



Laboratoire de Synthèse et d'Électrosynthèse  
Organométalliques (CNRS – UMR 5188)



 UNIVERSITÉ DE  
SHERBROOKE

## THÈSE EN COTUTELLE

*Présentée à*  
**L'UNIVERSITÉ DE BOURGOGNE**

*pour obtenir les titres de*  
**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE BOURGOGNE**

*Mention : Chimie Physique*

*et de*  
**PHILOSOPHIÆ DOCTOR DE L'UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE**

*Par*

**David EVRARD**

*Maître es Sciences*

---

**Complexes bi- et polymétalliques à base de palladium :  
synthèse, électrosynthèse et applications en catalyse**

---

Soutenue le 24 octobre 2003 devant la commission d'examen :

**MM. C. MOÏSE  
P. BRAUNSTEIN**

*Professeur à l'Université de Bourgogne  
Directeur de Recherche au CNRS à  
l'Université Louis Pasteur de Strasbourg  
Professeur à l'Université de Sherbrooke*

**Président**

**Rapporteur**

**Rapporteur**

**H. MÉNARD  
M<sup>me</sup> D. BALLIVET-  
TKATCHENKO**

*Directeur de Recherche au CNRS à  
l'Université de Bourgogne*

**Directeur de thèse**

**MM. P. D. HARVEY  
Y. MUGNIER**

*Professeur à l'Université de Sherbrooke  
Professeur à l'Université de Bourgogne*

**Directeur de thèse**

**Directeur de thèse**



Library and  
Archives Canada

Bibliothèque et  
Archives Canada

Published Heritage  
Branch

Direction du  
Patrimoine de l'édition

395 Wellington Street  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada

395, rue Wellington  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada

*Your file* *Votre référence*

*ISBN: 0-612-94933-8*

*Our file* *Notre référence*

*ISBN: 0-612-94933-8*

The author has granted a non-exclusive license allowing the Library and Archives Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque et Archives Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

---

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this thesis.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de cette thèse.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the thesis.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.

**Canada**

Le 04 octobre 2003,  
Date

*le jury a accepté la thèse de M. David Evrard dans sa version finale.*

*Membres du jury*

M. Pierre Harvey  
Directeur  
Département de chimie

M. Yves Mugnier  
Codirecteur  
- Université de Bourgogne

M. Claude Moïse  
Membre  
- CNRS

Mme Danielle Ballivet-Tkatchenko  
Membre  
- CNRS

M. Pierre Braunstein  
Membre externe  
Laboratoire de Chimie de Coordination - Université Louis Pasteur

M. Hugues Ménard  
Président-rapporteur  
Département de chimie

## Remerciements

Au Professeur Claude Moïse, Directeur du Laboratoire de Synthèse et d'Électrosynthèse Organométalliques (CNRS – UMR 5188), j'adresse mes plus sincères remerciements pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail, et pour avoir présidé mon jury.

Au Docteur Pierre Braunstein, Directeur de Recherche au CNRS à l'Université Louis Pasteur de Strasbourg (CNRS – UMR 7513), je tiens à témoigner de ma plus sincère reconnaissance pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de juger mon travail.

J'assure également le Professeur Hugues Ménard de ma profonde gratitude pour avoir accepté de rapporter ce travail pour l'Université de Sherbrooke.

Je tiens également à remercier M<sup>me</sup> Danielle Ballivet-Tkatchenko, Directeur de Recherche au Laboratoire de Synthèse et d'Électrosynthèse Organométalliques, pour l'intérêt qu'elle a porté à ce travail, et pour la grande liberté d'action qu'elle nous a laissée tout au long de ma thèse.

Je remercie également sincèrement le Professeur Pierre D. Harvey, de l'Université de Sherbrooke, pour l'aide précieuse qu'il m'a apportée durant ces trois années, pour l'accueil chaleureux qu'il m'a réservé au Québec et pour l'ensemble des connaissances qu'il a pu me faire partager. Sans son aide et son soutien, il ne m'aurait sans doute pas été possible de mener à bien ce travail de recherche.

S'il m'a été possible de présenter ce travail au cours de ma soutenance de thèse, c'est également au Professeur Yves Mugnier que j'en suis redevable. Après m'avoir accueilli au sein de son équipe pour mon stage de DEA, il a su me donner goût à la recherche et m'a confié un sujet de thèse. Je voudrais lui assurer en ces quelques lignes le témoignage de toute la



reconnaissance qu'il m'est possible d'exprimer, non seulement pour son soutien de tous les instants en recherche et pour la grande étendue de compétences auxquelles il a pu m'initier, mais aussi pour ses grandes qualités humaines qui ont fait que chaque moment passé en sa compagnie et dans son laboratoire fut pour moi un réel plaisir.

Le travail présenté dans ce document n'aurait bien entendu pu être accompli sans l'aide de nombreuses personnes, que je tiens à remercier sincèrement ici :

- le Professeur Michael Knorr, de l'Université de Franche-Comté, avec qui nous avons collaboré sur la troisième partie de ce travail, qui concerne les dérivés hétérobimétalliques palladium-platine. Sa sympathie, la qualité des discussions scientifiques avec lui, ainsi que son aide dans la rédaction de ma thèse m'ont été précieuses.
- le Docteur Bernard Hanquet, qui a réalisé les simulations des spectres RMN présentées dans ce mémoire, et qui m'a initié à cette technique.
- M<sup>me</sup> Suzanne Raveau, qui a réalisé les spectres de masse LSIMS.
- M. Gaston Boulay, de l'Université de Sherbrooke, qui m'a formé et m'a donné toute liberté pour utiliser son appareil de GC/MS.
- M<sup>elle</sup> Katherine Groison, étudiante en stage chez le Professeur Harvey, pour l'aide qu'elle m'a apportée lors de la réalisation des études cinétiques de la deuxième partie.
- M. Daniel Meilleur, étudiant au laboratoire du Professeur Harvey, à qui revient le mérite d'avoir obtenu la structure du cluster présenté dans la deuxième partie.

Je tiens également à remercier toutes les personnes que j'ai pu côtoyer au laboratoire du Professeur Harvey, et notamment François Plourde, Jonathan Gagnon, Éric Fournier, Karine Gilbert, Stéphanie Sicard, Pascal Mongrain, et Jean-François Fortin.

Je n'oublierai pas de remercier tous les membres du Laboratoire de Synthèse et d'Électrosynthèse Organométalliques avec qui j'ai pu interagir lors de ces quatre années passées à Dijon, dont M<sup>me</sup> Évelyne Pousson, pour sa gentillesse et son inaltérable bonne humeur.

Enfin, je tiens à associer à ces remerciements tous les membres de l'équipe du Professeur Mugnier qui m'ont accompagné et soutenu tout au long de mon travail de DEA et de thèse :

- M<sup>me</sup> Marie-Thérèse Compain, qui m'a initié à la manipulation sous atmosphère inerte et aux techniques de mesures électrochimiques. Je lui suis reconnaissant pour sa gentillesse, sa patience, et toutes les marques d'amitié qu'elle a pu me témoigner durant ces quatre années.
- M<sup>elle</sup> Sophie Dal Molin, pour sa gentillesse et sa serviabilité.
- M. Laurent Salvi, pour son amitié et son soutien.
- M. Cyril Cugnet, pour sa sympathie.
- M. Frédéric Lemaître, pour tous les bons moments que nous avons pu passer ensemble, tant au laboratoire qu'à l'extérieur.
- M<sup>elle</sup> Hélène Cattey, pour sa bonne humeur et son dynamisme.
- M. Dominique Lucas, pour son aide précieuse, ses conseils avisés et son encadrement scientifique.

