\text{-OH}$  pontant les deux atomes de zirconium

(Figure 56.) est également obtenu. Pour ce complexe, les ligands hydroxo ont été identifiés par diffraction des rayons X du cristal.

Dans ce cas spécifique, déterminer la nature de ces ligands (oxo ou hydroxo) que par la longueur des liaisons Zr-O est difficile puisque leur distance moyenne de 2,120 Å s'approche de la gamme de 1,945 à 2,106 Å pour les liaisons  $\mu^2$ -OH décrite dans la section précédente.

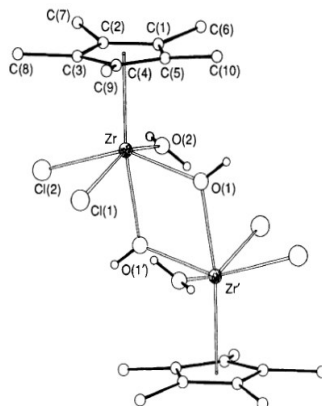


**Figure 56. Illustration ORTEP du complexe  $Cp^*_2Zr_2Cl_4(\mu^2-OH)_2(THF)_2$  (6). Tous les atomes d'hydrogène, sauf les hydroxydes, ont été supprimés par souci de clarté. Gris : carbone; vert : chlore; rouge : oxygène; bleu : zirconium.**

Les atomes de zirconium sont en géométrie pyramide à base carrée et les ligands hydroxyles et chlorures sont disposés en configuration *cis* par rapport aux ligands Cp\*. La distance Zr-Zr de 3,488 Å plutôt que 5,215 Å pour le composé  $Cp^*_2Zr_2-Ph_4Cl_2$  (2) suggère à nouveau que les ligands hydroxydes pontant induisent le rapprochement des atomes de zirconium. Par ailleurs, le système en présence possède une distance Zr1-Zr2 légèrement plus longue que le composé 3. Puisqu'il est question d'une différence très légère, il ne serait pas raisonnable de croire que les ligands carboxylates puissent expliquer cette légère différence de structure.



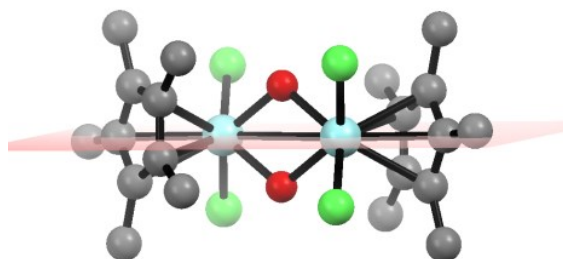
Tel que le démontre la Figure 57., une structure semblable (complexe 7) a déjà été résolue.<sup>28</sup> Cette dernière est issue de la réaction d'un équivalent de Cp\*ZrCl<sub>3</sub> avec deux équivalents de LiOH et un équivalent d'eau. Elle diffère dans sa structure que par la présence de deux ligands H<sub>2</sub>O en *cis* par rapport au ligand Cp\*. Les distances Zr-O (complexe 7) et Zr-O1'(complexe 6) sont de 2,081 et 2,120 Å. Comparativement à notre système, cette mince différence au niveau des longueurs des liaisons est difficilement attribuable à un facteur particulier. Il est possible qu'une simple différence dans la géométrie influence ces distances. Par ailleurs, l'angle Zr-O-Zr (complexe 7) de 114° est supérieur à un angle de 110° pour le complexe 6.



**Figure 57. Représentation ORTEP d'un complexe organométallique issue de la littérature (Complexe 7).**

Contrairement au complexe présenté dans le paragraphe précédent, la structure du complexe Cp\*<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(μ<sup>2</sup>-OH)<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub> contient deux molécules de THF avec lesquelles il y a interactions de type «pont hydrogène» avec chacun des ligands μ<sup>2</sup>-hydroxo. Effectivement, une distance O-O de 2,690 Å et un angle de 174,93° représente une liaison hydrogène modérément forte. Qualitativement, cette liaison hydrogène paraît plus forte que celle pour le complexe Cp\*<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Ph<sub>4</sub> puisque la distance O-O entre l'espèce hôte et invité est plus courte de 0,073Å. Par ailleurs, la molécule de THF est dans un environnement moins encombré stériquement que la molécule d'éther dans le complexe Cp\*<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Ph<sub>4</sub>

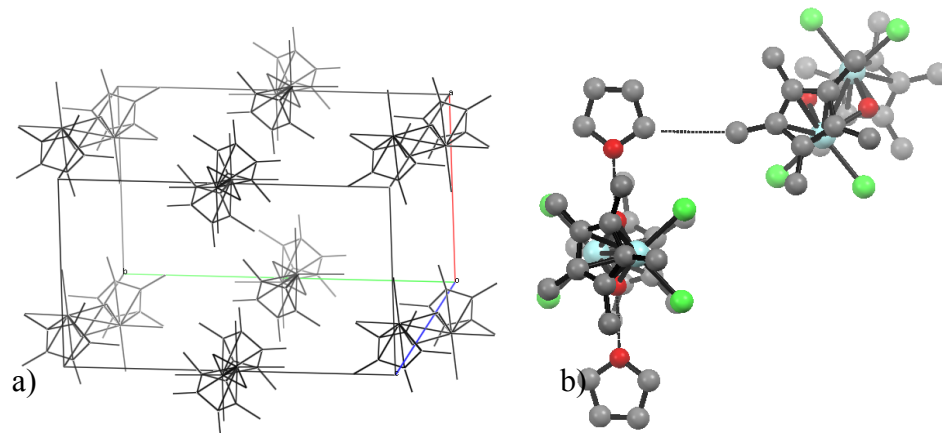
puisque cette dernière molécule ne contient pas de ligand carboxylate, mais des atomes de chlorures avec lesquels il n'y a pas de contact de Van der Waals.