# Table des matières

REMERCIEMENTS.....	2
AVANT-PROPOS .....	7
LISTE DES ABRÉVIATIONS.....	9
NOMENCLATURE DES COMPOSÉS .....	11
INTRODUCTION.....	12
<b>PREMIÈRE PARTIE – Complexes bimétalliques de palladium contenant le ligand bis(diphénylphosphino)méthane : synthèse, électrosynthèse et réactivité.....</b>	<b>14</b>
Chapitre 1 : Rappels bibliographiques .....	15
Chapitre 2 : Synthèse, propriétés rédox et réactivité de Pd <sub>2</sub> (dppm) <sub>2</sub> Me <sub>2</sub> X <sub>2</sub> (X = Cl, I) .....	28

<b>DEUXIÈME PARTIE – Clusters palladium-hydrures : synthèse et propriétés catalytiques .....</b>	<b>47</b>
Chapitre 1 : Rappels bibliographiques .....	48
Chapitre 2 : Structure cristallographique de Pd <sub>4</sub> (dppm) <sub>4</sub> H <sup>+</sup> .....	60
Chapitre 3 : Hydrogénation catalytique par le cluster Pd <sub>4</sub> (dppm) <sub>4</sub> H <sub>2</sub> <sup>2+</sup> .....	75
<b>TROISIÈME PARTIE – Complexes hétéronucléaires du palladium et du platine contenant le ligand bis(diphénylphosphino)méthane : synthèse, électrosynthèse et réactivité .....</b>	<b>99</b>
Chapitre 1 : Rappels bibliographiques .....	100
Chapitre 2 : Réactivité chimique et électrochimique de PdPt(dppm) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> .....	111
Chapitre 3 : Structures cristallographiques de PdPt(dppm) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> et de [PdPt(μ-dppm) <sub>2</sub> (η <sup>1</sup> -dppm=O)Cl](BF <sub>4</sub> ).....	129
Chapitre 4 : Caractérisation spectroscopique des complexes hétérobimétalliques .....	139
<b>CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES .....</b>	<b>155</b>
<b>PARTIE EXPÉRIMENTALE.....</b>	<b>159</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>174</b>

## Avant-propos

Le travail présenté dans ce manuscrit a été réalisé au Laboratoire de Synthèse et d'Électrosynthèse Organométalliques associé au CNRS (LSEO-UMR 5188) de l'Université de Bourgogne à Dijon, ainsi qu'au Département de Chimie de l'Université de Sherbrooke (Québec, Canada) sous la responsabilité des Professeurs Yves Mugnier et Pierre D. Harvey.

Ce mémoire rassemble plusieurs publications en préparation, parues ou soumises en anglais dans des revues internationales de large diffusion à comité de lecture.

### 1 – Articles parus :

- [1] **“Characterization of a New Tetranuclear Cluster of Palladium :  $[\text{Pd}_4(\text{dppm})_4(\text{H})]^+$ ”** ; David Evrard, Daniel Meilleur, Marc Drouin, Yves Mugnier, and Pierre D. Harvey ; *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **2002**, 628, 2286-2292.
- [2] **“Reactivity and Electrochemical Properties of the  $\text{d}^8\text{-d}^8$   $\text{Pd}_2(\text{dppm})_2(\text{Me})_2\text{Cl}_2$  Towards MeI”** ; David Evrard, Marc Drouin, Yves Mugnier, and Pierre D. Harvey, *Inorganica Chimica Acta* **2003**, 350, 442-448.

### 2 – Article soumis :

- [3] **“The  $\text{Pd}_4(\text{dppm})_4(\text{H})_2^{2+}$  Cluster : A Precatalyst for the Homogeneous Hydrogenation of Alkynes”** ; David Evrard, Katherine Groison, Yves Mugnier, and Pierre D. Harvey, *Inorg. Chem.*, *soumis*.

### **3 – Article en préparation :**

- [4] **“Chemistry and Electrochemistry of the ClPd(dppm)<sub>2</sub>PtCl Complex : A M-M’ Bond Providing Site Selectivity”** ; David Evrard, Dominique Lucas, Bernard Hanquet, Michaël Knorr, Yves Mugnier and Pierre D. Harvey, *en préparation pour soumission à Inorg. Chem.*

Cet article concerne la troisième partie de ce mémoire, à savoir la synthèse, l'électrosynthèse et la caractérisation de nouveaux dérivés hétérobimétalliques palladium-platine au départ du dimère d<sup>9</sup>-d<sup>9</sup> PdPt(dppm)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