**Figure 58. Plan de symétrie du composé  $Cp^*_2Zr_2Cl_4(\mu^2-OH)_2(THF)_2$  (6).**

Le groupe ponctuel  $C_{2h}$  (Figure 58.) de cette molécule s'explique par le fait qu'il y a un axe de rotation propre  $C_2$ , un plan de symétrie perpendiculaire à cet axe et un centre d'inversion.

La maille cristalline (Figure 59. a) d'un volume de  $1663,60(3) \text{ \AA}^3$  contient un total de 8 molécules et s'organise de façon à ce que les ligands Cp\* se fassent face. Or, il n'existe pas de contact de Van der Waals entre ces ligands contrairement aux complexes décrits précédemment. Il y a plutôt des interactions intermoléculaires par l'intermédiaire des molécules de THF qui est en contact de Van der Waals avec d'autres complexes (Figure 59. b)).



**Figure 59. a) Maille cristalline du composé 6 ainsi qu'une b) représentation des interactions intermoléculaires à l'état cristallin.**



## Chapitre 5 Conclusion et perspectives

En conclusion, nos tentatives d'obtenir des métallocavitants de pentaméthylecyclopentadiényle de zirconium a mené à l'obtention d'une panoplie de nouveaux complexes organométalliques (**1** à **6**). L'utilisation du complexe précurseur  $\text{Cp}^*\text{ZrCl}_2$  ne mène qu'à la substitution d'un seul ligand chlorure par un ligand carboxylate. La modulation du pH de la solution lors de la synthèse ne favorise guère la formation du métallocavitant recherché, mais mène à l'hydrolyse complète du précurseur et n'en résulte qu'un précipité insoluble.

Compte tenu de ces résultats, l'utilisation du précurseur de  $\text{Cp}^*\text{ZrCl}_3$  a mené à l'obtention d'un mélange de dimères de zirconium. L'un des complexes ainsi obtenus démontre d'intéressantes propriétés d'association hôte-invité.

Ces interactions ont été analysées par diffraction des rayons X à l'état solide et par résonance magnétique nucléaire en solution. La structure optimisée du complexe obtenu démontre d'intéressantes propriétés d'additivités des interactions intermoléculaires qui favorisent l'encapsulation d'une molécule d'éther diéthylique. Cette dernière semble être retenue dans la pseudocavité par deux vecteurs d'interactions perpendiculaires l'un à l'autre. En effet, une liaison hydrogène retient la molécule d'éther au bas de la cavité alors que des interactions de type  $\text{CH}-\pi$  avec les ligands carboxylates de la molécule la retient bien au centre de celle-ci, et ce, perpendiculairement à l'interaction hydrogène. Par ailleurs, il semble que ce complexe soit un exemple de complémentarité structurale avec la molécule invitée. Cette dernière accommode relativement bien la forme de la pseudocavité tout en favorisant l'orientation de ses groupements fonctionnels pour de meilleures interactions intermoléculaires. Davantage d'études pourraient être menées quant à la variation de la nature de la molécule invitée. En effet, des études d'association du diméthylfurane au cœur de la cavité pourraient être intéressantes. La tension de cycle du furane pourrait maximiser l'interaction hydrogène avec le ligand  $\mu^2$ -hydroxo au centre de la cavité. Par ailleurs, la conjugaison des électrons  $\pi$  au travers du cycle pourrait favoriser des interactions d'empilement d'orbitales  $\pi$  avec les ligands carboxylate en périphérie.

Considérant l'objectif initial d'obtenir un métallocavitant, les conditions réactionnelles ont été changées afin d'étudier la réactivité du système. Premièrement, un changement au niveau de la stœchiométrie a résulté en l'obtention d'un composé organométallique complexe (4). De plus, la formation de ce complexe est accompagnée de dégradation. L'excès d'eau ajouté au milieu semble donc défavoriser l'obtention d'un métallocavitant bien qu'initialement devait favoriser son obtention.

Compte tenu de ces résultats décevants, la nature du ligand carboxylate utilisé a été changée. Effectivement, l'utilisation de l'acide 4-bromobenzoïque plutôt que l'acide benzoïque dans les mêmes conditions réactionnelles a mené à la formation d'un métallocavitant chargé (5). Contrairement au métallocavitant de tantale et de zirconium connu, les ligands pontant les atomes de zirconium ne sont pas tous de la même nature. En effet, deux ligands chlorure pontant restent à être substitués par des ligands hydroxo ou oxo. Cette différence structurelle démontre son effet sur la symétrie du complexe, mais aussi sur sa stabilité. Malheureusement, ce complexe se dégrade au contact de l'oxygène de l'air. Malgré cette observation, il serait intéressant de mettre en réaction le métallocavitant avec quelques équivalents d'eau, dans une atmosphère contrôlée, afin de substituer les ligands  $\mu^2$ -chloro pontant par des ligands hydroxo ou oxo.

Par ailleurs, l'empilement des métallocavitants dans la maille cristalline démontre des propriétés d'association hôte-invité sur lui-même. Le bas d'un métallocavitant est partiellement recouvert par la cavité de son voisin immédiat favorisant ainsi un empilement colonnaire. Puisque le complexe 5 est chargé positivement, on pourrait espérer favoriser l'encapsulation d'une molécule chargée négativement dans cette cavité. Une fois le métallocavitant recherché obtenu, des études de stabilité et d'association avec différents composés organiques pourraient être menées. Ceci pourrait mener à l'étude de l'association de molécules électroniquement pauvres en électrons pour des études en catalyse basique ou d'autres applications.

Dans le but d'étendre l'étude de la réactivité des composés de zirconium avec les ligands carboxylates, le dérivé  $Cp^*ZrMe_3$  pourrait être synthétisé à partir du composé  $Cp^*ZrCl_3$  à l'aide de méthyllithium. Sa réactivité pourrait d'autant plus être étudiée dans les mêmes

conditions que la synthèse des métallocavitants de tantale, cette fois avec des ligands carboxylates.

En conclusion, les travaux décrits dans ce document font état d'un système complexe hautement réactif avec lequel il est difficile de tirer de nombreuses conclusions générales. Des travaux d'optimisation réactionnelle devront être mis en place afin de réduire la réactivité des précurseurs et de favoriser l'obtention d'un seul produit plutôt qu'un mélange. Considérant la complexité des structures organométalliques obtenues, l'analyse des cristaux par diffraction des rayons X est primordiale. Cette seule méthode peut par contre être la cause de plus longs et périlleux travaux considérant le temps et la chance que cela requiert.





## Bibliographie

- 1 Moran, J. R.; Karbach, S.; Cram, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5826.
- 2 Lehn, J.-M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, *29*, 1304.
- 3 Araki, K.; Akao, K.; Ikeda, A.; Suzuki, T.; Shinkai, S. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 73.
- 4 Murayama, H.; Tomonoh, S.; Alford, J. M.; Karpuk, M. E. *Full. Nanotub. Carbon. Nanostruct.* **2005**, *12*, 1.
- 5 Atwood, J. L.; Koutsantonis, G. A.; Raston, C. L. *Nature* **1994**, *368*, 229.
- 6 Cram, D. J.; Choi, H. J.; Bryant, J. A.; Knobler, C. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7748.
- 7 Warmuth, R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1347.
- 8 Liu, X.; Chu, G.; Moss, R. A.; Sauers, R. R.; Warmuth, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1994.
- 9 (a) Pochorovski, I.; Boudon, C.; Gisselbrecht, J.-P.; Ebert, M.-O.; Schweizer, W. B.; Diederich, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 262; (b) Pochorovski, I.; Ebert, M.-O.; Gisselbrecht, J.-P.; Boudon, C.; Schweizer, W. B.; Diederich, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14702.
- 10 (a) Hooley, R. J.; Rebek, J., Jr. *Chem. Bio.* **2009**, *16*, 255; (b) Gissot, A.; Rebek, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7424; (c) Shenoy, S. R.; Pinacho Crisóstomo, F. R.; Iwasawa, T.; Rebek, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5658.
- 11 a) Amouri, H.; Desmarets, C.; Moussa, J. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 2015; (b) Dionisio, M.; Schnorr, J. M.; Michaelis, V. K.; Griffin, R. G.; Swager, T. M.; Dalcanale, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6540; (c) Jankolovits, J.; Cutland Van-Noord, A. D.; Kampf, J. W.; Pecoraro, V. L. *Dalt. Trans.* **2013**, *42*, 9803; (d) Meyer, E. A.; Castellano, R. K.; Diederich, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1210; (e) Otsuka, K.; Kondo, T.; Nishiyabu, R.; Kubo, Y. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 5782; (f) Pappalardo, A.; Amato, M. E.; Ballistreri, F. P.; Tomaselli, G. A.; Toscano, R. M.; Trusso Sfrassetto, G. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 7684; (g) Pinalli, R.;

- Dalcanale, E. *Acc. Chem. Res.* **2012**, *46*, 399; (h) Poorters, L.; Armspach, D.; Matt, D.; Toupet, L.; Jones, P. G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2663.
- 12 (a) Becket, G.; Schep, L. J.; Tan, M. Y. *Int. J. Pharm.* **1999**, *179*, 65; (b) Menuel, S.; Joly, J.-P.; Courcot, B.; Elysée, J.; Ghermani, N.-E.; Marsura, A. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 1706; (c) Thatiparti, T. R.; Shoffstall, A. J.; von Recum, H. A. *Biomaterials* **2010**, *31*, 2335; (d) Mathiron, D.; Marçon, F.; Dubaele, J.-m.; Cailleu, D.; Pilard, S.; Djedaïni-pilard, F. *J. Pharm. Sci.* **2013**, *102*, 2102; (e) Zhang, Y. J.; Huang, M. X.; Zhang, Y. P.; Armstrong, D. W.; Breitbach, Z. S.; Ryoo, J. J. *Chirality* **2013**, *25*, 735.
- 13 (a) Zerkoune, L.; Angelova, A.; Choisnard, L.; Gèze, A.; Wouessidjewe, D.; Lesieur, S. *MATEC Web of Conferences* **2013**, *4*, 1; (b) Morin-Crini, N.; Crini, G. *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38*, 344.
- 14 Youwei, Y.; Yinzhe, R. *Int. J. Agro.* **2013**, *2013*, 8.
- 15 (a) Walker, S.; Oun, R.; McInnes, F. J.; Wheate, N. J. *Isr. J. Chem.* **2011**, *51*, 616; (b) Jon, S. Y.; Ko, Y. H.; Park, S. H.; Kim, H.-J.; Kim, K. *Chem. Commun.* **2001**, *19*, 1938; (c) Kaifer, A. E. *ChemPhysChem* **2013**, *14*, 1107; (d) Yang, H.; Liu, Y.; Liu, K.; Yang, L.; Wang, Z.; Zhang, X. *Langmuir* **2013**, *29*, 12909.
- 16 Monnereau, L.; Sémeril, D.; Matt, D.; Toupet, L. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 9237.
- 17 Frischmann, P. D.; MacLachlan, M. J. *Chem. Commun.* **2007**, 4480.
- 18 Frischmann, P. D.; Gallant, A. J.; Chong, J. H.; MacLachlan, M. J. *Inorg. Chem.* **2007**, *47*, 101.
- 19 Frischmann, P. D.; MacLachlan, M. J. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 871.
- 20 Crabtree, R. H., *The organometallic chemistry of the transition metals*. 4th ed.; John Wiley and Sons Inc.: 2005.
- 21 Lindsay, V. N. G.; Lin, W.; Charette, A. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 163835.
- 22 Wang, M.; Vajpayee, V.; Shanmugaraju, S.; Zheng, Y.-R.; Zhao, Z.; Kim, H.; Mukherjee, P. S.; Chi, K.-W.; Stang, P. J. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 1506.
- 23 Sigouin, O.; Garon, C. N.; Delaunais, G.; Yin, X.; Woo, T. K.; Decken, A.; Fontaine, F.-G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4978.