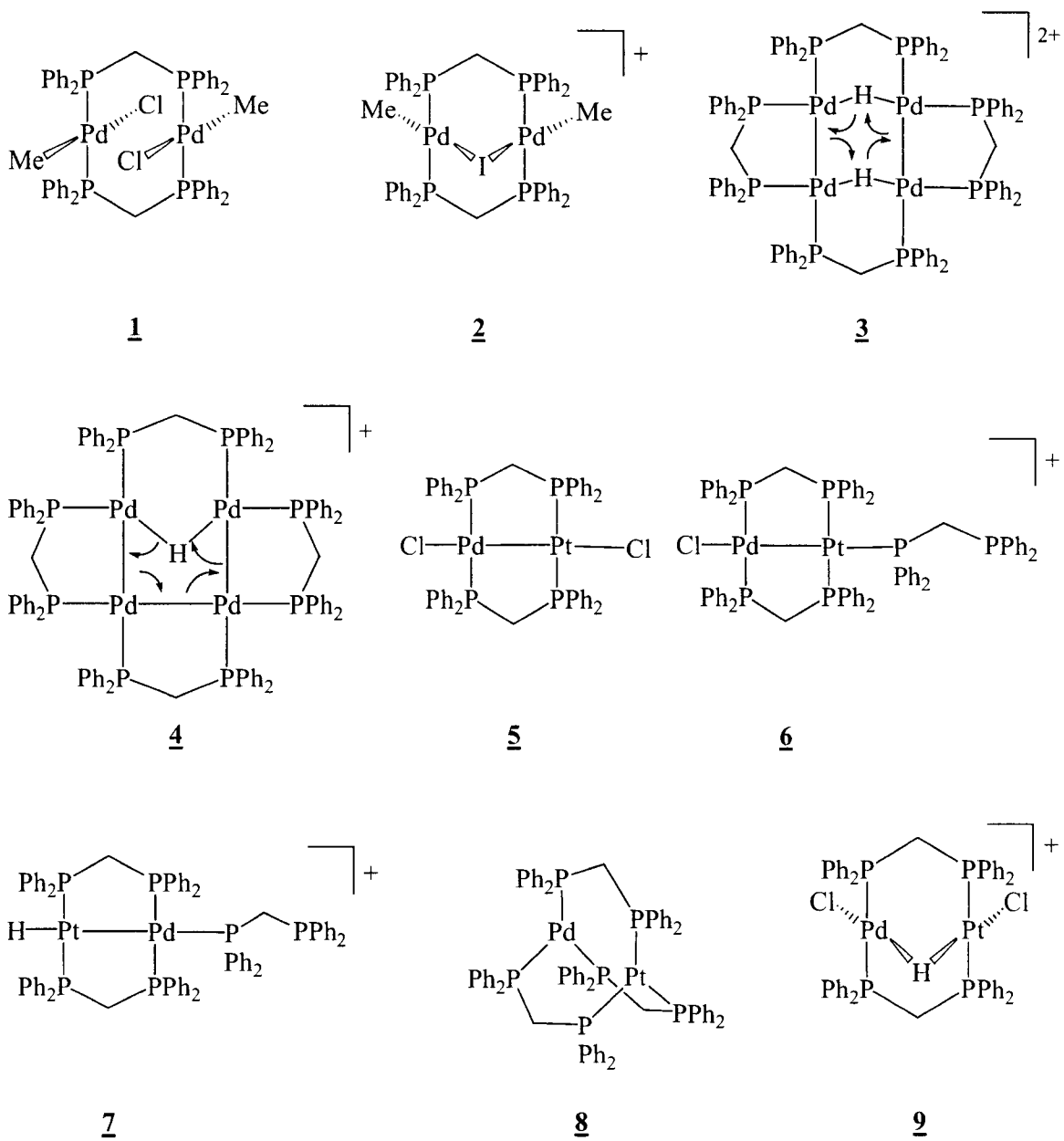
## Liste des abréviations

<b>dppm</b> .....	bis(diphénylphosphino)méthane
<b>dmpm</b> .....	bis(diméthylphosphino)méthane
<b>dpam</b> .....	bis(diphénylarsino)méthane
<b>dppa</b> .....	bis(diphénylphosphino)amine
<b>dcpm</b> .....	bis(dicyclohexylphosphino)méthane
<b>dppe</b> .....	bis(diphénylphosphino)éthane
<b>dppp</b> .....	bis(diphénylphosphino)propane
<b>diphos</b> .....	diphosphine
<b>R</b> .....	groupe alkyle
<b>Me</b> .....	groupe méthyle
<b>Et</b> .....	groupe éthyle
<b>Bu, <i>t</i>Bu</b> .....	groupe butyle, <i>tertio</i> -butyle
<b>Ph</b> .....	groupe phényle
<b>Bz</b> .....	groupe benzyle
<b>Mes</b> .....	groupe mésityle
<b>THF</b> .....	tétrahydrofurane
<b>DMF</b> .....	diméthylformamide
<b>eq</b> .....	équivalent
<b>CEV</b> .....	compte des électrons de valence
<b><math>l_{mh}</math></b> .....	largeur à mi-hauteur
<b>EHMO</b> .....	Extended Hückel Molecular Orbitals
<b>atm</b> .....	atmosphère
<b>FR</b> .....	fréquence de rotation
<b>PSI</b> .....	Pound per Square Inch (unité anglo-saxonne : « livre par pouce carré »), 1 atm = 101327,4 Pa = 14,7 PSI

**COD** ..... 1,5-cyclooctadiène  
**dmb** ..... 1,8-diisocyano-*p*-menthane



## Nomenclature des composés



## Introduction

Le travail de recherche présenté dans ce document concerne la synthèse, l'électrosynthèse, l'étude de la réactivité de complexes polymétalliques à base de palladium et les éventuelles propriétés catalytiques de ces complexes.

Dans la première partie de ce document, nous rappellerons tout d'abord l'intérêt des phosphines et des diphosphines, et plus particulièrement de la diphosphine bis(diphénylphosphino)méthane (dppm), en tant que ligand, ainsi que des dimères de palladium contenant ce ligand en chimie organométallique.

Nous décrirons ensuite les propriétés électrochimiques des complexes face-à-face  $\text{Pd}_2(\mu\text{-dppm})_2\text{Me}_2\text{Cl}_2$  et en livre ouvert – ou « A-frame » –  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-dppm})_2\text{Me}_2\text{I}]\text{I}$  lorsqu'ils sont seuls en solution, en présence de dppm ou d'iodométhane.

La structure cristallographique du dérivé en livre ouvert  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-dppm})_2\text{Me}_2\text{I}]\text{I}$ , qui a été obtenue dans le cadre de ce travail, sera présentée et donnera lieu à une comparaison avec d'autres structures reportées dans la littérature.

La deuxième partie de ce manuscrit traite de catalyse d'hydrogénation par un cluster de palladium à quatre centres métalliques comportant deux hydrures :  $\text{Pd}_4(\mu\text{-dppm})_4\text{H}_2^{2+}$ .

Le premier chapitre offre un rapide tour d'horizon de la catalyse homogène par des complexes et clusters de palladium, et des outils d'investigation des mécanismes.

Dans le deuxième chapitre, nous décrirons la structure cristallographique d'un cluster monohydrure proche de  $\text{Pd}_4(\mu\text{-dppm})_4\text{H}_2^{2+}$  qui a été obtenue au cours de cette étude. La caractérisation complète de ce cluster sera également indiquée.

Dans le troisième chapitre, nous présenterons les résultats obtenus en catalyse d'hydrogénation avec le cluster  $\text{Pd}_4(\mu\text{-dppm})_4\text{H}_2^{2+}$  en tant que pré-catalyseur. Les études en

fonction de la température et de la pression seront exposées, de même que le mécanisme de cette catalyse et les études cinétiques nous ayant permis de le démontrer.

Enfin, dans la troisième partie de ce mémoire, nous nous intéresserons aux propriétés du complexe hétérobimétallique PdPt( $\mu$ -dppm)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Après avoir brièvement rappelé les travaux reportés dans la littérature concernant ce type de dérivés hétérobimétalliques, nous décrirons la réactivité chimique et électrochimique du complexe PdPt( $\mu$ -dppm)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, qui a donné lieu à la formation de nouveaux dérivés palladium-platine originaux. Les structures cristallographiques de deux de ces dérivés seront présentées et discutées, de même que la caractérisation spectroscopique de l'ensemble de ces complexes.

# **PREMIÈRE PARTIE :**

**Complexes bimétalliques de palladium contenant le  
ligand bis(diphénylphosphino)méthane : synthèse,  
électrosynthèse, et réactivité**

**Chapitre I :**  
**Rappels bibliographiques**

<b>I.1 – Les phosphines en tant que ligands dans les complexes organométalliques .....</b>	<b>16</b>
<b>I.2 – Les complexes du palladium contenant le ligand bis(diphénylphosphino)méthane .....</b>	<b>19</b>

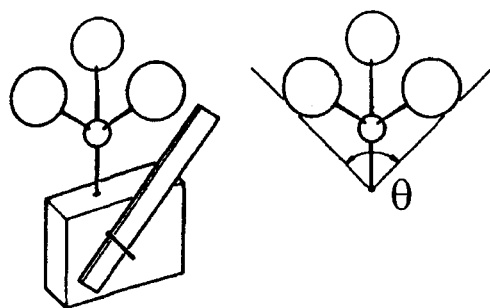
### **I.1 – Les phosphines en tant que ligands dans les complexes organométalliques**

Les phosphines jouent un rôle primordial en chimie organométallique puisqu'elles contribuent pour une large part aux propriétés des métaux auxquels elles sont coordonnées. En variant les phosphines, il est ainsi possible de moduler les propriétés des centres métalliques au sein des complexes mis en jeu.