- 24 Garon, C. N.; Gorelsky, S. I.; Sigouin, O.; Woo, T. K.; Fontaine, F. d. r.-G. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 1699.
- 25 Garon, C. N.; Daigle, M.; Levesque, I.; Dufour, P.; Iden, H.; Tessier, C.; Maris, T.; Morin, J. F.; Fontaine, F. G. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 10384.
- 26 Gaede Holly, C., NMR Exchange Spectroscopy. In *Modern NMR Spectroscopy in Education*, American Chemical Society: 2007; Vol. 969, p 176.
- 27 Atkins, P.; Paola, J. d., *Physical chemistry*. 8th ed.; Oxford University Press: 2006.
- 28 Li, J.; Gao, Z.; Han, L.; Gao, L.; Zhang, C.; Tikkanen, W. *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 3444.
- 29 Jutzi, P. *Comments Inorg. Chem.* **1987**, *6*, 123.
- 30 (a) Jones, P. G. *Chem. Br.* **1981**, *17*, 222; (b) Spingler, B.; Schnidrig, S.; Todorova, T.; Wild, F. *CrystEngComm* **2012**, *14*, 751.
- 31 Threlkel, R. S.; Bercaw, J. E. *J. Organomet. Chem.* **1977**, *136*, 1.
- 32 Habermas, K. L.; Denmark, S. E.; Jones, T. K., The Nazarov Cyclization. In *Organic Reactions*, John Wiley & Sons, Inc.: 2004.
- 33 Manriquez, J. M.; Mcalister, D. R.; Rosenberg, E.; Shiller, A. M.; Williamson, K. L.; Chan, S. I.; Bercaw, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3078.
- 34 Blenkins, J.; Hessen, B.; Van Bolhuis, F.; Wagner, A. J.; Teuben, J. H. *Organometallics* **1987**, *6*, 459.
- 35 Martín, A.; Mena, M.; Palacios, F. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *480*, c10.
- 36 Engelhardt, L. M.; Papasergio, R. I.; Raston, C. L.; White, A. H. *Organometallics* **1984**, *3*, 18.
- 37 Hidalgo, G.; Pellinghelli, M. A.; Royo, P.; Serrano, R.; Tiripicchio, A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1118.
- 38 Bishop, R., New Aspects of Aromatic  $\pi\cdots\pi$  and C-H $\cdots\pi$  Interactions in Crystal Engineering. In *The Importance of Pi-Interactions in Crystal Engineering*, John Wiley & Sons, Ltd: 2012; p 41.
- 39 Ballester, P.; Biros, S. M., CH- $\pi$  and  $\pi$ - $\pi$  Interactions as Contributors to the Guest Binding in Reversible Inclusion and Encapsulation Complexes. In *The Importance of Pi-Interactions in Crystal Engineering*, John Wiley & Sons, Ltd: 2012; p 79.
- 40 Kang, J.; Rebek, J. *Nature* **1996**, *382*, 239.

- 41 Schalley, C. A., Introduction. In *Analytical Methods in Supramolecular Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2007; p 1.
- 42 Desiraju, G. R. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 565.
- 43 Jeffrey, G. A., *An introduction to hydrogen bonding*. Oxford University Press: Oxford, 1997.
- 44 Goh, C.-S.; Milburn, D.; Gerstein, M. *Curr. Opin. Struct. Biol.* **2004**, *14*, 104.
- 45 Kenneth C. Holmes; Isabel Angert; F. Jon Kull; Werner Jahn; Schröder, R. R. *Nature* **2003**, *425*, 423.
- 46 Arduini, A.; Caciuffo, R.; Geremia, S.; Ferrero, C.; Ugozzoli, F.; Zontone, F. *Supramol. Chem.* **1998**, *10*, 125.
- 47 Dougherty, R. C. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 7372.
- 48 (a) Koshland, D. E. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *33*, 2375; (b) Fisher, E. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1890**, *23*, 2611.
- 49 Husain, Q. *Crit. Rev. Biotechnol.* **2010**, *30*, 41.
- 50 Katrolia, P.; Rajashekhara, E.; Yan, Q.; Jiang, Z. *Crit. Rev. Biotechnol.* **2014**, *34*, 307.
- 51 Campbell, N. A.; Reece, J. B., *Biologie*. ERPI, ed.; 2007.
- 52 Hirose, K., Determination of Binding Constants. In *Analytical Methods in Supramolecular Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2007; p 17.
- 53 Tsuchida, R. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1935**, *10*, 27.
- 54 Harvey, A. E.; Manning, D. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 4488.
- 55 Yoe, J. H.; Jones, A. L. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **1944**, *16*, 111.
- 56 Wannere, C. S.; Schleyer, P. v. R. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 605.
- 57 Fulmer, G. R.; Miller, A. J. M.; Sherden, N. H.; Gottlieb, H. E.; Nudelman, A.; Stoltz, B. M.; Bercaw, J. E.; Goldberg, K. I. *Organometallics* **2010**, *29*, 2176.
- 58 Bai, G.; Roesky, H. W.; Li, J.; Labahn, T.; Cimpoesu, F.; Magull, J. *Organometallics* **2003**, *22*, 3034.
- 59 Piszczek, P.; Radtke, A.; Grodzicki, A.; Wojtczak, A.; Chojnacki, J. *Polyhedron* **2007**, *26*, 679.
- 60 Garon, C. N.; Daigle, M.; Levesque, I.; Dufour, P.; Iden, H.; Tessier, C.; Maris, T.; Morin, J.-F.; Fontaine, F.-G. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 10384.

61 Wolczanski, P. T.; Bercaw, J. E. *Organometallics* **1982**, *1*, 793.



## Annexe

### 7.1 Section expérimentale

**Commentaires généraux :** La synthèse et les traitements des composés organométalliques présentés ont été exécutés sous condition standard de technique de Schlenk. Le tétrahydrofurane et l'éther diéthylique et l'éther ont été distillés sur sodium/benzophénone. Le benzène-*d*<sub>6</sub> et le toluène-*d*<sub>8</sub> ont été distillés sous vide d'un alliage Na/K et le chloroforme par la technique de transfert sous vide et conservé sur tamis moléculaire. Le Cp\*ZrCl<sub>3</sub> et le Cp\*<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> ont été préparés tels que présentés en littérature.<sup>33, 61</sup> Les acides carboxyliques ont été fournis par Sigma-Aldrich et utilisés tels que reçus. Les spectres RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C ont été enregistrés sur un spectromètre RMN Varian Inova AS400 à 400 MHz (<sup>1</sup>H) et 100.0 MHz (<sup>13</sup>C). Les spectres de masse haute-résolutions (HRMS) ont été enregistrés avec un appareil LC-MS Agilent 6210 Time-of Flight (TOF) avec une source ESI (Electrospray ionization). Les analyses de diffraction des rayons-X ont été enregistrées sur un appareil

#### Synthèse du composé 1

À une solution de Cp\*<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> (0,432 g, 1 mmol) dans le DCM (15 mL) est ajoutée une solution d'acide benzoïque (0.112 g, 1 mmol) dans l'eau (5 mL, pH = 7-8) et laissé agiter 18 h à 25°C. Les phases organiques sont extraites par le DCM et la phase aqueuse est extraite trois fois par le DCM. La solution est séchée sur MgSO<sub>4</sub> et les solvants sous évaporés. 200 mg du composé **1** sont obtenus étant une poudre jaune pâle et cristallisés du DCM. <sup>1</sup>H RMN (chloroforme-*d*): δ 8,10 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7,16 Hz, 2H), 7,56 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7,29 Hz, 1H), 7,44 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7,47 Hz, 2H), 1,88 (s, 30H). <sup>13</sup>C NMR (chloroforme-*d*): δ 177,4, 132,8, 129,3, 128,3, 131,8, 121,6, 11,5.

#### Synthèse des composés 2 et 3

Une solution d'eau (1,6 µL, 0,090 mmol) et d'acide benzoïque (22 mg, 0,180 mmol) dans 3 mL de THF a été ajoutée à une solution de Cp\*ZrCl<sub>3</sub> dissous dans le THF (3 mL) à -78°C.

La solution jaune résultante est agitée 18h jours à 70°C. Les solvants ont ensuite été évaporés puis 5mL d'éther diéthylique ont été ajoutés. La solution résultante est agitée 3h jusqu'à ce qu'un précipité blanc apparaisse. L'éther est filtré et le produit est rincé deux fois à l'aide d'éther froid. Les composés ont été cristallisés de l'évaporation lente dans l'éther. Le composé **2** n'a été isolé que sous forme de cristaux et analysé par diffraction des rayons-X. Composé **3** :  $^1\text{H}$  RMN (benzène- $d_6$ ):  $\delta$  8,17 (br d,  $^3J_{\text{H-H}} = 7,39$  Hz, 3H), 8,09 (br d,  $^3J_{\text{H-H}} = 7,83$  Hz, 1H), 8,04 (br d,  $^3J_{\text{H-H}} = 7,53$  Hz, 2H), 7,97 (br d,  $^3J_{\text{H-H}} = 8,12$  Hz, 1H), 7,18 (br s, 1H), 7,16 (br s, 1H), 7,12-7,06 (br m, 6H), 6,99-6,95 (br m, 1H), 2,06 (s, 15H), 2,03 (s, 15H), 1,90 (s, 1H), (Tétrahydrofurane- $d_8$ ) : 3,51 (s, 2H), 1,39 (s, 2H), (diéthyle éther) : 3,24 (q,  $^3J_{\text{H-H}} = 7,02$  Hz, 3H), 1,08 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7,02$  Hz, 5H), Et<sub>2</sub>O Complexé : 1,29 (br s, 2H), 0,87 (br s, 1H).

#### Synthèse du composé **4**

Une solution d'acide benzoïque (23mg, 0,183mmol) et d'eau (6.9 $\mu\text{L}$ , 0,384mmol) dans 5mL de THF a été ajoutée à une solution de Cp\*ZrCl<sub>3</sub> (64mg, 0,192mmol) dans le THF (3mL) à -78°C. La solution est ensuite agitée 18 heures à la température de la pièce. Les solvants sont ensuite évaporés et 10mL d'éther diéthylique sont ensuite ajoutés. La solution est agitée pendant 48h. Les solvants sont évaporés et 5mL d'hexane sont ajoutés. Un précipité blanc est observé et filtré. Le solide est séché sous vide et de fins cristaux blancs sont obtenus d'une cristallisation dans le benzène par évaporation lente.