En 1977, Tolman définit précisément les effets stérique et électronique<sup>[1]</sup> qu'il avait précédemment identifiés comme étant déterminants pour les propriétés des phosphines, et dont il avait proposé des méthodes d'évaluation qualitative et quantitative<sup>[2,3]</sup> :

- effet électronique : effet résultant d'une « transmission » le long des liaisons chimiques, par exemple lorsque l'on compare  $P(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe})_3$  à  $P(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl})_3$ .
- effet stérique : effet résultant des interactions entre différentes parties d'une même molécule, par exemple lorsque l'on passe de  $P(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me})_3$  à  $P(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me})_3$ .

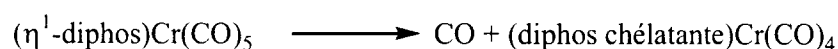
Pour ce dernier effet, il définira l'angle de cône  $\theta$  qui caractérise et quantifie l'encombrement stérique de la phosphine (Figure 1).



**Figure 1 :** Schéma publié par Tolman pour illustrer sa définition de l'angle de cône  $\theta$  d'une phosphine dans le cas où celle-ci comporte trois substituants identiques.

Un cas particulier intéressant d'effet stérique est celui qui implique des liaisons dans différentes parties de la molécule : l'exemple de choix est la variation de la valeur de  $n$  dans les ligands bidentates  $R_2P-(CH_2)_n-PR_2$  lorsque ceux-ci sont chélatants dans le complexe considéré.

Ainsi, dans le cas de la réaction ci-dessous, Connors *et al.* ont établi une corrélation entre  $n$  et la constante de vitesse  $k$  de la réaction<sup>[4]</sup> (cf. Tableau 1) :



diphosphine	$10^4 k, s^{-1}$
$Ph_2P-CH_2CH_2CH_2-PPh_2$	26
$Ph_2P-CH_2CH_2-PPh_2$	34
$Ph_2P-CH_2-PPh_2$	55

Tableau 1 : Tableau publié par Connors *et al.* mettant en évidence la corrélation entre la longueur de la chaîne de la diphosphine et la constante de vitesse de la réaction de chélation.

La vitesse de la réaction de chélation est ainsi d'autant plus rapide que la chaîne carbonée de la diphosphine est courte.

L'effet électronique fut également mis en évidence au cours de ce même travail, puisque lorsque l'on remplace dans le cas où  $n = 2$  les groupes phényles par des groupes méthyles ( $Me_2P(CH_2)_2PMe_2$ ), la constante de vitesse de la réaction passe de 34 à  $0,75 s^{-1}$ .

De nombreuses études faisant état des effets stérique ou électronique dans diverses réactions ont été publiées<sup>[5-9]</sup>.

En ce qui concerne l'électrochimie, l'influence des effets stérique et électronique sur les potentiels de réduction a été mise en évidence par Baird *et al.* en 1976<sup>[10]</sup>, qui ont montré que les

complexes du Co(III) deviennent plus facilement réductibles selon la séquence de ligands  $\text{PMe}_2\text{Ph} < \text{PBu}_3 < \text{PMePh}_2 < \text{PPh}_3$ .

Au niveau des chélates, il a été montré que les complexes de type  $\text{M}(\text{CO})_2(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2)$  avec  $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$  sont plus aisément oxydés lorsque  $n = 1$  que lorsque  $n = 2$ <sup>[11, 12]</sup>, reliant ainsi la longueur de la chaîne avec le potentiel d'oxydation du métal considéré.

Les diphosphines chélatantes sont particulièrement intéressantes en catalyse, et une récente revue de van Leeuwen montre l'influence de plusieurs d'entre elles sur les performances des catalyseurs pour des réactions données<sup>[13]</sup>.

Dans le cas de ces ligands chélatants, l'angle de chélation PMP joue en effet un rôle crucial dans la sélectivité et la vitesse des réactions catalytiques. Bien évidemment, cet angle dépend des facteurs stérique et électronique explicités précédemment<sup>[14, 15]</sup>.

Mais l'intérêt des diphosphines réside surtout dans le fait qu'elles peuvent être pontantes entre deux centres métalliques. Cette propriété est d'un intérêt crucial pour le concept de coopérativité : la proximité de deux métaux au sein d'un même complexe est susceptible de leur conférer des propriétés autorisant une réactivité différente de celles des métaux seuls vis-à-vis de molécules de substrat.

Parmi les ligands de type  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$ , la bis(diphénylphosphino)méthane ou dppm est le ligand pontant par excellence, de par l'orientation des doublets  $n$  de ses atomes de phosphore favorisant l'association de deux métaux (cf. Figure 2), et plusieurs revues lui ont été consacrées<sup>[16, 17]</sup>. Sa géométrie est également très favorable à ce type de coordination du fait de la formation d'un cycle à cinq chaînons :



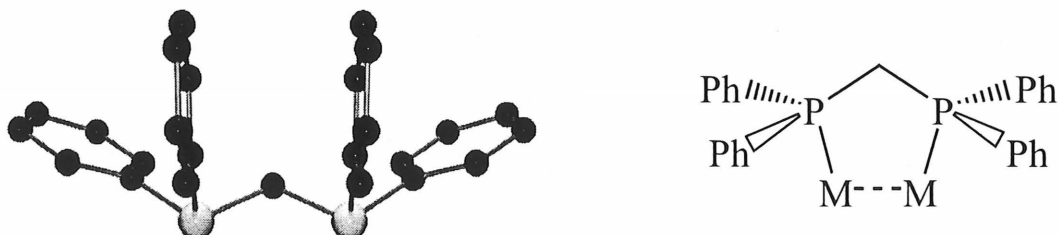


Figure 2 : Modélisation de la dppm montrant l'orientation des doublets n des phosphores (atomes en gris) l'un par rapport à l'autre, et schéma d'un ligand dppm pontant dans un complexe bimétallique.

La littérature abonde d'exemples de ce type de coordination pour les métaux des groupes 5<sup>[18]</sup>, 6<sup>[19-21]</sup>, 7<sup>[22]</sup>, 8<sup>[23, 24]</sup>, 9<sup>[25-27]</sup> et 10<sup>[28, 29]</sup>.

Intéressons nous plus particulièrement aux complexes de palladium et/ou de platine contenant le ligand bis(diphénylphosphino)méthane.

## I.2 – Les complexes du palladium contenant le ligand bis(diphénylphosphino)méthane

Les monomères de Pd(II) contenant des diphosphines du type  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$  (diphos)PdX<sub>2</sub> (X = halogène, thiocyanate), synthétisés pour la première fois en 1968 par Jenkins et Verkade<sup>[30]</sup>, ont très rapidement été mis à profit pour l'étude des effets stérique et électronique des diphosphines<sup>[31, 32]</sup>.

En effet, la comparaison des structures cristallographiques obtenues pour  $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2]\text{Pd}(\text{CNS})_2$  a ainsi permis de montrer que la longueur de la chaîne carbonée de la diphosphine influence le mode de coordination des ligands thiocyanates<sup>[31]</sup>, puisque l'on passe d'un mode S,S pour n = 1 (Pd(dppm)(SCN)<sub>2</sub>) à un mode S,N pour n = 2 (Pd(dppe)(SCN)(NCS)) et enfin à un mode N,N pour n = 3 (Pd(dppp)(NCS)<sub>2</sub>).