#### Synthèse des composés **5** et **6**

Une solution d'eau (11,1 $\mu\text{L}$ , 0.616 mmol) et d'acide 4-bromobenzoïque (248 mg, 1,23 mmol) dans 10mL de THF est ajoutée à une solution de Cp\*ZrCl<sub>3</sub> (205 mg, 0.616 mmol) dans 10 mL de THF à -78°C. La solution est agitée 24 heures à reflux (80°C). Les solvants sont évaporés et un précipité blanc rosé est obtenu. Une portion de 5mL d'acétonitrile est ajoutée de laquelle un solide blanc précipite. La solution est filtrée et laissée sous évaporation lente 1 mois. Il en résulte un mélange de produit, blanc et jaune. Le composé blanc, soluble dans le benzène, est extrait. Des cristaux jaunes du composé **5** et blancs du composé **6** sont respectivement obtenus de l'évaporation lente d'une solution de chloroforme et de THF. Composé **5**, Rendement : (21%, 79 mg),  $^1\text{H}$  RMN (400 MHz;



chloroforme-*d*):  $\delta$  7,63 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 34,9, 8,1$  Hz, 6H), 7,62 (q,  $^3J_{\text{H-H}} = 8,5$  Hz, 1H), 7,42 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 8,28$  Hz, 2H), 7,35 (ov dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 59,8, 8,3$  Hz, 4H), 7,25 (ov s, 1H), 6,37 (s, 1H), 2,26-2,11 (br m, 60H);  $^{13}\text{C}$  RMN (chloroforme-*d*; 200 MHz):  $\delta$  128,1, 127,8, 128,6, 126,6, 12,4, 12,1. Spectrométrie de masse ESI: masse exact calculée pour  $\text{C}_{51}\text{H}_{57}\text{Br}_3\text{Cl}_2\text{O}_8\text{Zr}_3$  [M-Cp\*ZrCl<sub>4</sub>]<sup>+</sup> 1382,282. Trouvé: m/z [M-Cp\*ZrCl<sub>4</sub>]<sup>+</sup> :1382,6637



## 7.2 Données cristallographiques

Les données cristallographiques sont obtenues de monocristaux recouverts d'huile de Paratone, montés à l'aide d'une fibre de verre et refroidis sous un flot d'azote sur un goniomètre. Les cristaux ont été analysés sur un diffractomètre Bruker SMART APEX II généralement à 100 K avec une source Mo K $\alpha$ , sauf pour le composé 3, qui a été analysé à 100 K, 194 K et 296 K.

Tableau 3 Données cristallographiques des complexes obtenus

	<b>Cp<sub>2</sub>*ZrCl-Ph</b>	<b>Cp*<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Ph<sub>4</sub></b>
Formule empirique	C <sub>27</sub> H <sub>35</sub> ClO <sub>2</sub> Zr	C <sub>48</sub> H <sub>50</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Zr <sub>2</sub>
Masse de la formule	518,22	1008,22
Dimensions cryst. (mm)	0,10 x 0,10 x 0,08	0,12 x 0,05 x 0,05
Syst. cryst.	Monoclinique	monoclinique
Groupe de sym.	P21/c	P21/n
a(Å)	15,0556(7)	7,959(2)
b(Å)	9,8671(5)	16,265(4)
c(Å)	17,9498(9)	17,243(4)
$\alpha$ (°)	90	90
$\beta$ (°)	112,570(2)	100,383(4)
$\gamma$ (°)	90	90
V(Å <sup>3</sup> )	2462,3(2)	2195,6(10)
Z	4	2
Longueur d'onde (Å)	1,54178	1,54178
D <sub>calc</sub> (mg.m <sup>-3</sup> )	1,398	1,525
F <sub>000</sub>	1080	1032
Temp (K)	150	100
Reflns tot./unique	45592 / 4565	13759 / 3946
R <sub>int</sub>	0,057	0,096
Ind. R. Fin.	R1 = 0,0757	R1 = 0,0496
[I > 2 $\sigma$ (I)]	wR2 = 0,2042	wR2 = 0,1083

Tableau 4 Données cristallographiques des complexes obtenus (suite)

	<b>Cp*<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Ph<sub>4</sub> (100K)</b>	<b>Cp*<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Ph<sub>4</sub> (194K)</b>	<b>Cp*<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Ph<sub>4</sub> (296K)</b>
Formule empirique	C <sub>52</sub> H <sub>60</sub> O <sub>11</sub> Zr <sub>2</sub>	C <sub>52</sub> H <sub>62</sub> O <sub>11</sub> Zr <sub>2</sub>	C <sub>52</sub> H <sub>62</sub> O <sub>11</sub> Zr <sub>2</sub>
MF	1043,44	1045,46	1045,46
Dimensions cryst. (mm)	0,20 x 0,11 x 0,11	0,22 x 0,18 x 0,10	0.32 x 0.28 x 0.12
Syst. cryst.	Triclinique	-	Triclinique
Groupe de sym.	P-1	-	P-1
a(Å)	10,2375(12)	10,36140(10)	10.46570(10)
b(Å)	11,8312(13)	11,85310(10)	11.8773(2)
c(Å)	19,967(2)	20,0032(2)	20.0321(2)
σ(°)	93,212(4)	92,4060(10)	91.8610(10)
β(°)	90,816(6)	90,8950(10)	91.0390(10)
γ(°)	97,995(4)	98,2720(10)	98.4200(10)
V(Å <sup>3</sup> )	2390,5(5)	2428,40(4)	2461.28(5)
Z	2	2	2
Longueur d'onde (Å)	1,54178	0,71073	0.71073 A
D <sub>calc</sub> (mg.m <sup>-3</sup> )	1,45	1,43	1,411
F <sub>000</sub>	1080	1084	1084
Temp (K)	100	194(2) K	296(2)
Reflns tot./unique	62900 / 8972	57250 / 9873	52933 / 14794
R <sub>int</sub>	0,053	0,031	0.0314
Ind. R. Fin.	R1 = 0,0495	R1 = 0,0319	R1 = 0.0374
[I>2σ(I)]	wR2 = 0,1387	wR2 = 0,0762	wR2 = 0.0870