Eu égard aux caractères mous tant du métal que du soufre des thiocyanates, le mode de coordination privilégié pour ces ligands est le mode S,S, mais ce mode est également le plus encombrant au niveau stérique. C'est donc l'augmentation de l'encombrement stérique au niveau de la diphosphine qui dirige le mode de coordination des thiocyanates, les faisant passer à un mode permettant un encombrement moindre dans les complexes considérés.

Si quelques études ont encore été réalisées sur les complexes Pd(dipho)X<sub>2</sub> eux-mêmes<sup>[33, 34]</sup>, le principal intérêt de ces monomères réside dans l'obtention de dérivés bimétalliques du Pd(I)<sup>[35]</sup> et du Pd(0).

En effet, les complexes du type Pd<sub>2</sub>(dppm)<sub>2</sub>X<sub>2</sub> (X = Cl, Br)<sup>[36-39]</sup> ainsi que leurs homologues diplatins Pt<sub>2</sub>(dppm)<sub>2</sub>X<sub>2</sub><sup>[40-43]</sup> possèdent une liaison métal-métal très réactive. Cette réactivité leur confère une grande utilité pour la modélisation des réactions à la surface des métaux.

Ainsi, leur structure et leur réactivité vis-à-vis de nombreux substrats a été étudiée, et une revue leur a récemment été en partie consacrée<sup>[44]</sup>.

Pour ce qui concerne Pd<sub>2</sub>(dppm)<sub>2</sub>X<sub>2</sub>, la structure cristallographique du dérivé dibromé est connue depuis le milieu des années 70<sup>[37, 38]</sup>, tandis que celle du dérivé dichloré n'a été obtenue que l'année dernière par James *et al.* (Figure 3)<sup>[45]</sup>.

Exception faite des longueurs des liaisons Pd-Br et Pd-Cl, les deux structures sont relativement proches, en particulier pour ce qui concerne la conformation de la chaîne Pd<sub>2</sub>P<sub>4</sub>C<sub>2</sub>, mais différent cependant par la longueur de la liaison métal-métal : celle-ci est en effet plus courte dans le dérivé dichloré (2,667(1) Å) que dans le dérivé dibromé (2,699(5) Å), ce qui peut aisément s'expliquer par un plus faible effet *trans* des chlorures<sup>[45]</sup>.

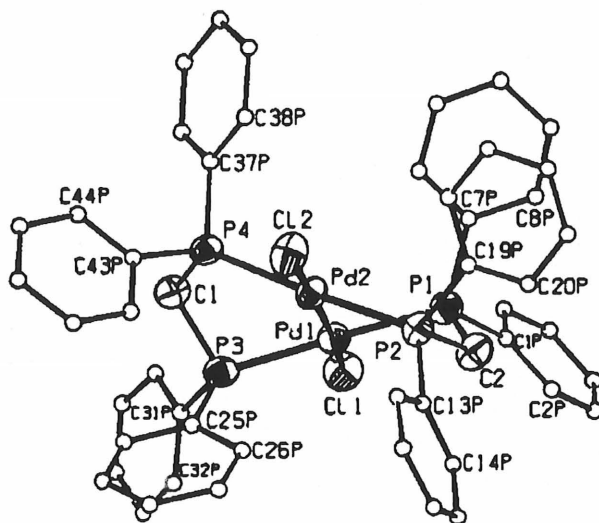
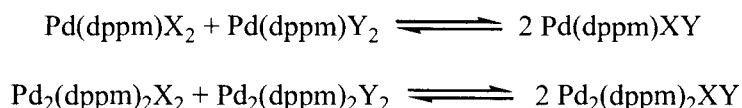


Figure 3 : Structure cristallographique de  $\text{Pd}_2(\text{dppm})_2\text{Cl}_2$ .

L'influence des substituants en position *trans* par rapport à la liaison métal-métal sur la longueur de cette liaison est importante, et lorsque l'on remplace les halogènes par deux ligands trifluoroacétates, la distance Pd-Pd est alors de 2,594(2) Å<sup>[46]</sup>. Dans ce dernier complexe, les ligands trifluoroacétates sont monodentates et les carboxylates sont orientés en position *cis* par rapport au squelette  $\text{Pd}_2(\text{dppm})_2$ .

Les études UV-visible, Infrarouge et Raman réalisées par Sourisseau sur les composés  $\text{M}_2(\text{dppm})_2\text{Cl}_2$  (M = Pd, Pt) et leurs composés d'insertion dans la liaison M-Cl  $\text{M}_2(\text{dppm})_2(\text{SnCl}_3)\text{Cl}$  et  $\text{M}_2(\text{dppm})_2(\text{SnCl}_3)_2$ <sup>[47]</sup>, ainsi que celles de Kubiak sur le dérivé voisin  $\text{Pd}_2(\text{dmpm})_2\text{Cl}_2$ <sup>[48]</sup> ont également mis en évidence l'influence des ligands en position *trans* par rapport à la liaison métal-métal sur la longueur de cette liaison.

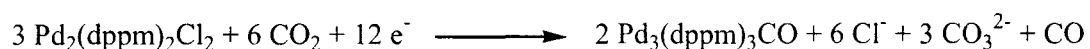
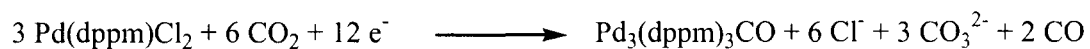
Dans ces complexes, la liaison métal-halogène est relativement fragile, et il est possible de réaliser des réactions d'échange d'halogènes. Hunt et Balch ont ainsi étudié l'échange d'halogènes dans des mélanges de complexes<sup>[49]</sup> :



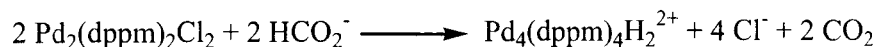
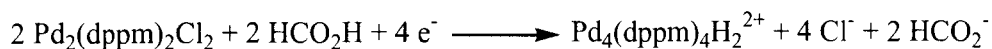
En outre, les complexes du type  $\text{Pd}_2(\text{dppm})_2X_2$  sont sensibles à la lumière<sup>[50]</sup> : ainsi  $\text{Pd}_2(\text{dppm})_2\text{Cl}_2$ , lorsqu'il est laissé à la lumière à l'état solide pendant plusieurs semaines, perd sa couleur orange caractéristique et un mélange de différents produits contenant le monomère correspondant  $\text{Pd(dppm)Cl}_2$  est obtenu. Cette dégradation à la lumière est évidemment accélérée lorsque  $\text{Pd}_2(\text{dppm})_2X_2$  est en solution, et tout particulièrement dans les solvants halogénés.

L'étude électrochimique des composés  $\text{Pd(dppm)Cl}_2$  et  $\text{Pd}_2(\text{dppm})_2\text{Cl}_2$  a été réalisée par Mugnier et Harvey<sup>[51, 52, 53]</sup>. Ces derniers ont montré que, en fonction des conditions opératoires utilisées pour les électrolyses à potentiel contrôlé de ces dérivés, il était possible d'obtenir différents clusters.

Ainsi, lorsque l'on opère en présence de dioxyde de carbone, on obtient le cluster trimétallique neutre  $\text{Pd}_3(\mu\text{-dppm})_3(\mu_3\text{-CO})$ <sup>[51]</sup> :



En revanche, par réaction avec du formiate de sodium ou par électrolyse en présence d'acide formique, c'est le cluster tétramétallique dicationique  $\text{Pd}_4(\mu\text{-dppm})_4\text{H}_2^{2+}$  qui est généré<sup>[53]</sup> :

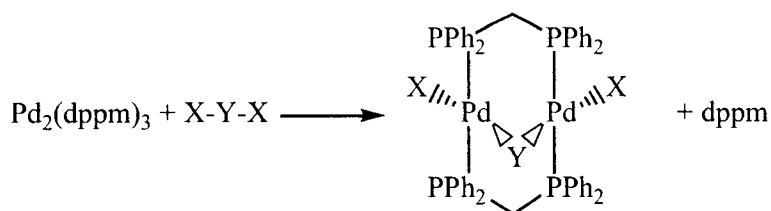


Les composés  $d^{10}$ - $d^{10}$  de type  $M_2(dppm)_3$  ( $M = Pd, Pt$ ) sont également particulièrement intéressants : bien que ne comportant pas de liaison  $\sigma$  entre les deux centres métalliques, ces complexes présentent une forte interaction entre les métaux, dite « interaction de couches électroniques saturées (closed-shell interaction) »<sup>[54]</sup>.

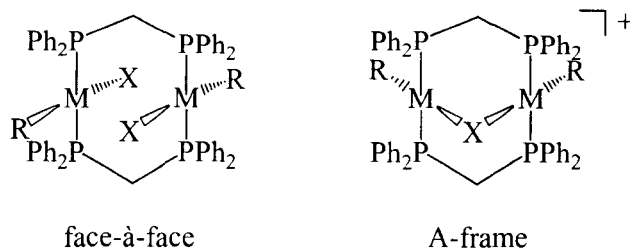
Les études UV-visible<sup>[55, 56]</sup> et Raman<sup>[57]</sup> sur ces composés ont permis de mettre en évidence ces interactions. Les pics Raman attribuables aux vibrations de stretching métal-métal ont été observés à  $120,0 \text{ cm}^{-1}$  pour  $Pd_2(dppm)_3$  et à  $102,5 \text{ cm}^{-1}$  pour  $Pt_2(dppm)_3$ , et les constantes de force calculées :  $k = 0,45$  et  $0,60 \text{ mdyn.Å}^{-1}$  respectivement<sup>[55]</sup>, valeurs qui sont caractéristiques de faibles interactions liantes entre les métaux.

Tout comme les complexes  $Pd_2(dppm)_2X_2$ , les composés  $d^{10}$ - $d^{10}$  sont sensibles à la lumière : une solution de  $Pd_2(dppm)_3$  dans le 1,2-dichloroéthane irradiée par une lumière visible ( $\lambda > 410 \text{ nm}$ ) conduit à la formation de  $Pd_2(dppm)_2Cl_2$  ainsi que d'une quantité stœchiométrique d'éthylène<sup>[58]</sup>.

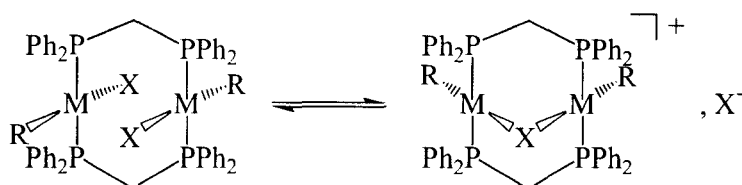
Les composés de  $Pd(0)$  ou de  $Pt(0)$ , de par leur configuration  $d^{10}$ - $d^{10}$ , permettent de réaliser très facilement des additions oxydantes, notamment d'halogénures organiques<sup>[59]</sup> ou d'halogènes<sup>[60]</sup>, pour aboutir à des dérivés  $d^8$ - $d^8$  :



Selon la configuration adoptée par ces composés, ils sont nommés « face-à-face » ou « A-frame » – littéralement « squelette en forme de A », dénomination introduite par Kubiak et Eisenberg<sup>[61, 62]</sup>. Pour ces derniers, le terme « en livre ouvert » est également employé :



Il a été montré que, lorsqu'ils sont en solution, les dérivés face-à-face sont en équilibre avec la forme en livre ouvert<sup>[59]</sup> :



Ceci implique que, suivant les composés en livre ouvert considérés, les protons méthyléniques géminaux des dppm peuvent apparaître en RMN <sup>1</sup>H soit sous la forme d'un seul signal, soit en deux signaux distincts : lorsque le contre-anion du complexe en livre ouvert est l'halogénure correspondant, on observe un seul signal, alors que lorsque le contre-anion est par exemple PF<sub>6</sub><sup>-</sup> ou BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, on a cette fois un doublet avec effet de toit.

Balch a étudié l'influence de la température sur cet échange chimique dans le cas du composé Pd<sub>2</sub>(dppm)<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>Br<sub>2</sub><sup>[59]</sup> : si à 25 °C les protons méthyléniques ne donnent lieu qu'à un singulet, à -60 °C le signal est divisé en deux parties symétriques (Figure 4).

Afin d'expliquer l'isochronie observée dans certains cas, Puddephatt a étudié les différents mécanismes possibles pour l'inversion des complexes en livre ouvert dans le cas de dimères du platine(II)<sup>[63]</sup>.

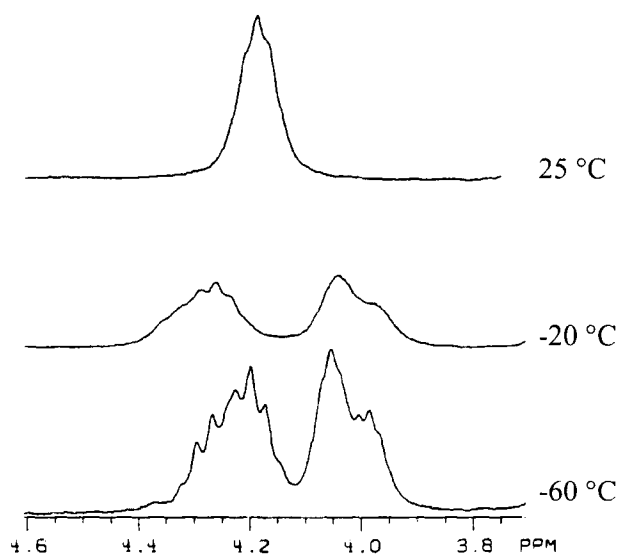
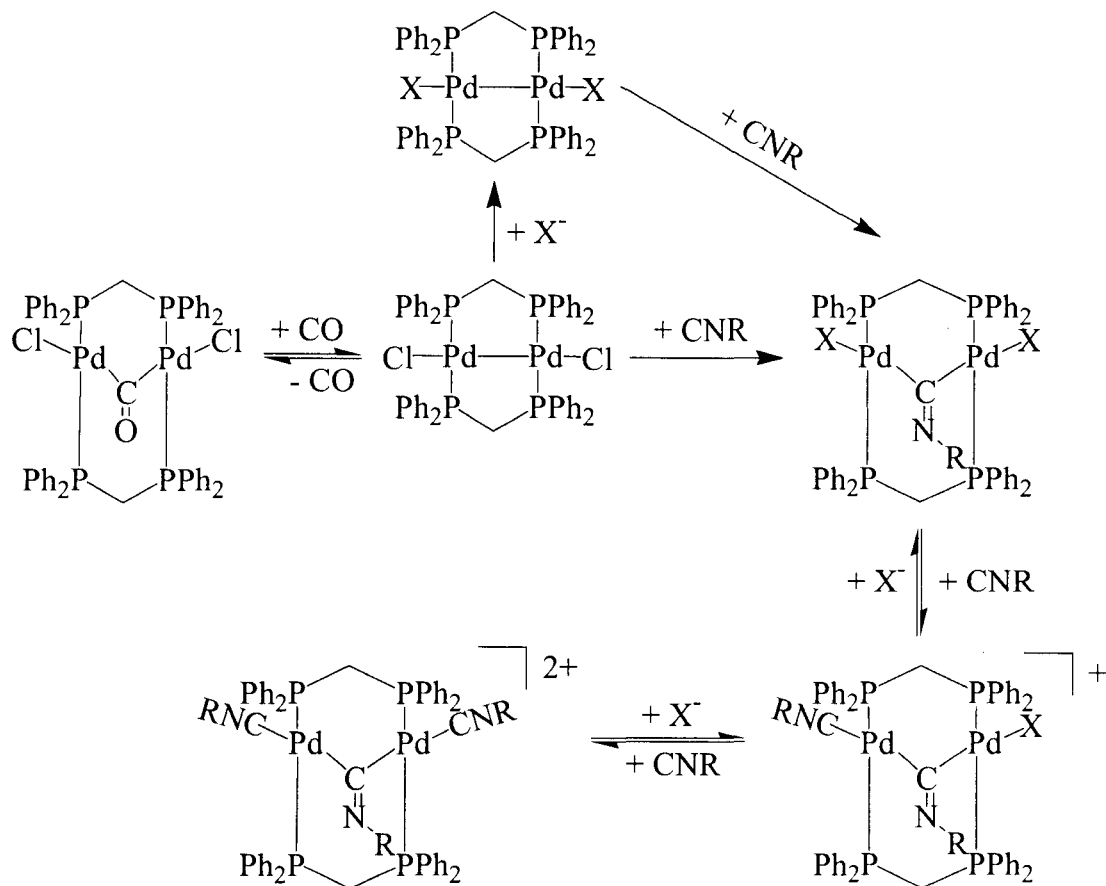