Tableau 5 Données cristallographiques des complexes obtenus

	<b>Cp*<sub>3</sub>Zr<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>- (BrPh)<sub>3</sub></b>	<b>Cp<sub>2</sub>*Zr<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>THF<sub>2</sub></b>	<b>Cp*<sub>4</sub>Zr<sub>4</sub>O<sub>2</sub>-Ph<sub>4</sub></b>
Formule empirique	C <sub>61</sub> H <sub>72</sub> Br <sub>3</sub> C <sub>16</sub> O <sub>13</sub> Zr <sub>4</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>24</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Zr	C <sub>216</sub> H <sub>258</sub> C <sub>118</sub> O <sub>30</sub> Zr <sub>12</sub>
MF	1830,5	386,45	5066,96
Dimensions cryst. (mm)	0,22 x 0,08 x 0,06	0,22 x 0,18 x 0,06	0,42 x 0,36 x 0,12
Syst. cryst.	-	-	-
Groupe de sym.	-	-	-
a(Å)	12,2221(2)	9,67060(10)	12,18860(10)
b(Å)	31,1359(6)	17,8254(2)	38,8446(5)
c(Å)	19,8393(4)	10,17140(10)	24,5475(3)
σ(°)	90	90	90
β(°)	93,2130(10)	10,17140(10)	99,8730(10)
γ(°)	90	90	90
V(Å <sup>3</sup> )	7537,9(2)	1663,60(3)	11450,2(2)
Z	4	4	2
Longueur d'onde (Å)	0,71073	0,71073	0,71073
D <sub>calc</sub> (mg.m <sup>-3</sup> )	1,613	1,543	1,47
F <sub>000</sub>	3636	792	5160
Temp (K)	200 (2)	150(2)	296(2)
Reflns tot./unique	57837 / 13305	18650 / 4123	123521 / 23362
R <sub>int</sub>	0,0712	0,0358	0,0388
Ind. R. Fin. [I>2σ(I)]	R1 = 0,0771 wR2 = 0,1959	R1 = 0,0288 wR2 = 0,0637	R1 = 0,0604 wR2 = 0,1425

Tableau 6 Distances (Å) inter-atomes du composé **Cp<sub>2</sub>\*ZrCl-Ph**

C(31)-O(1)	1,265(8)
C(31)-O(2)	1,268(8)
Cl(1)-Zr(1)	2,4954(17)
O(1)-Zr(1)	2,257(4)
O(2)-Zr(1)	2,300(4)

Tableau 7 Distances (Å) inter-atomes du composé **Cp\*<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Ph<sub>4</sub>**

C(1)-O(1)	1,242(6)
C(1)-O(2)	1,256(6)
C(8)-O(4)	1,273(6)
C(8)-O(3)	1,297(7)
O(1)-Zr(1)	2,166(3)
O(2)-Zr(1)	2,079(3)
O(3)-Zr(1)	2,204(4)
O(4)-Zr(1)	2,297(4)
Cl(1)-Zr(1)	2,4658(15)

Tableau 8 Distances (Å) inter-atomes du composé **Cp\*<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Ph<sub>4</sub> (100K)**

Zr(1)-O(6)	2,133(2)	Zr(2)-O(7)	2,300(2)
Zr(1)-O(5)	2,209(2)	O(1)-C(21)	1,260(4)
Zr(1)-O(3)	2,215(2)	O(2)-C(21)	1,265(4)
Zr(1)-O(1)	2,232(2)	O(3)-C(28)	1,264(4)
Zr(1)-O(10)	2,277(2)	O(4)-C(28)	1,261(4)
Zr(1)-O(9)	2,296(3)	O(7)-C(35)	1,253(4)
Zr(2)-O(6)	2,1267(19)	O(8)-C(35)	1,269(4)
Zr(2)-O(4)	2,204(2)	O(9)-C(42)	1,257(4)
Zr(2)-O(2)	2,213(2)	O(10)-C(42)	1,255(4)
Zr(2)-O(5)	2,216(2)	C(50)-O(11)	1,433(5)
Zr(2)-O(8)	2,280(2)	O(11)-C(51)	1,413(5)

Tableau 9 Distances (Å) inter-atomes du composé **Cp\*<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Ph<sub>4</sub> (194K)**

Zr(1)-O(2)	2,1229(15)	O(2)-H(2)	0,9518
Zr(1)-O(4)	2,2107(15)	O(3)-C(1)	1,260(3)
Zr(1)-O(5)	2,2150(15)	O(6)-C(8)	1,260(3)
Zr(1)-O(1)	2,2200(18)	O(4)-C(1)	1,266(3)
Zr(1)-O(8)	2,2763(16)	O(5)-C(8)	1,266(3)
Zr(1)-O(7)	2,3052(16)	O(1)-H(1)	0,7076
Zr(2)-O(2)	2,1318(15)	O(7)-C(15)	1,245(3)
Zr(2)-O(1)	2,2117(18)	O(8)-C(15)	1,270(3)
Zr(2)-O(3)	2,2171(15)	O(10)-C(22)	1,258(3)
Zr(2)-O(6)	2,2306(16)	O(9)-C(22)	1,262(3)
Zr(2)-O(10)	2,2775(16)	O(11)-C(50)	1,420(3)
Zr(2)-O(9)	2,2905(17)	O(11)-C(51)	1,421(4)