Figure 4 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  de la région des protons méthyléniques pour le dérivé  $\text{Pd}_2(\text{dppm})_2\text{Me}_2\text{Br}_2$  à différentes températures.

La formation de composés face-à-face ou en livre ouvert est également possible par alkylation au départ de monomères  $\text{d}^8$  [64-66] ou des dimères  $\text{d}^9$ - $\text{d}^9$  [67-69].

Une dernière voie d'obtention de dérivés en livre ouvert consiste en l'insertion de petites molécules dans la liaison métal-métal des complexes  $\text{M}_2(\text{dppm})_2\text{X}_2$  : des molécules telles que le monoxyde de carbone ou des isocyanates<sup>[39, 70-76]</sup>, des thiocyanates ou encore d'autres molécules à base de soufre<sup>[71, 72, 76-81]</sup>, et jusqu'à l'ion nitrosonium<sup>[82]</sup> s'insèrent en effet très facilement dans la liaison métal-métal pour donner les dérivés en livre ouvert correspondants. Le schéma 1 reproduit celui publié par Balch *et al.* pour illustrer cette réactivité<sup>[39]</sup> :



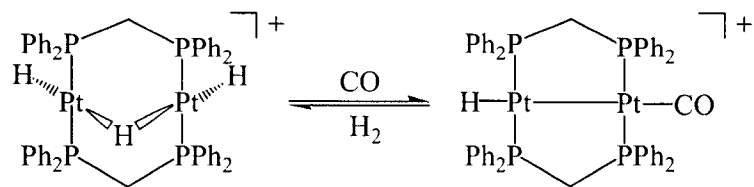
**Schéma 1 :** Réactions d'insertion de petites molécules dans la liaison métal-métal de Pd<sub>2</sub>(dppm)<sub>2</sub>X<sub>2</sub>.

Citons également, pour les dérivés face-à-face, les cas particuliers constitués par l'addition de nitrométhane<sup>[83]</sup> et de nitriles<sup>[84, 85]</sup>.

Une dernière catégorie de dérivés en livre ouvert est celle des hydrures, dans laquelle l'hydruire est le plus souvent pontant entre les deux métaux<sup>[86-90]</sup>.

Ces dérivés de palladium et de platine en livre ouvert ne présentent pas de propriétés d'échange chimique de l'hydruire avec d'autres petites molécules, exception faite du trihydruire de platine qui réagit de façon réversible avec le monoxyde de carbone en éliminant une molécule d'hydrogène selon l'équilibre suivant<sup>[91]</sup> :





## Chapitre II :

### Synthèse, propriétés rédox et réactivité des dimères de

### palladium Pd<sub>2</sub>(dppm)<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>X<sub>2</sub> (X = Cl, I)

II.1 – Introduction .....	29
II.2 – Réactivité chimique du complexe Pd <sub>2</sub> (dppm) <sub>2</sub> Me <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> .....	29
II.3 – Structure cristallographique du complexe [Pd <sub>2</sub> (dppm) <sub>2</sub> Me <sub>2</sub> (μ-I)]I .....	33
II.4 – Comportement électrochimique des complexes Pd <sub>2</sub> (dppm) <sub>2</sub> Me <sub>2</sub> X <sub>2</sub> (X = Cl, I).....	37
II.5 – Conclusion.....	46

## II.1 – Introduction

Alors que l'étude électrochimique des complexes de Pd(II)  $Pd(dppm)X_2$  et de Pd(I)  $Pd_2(dppm)_2X_2$  a été réalisée voici plusieurs années<sup>[51]</sup>, nous n'avons pu trouver dans la littérature aucune étude de ce type portant sur les dérivés  $d^8-d^8$  face-à-face ou en livre ouvert.

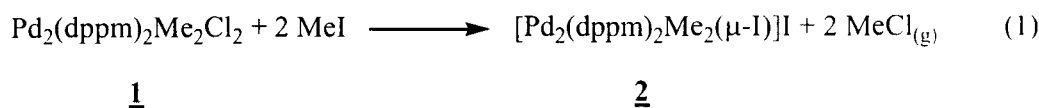
L'étude de Mugnier et Harvey a montré que la réduction électrochimique des complexes de Pd(II)  $Pd(dppm)X_2$  et de Pd(I)  $Pd_2(dppm)_2X_2$  engendrait la formation d'espèces de Pd(0) de type «  $Pd_2(dppm)_2$  » qui activent le dioxyde de carbone.

Aussi, l'emploi des dimères  $d^8-d^8$  face-à-face ou en livre ouvert pourrait-il conduire à des réactions de couplage carbone-carbone entre le dioxyde de carbone et un fragment organique.

Nous nous sommes donc intéressés au comportement chimique et électrochimique des complexes  $Pd_2(dppm)_2Me_2Cl_2$  **1** et  $[Pd_2(dppm)_2Me_2(\mu-I)]I$  **2**.