Tableau 10 Distances (Å) inter-atomes du composé **Cp\*<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Ph<sub>4</sub> (296K)**

Zr(1)-O(1)	2,1196(15)	O(1)-H(1)	0,67(2)
Zr(1)-O(5)	2,2161(13)	O(2)-H(2)	0,680(16)
Zr(1)-O(10)	2,2165(13)	O(3)-C(1)	1,232(2)
Zr(1)-O(2)	2,2358(16)	O(4)-C(1)	1,258(2)
Zr(1)-O(4)	2,2790(14)	O(5)-C(8)	1,259(2)
Zr(1)-O(3)	2,3026(15)	O(6)-C(8)	1,259(2)
Zr(2)-O(1)	2,1284(14)	O(7)-C(15)	1,246(2)
Zr(2)-O(9)	2,2169(13)	O(8)-C(15)	1,247(2)
Zr(2)-O(2)	2,2264(16)	O(9)-C(22)	1,260(2)
Zr(2)-O(6)	2,2274(13)	O(10)-C(22)	1,259(2)
Zr(2)-O(7)	2,2796(15)	O(11)-C(50)	1,415(3)
Zr(2)-O(8)	2,2910(15)	O(11)-C(51)	1,417(3)

Tableau 11 Distances (Å) inter-atomes du composé **Cp\*<sub>3</sub>Zr<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>-(BrPh)<sub>3</sub>**

Zr(1)-O(1)	2,116(5)	Zr(3)-O(7)	2,136(6)
Zr(1)-O(3)	2,164(6)	Zr(3)-O(6)	2,156(6)
Zr(1)-O(8)	2,164(6)	Zr(3)-Cl(1)	2,568(2)
Zr(1)-O(2)	2,190(6)	Zr(3)-Cl(2)	2,599(2)
Zr(1)-Cl(2)	2,575(2)	Zr(4)-Cl(6)	2,453(3)
Zr(1)-Zr(2)	3,4164(12)	Zr(4)-Cl(4)	2,455(3)
Zr(1)-Zr(3)	3,5806(11)	Zr(4)-Cl(5)	2,481(3)
Zr(2)-O(1)	2,106(5)	Zr(4)-Cl(3)	2,486(3)
Zr(2)-O(4)	2,169(6)	O(3)-C(1)	1,262(11)
Zr(2)-O(5)	2,179(6)	O(4)-C(1)	1,267(11)
Zr(2)-O(2)	2,180(7)	O(5)-C(8)	1,267(10)
Zr(2)-Cl(1)	2,577(2)	O(6)-C(8)	1,254(11)
Zr(2)-Zr(3)	3,5557(11)	O(7)-C(15)	1,253(10)
Zr(3)-O(1)	2,085(5)	O(8)-C(15)	1,268(10)

Tableau 12 Distances (Å) inter-atomes du composé **Cp<sub>2</sub>\*Zr<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>THF<sub>2</sub>**

Zr(1)-O(1)	2,1190(14)
Zr(1)-O(1)#1	2,1207(14)
Zr(1)-Cl(2)	2,4419(6)
Zr(1)-Cl(1)	2,4533(6)
Zr(1)-Zr(1)#1	3,4882(4)
O(1)-Zr(1)#1	2,1208(14)
O(1)-H(1)	0,7753
O(2)-C(14)	1,400(3)
O(2)-C(11)	1,438(3)



Tableau 13 Distances (Å) inter-atomes du composé **Cp\*<sub>4</sub>Zr<sub>4</sub>O<sub>2</sub>-Ph<sub>4</sub>**

Zr(1)-O(2)	2,202(4)	Zr(5)-O(13)	2,184(3)
Zr(1)-O(1)	2,226(4)	Zr(5)-Cl(7)	2,6752(13)
Zr(1)-Cl(2)	2,4498(16)	Zr(6)-O(14)	2,210(3)
Zr(1)-Cl(1)	2,4893(19)	Zr(6)-O(15)	2,237(3)
Zr(1)-Cl(3)	2,6013(15)	Zr(6)-Cl(8)	2,4596(16)
Zr(2)-O(1)	2,074(4)	Zr(6)-Cl(9)	2,4644(14)
Zr(2)-O(6)	2,109(3)	Zr(6)-Cl(7)	2,6021(14)
Zr(2)-O(4)	2,114(3)	O(1)-H(1)	0,6996
Zr(2)-O(3)	2,179(4)	O(2)-C(11)	1,249(7)
Zr(2)-Cl(3)	2,6808(15)	O(3)-C(11)	1,270(7)
Zr(3)-O(8)	2,084(4)	O(4)-C(28)	1,256(6)
Zr(3)-O(5)	2,111(4)	O(5)-C(28)	1,252(6)
Zr(3)-O(7)	2,124(4)	O(6)-C(35)	1,256(6)
Zr(3)-O(9)	2,171(4)	O(7)-C(35)	1,260(6)
Zr(3)-Cl(4)	2,6866(16)	O(8)-H(2)	0,8912
Zr(4)-O(10)	2,226(5)	O(9)-C(52)	1,266(7)
Zr(4)-O(8)	2,247(4)	O(10)-C(52)	1,266(8)
Zr(4)-Cl(5)	2,4508(19)	O(11)-C(79)	1,258(5)
Zr(4)-Cl(6)	2,4652(17)	O(11)-Zr(5)#1	2,115(3)
Zr(5)-O(15)	2,088(3)	O(12)-C(79)	1,263(5)
Zr(5)-O(11)#1	2,115(3)	O(13)-C(86)	1,259(6)
Zr(5)-O(12)	2,133(3)	O(14)-C(86)	1,251(6)
		O(15)-H(3)	0,8274