## II.2 – Réactivité chimique du complexe $Pd_2(dppm)_2Me_2Cl_2$

Le complexe face-à-face  $Pd_2(dppm)_2Me_2Cl_2$  **1** réagit rapidement avec l'iodométhane MeI pour former le complexe en livre ouvert  $[Pd_2(dppm)_2Me_2(\mu-I)]I$  **2** selon l'équation (1) :



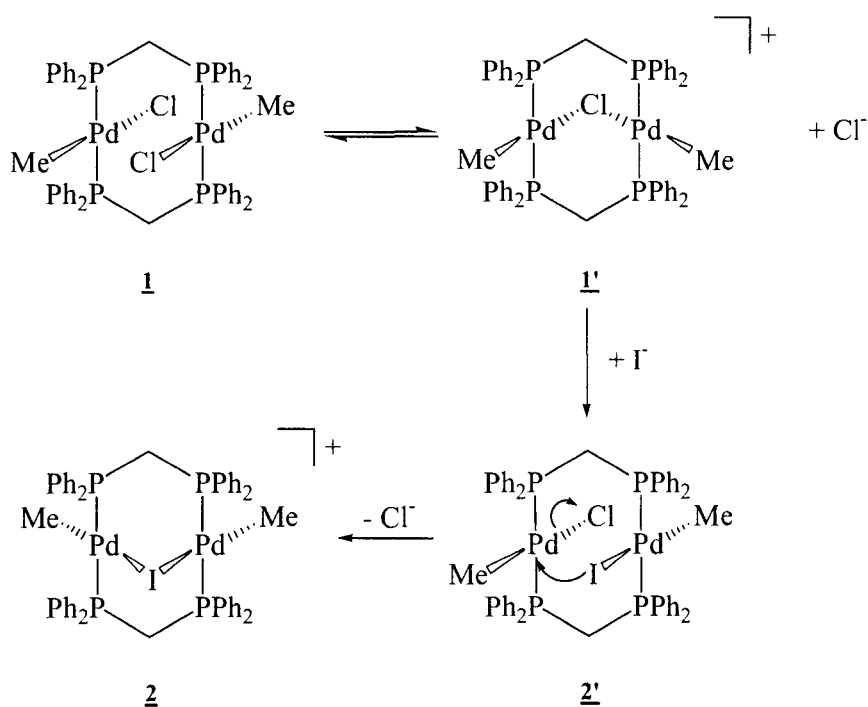
Le complexe **2** a été identifié sans ambiguïté et sa structure cristallographique obtenue (cf. paragraphe II.3).

Lorsque l'on oppose à **1** de l'iodoéthane, on obtient également le composé **2**, ce qui implique qu'il n'y pas de transfert du groupe alkyle sur le complexe.

Pour tenter d'expliquer cette réactivité intéressante, il faut considérer que l'ion iodure I<sup>-</sup> peut constituer un bon nucléofuge dans la molécule d'iodométhane, et ainsi venir se coordiner sur un atome de palladium dans un intermédiaire en livre ouvert du type [Pd<sub>2</sub>(dppm)<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>(μ-Cl)]<sup>+</sup> **1'** pour former un second intermédiaire comportant deux halogènes différents : « Pd<sub>2</sub>(dppm)<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>(Cl)(I) » **2'**. Ce dernier évolue alors vers la formation du complexe **2** par perte d'un ion chlorure.

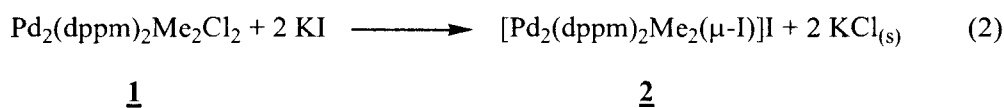
Cependant, aucune trace d'ions chlorure n'a été détectée au cours de cette expérience, mais il semble vraisemblable que ceux-ci aient été éliminés sous forme de chlorure de méthyle, composé gazeux qui s'échappe du milieu réactionnel.

Le mécanisme proposé peut se résumer comme suit :



**Schéma 1 :** Mécanisme de la formation de **2** à partir de l'ajout de MeI sur **1**.

Afin d'apporter des éléments en faveur de ce mécanisme, nous avons examiné la réactivité du complexe **1** en présence cette fois d'un excès d'iodure de potassium KI : comme précédemment, on aboutit à la formation quantitative du complexe en livre ouvert **2** et d'un précipité blanc de KCl, selon l'équation (2) :



Ce résultat milite en faveur du mécanisme proposé avec la coordination d'un ion I<sup>-</sup> sur un des deux centres métalliques du complexe intermédiaire. Un précipité blanc de KCl est par ailleurs observé, confortant l'équation (2).

Nous avons réalisé une étude systématique en fonction de l'ajout de différents halogénures de potassium KX (X = F, Cl, Br) au complexe **1**.

L'ajout de KF n'induit aucune modification du spectre RMN <sup>31</sup>P de **1**, qui se présente sous la forme d'un singulet à +18,63 ppm, indiquant donc une absence totale de réactivité, même après plusieurs jours et en présence d'un large excès de sel (50 équivalents).

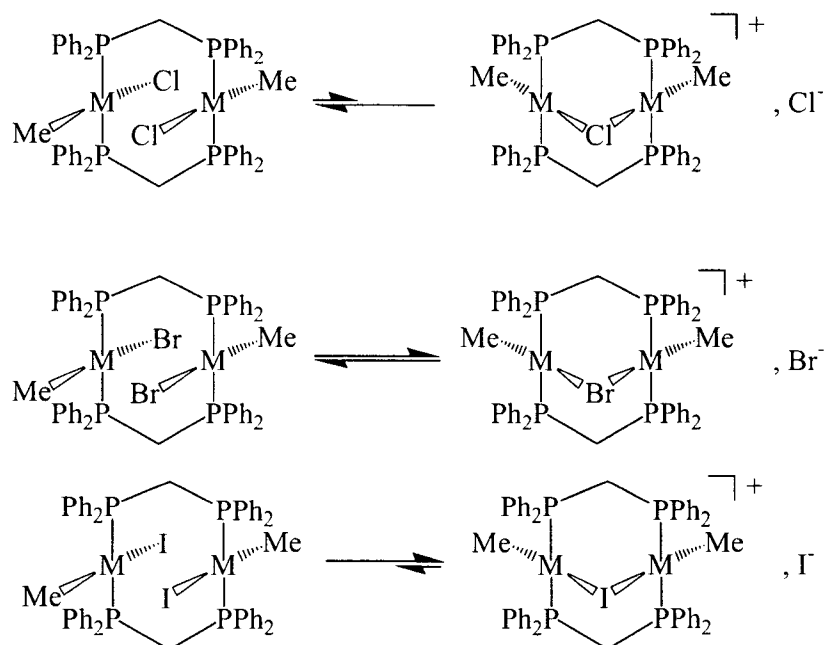
L'ajout de KCl entraîne quant à lui un très léger déplacement du signal de **1** en RMN <sup>31</sup>P, qui passe de +18,63 à +20,16 ppm, en accord avec la nature non-dissociée de ce complexe.

Enfin, l'ajout d'un excès de KBr au complexe **1** se traduit par des modifications tant des spectres RMN <sup>31</sup>P que <sup>1</sup>H : on note ainsi sur le spectre RMN <sup>31</sup>P deux singulets très rapprochés à +18,47 et +18,35 ppm, caractéristiques de la formation des dérivés [Pd<sub>2</sub>(dppm)<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>(μ-Br)]Br, et Pd<sub>2</sub>(dppm)<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>Br<sub>2</sub><sup>[59]</sup>.

Ainsi, cette série d'expériences montre que, en fonction de l'halogène qu'il comporte, le complexe Pd<sub>2</sub>(dppm)<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>X<sub>2</sub> existe principalement sous la forme non-dissociée (X = Cl), sous la forme d'un mélange non-dissocié/dissocié (X = Br), et sous la forme totalement dissociée (X = I) :

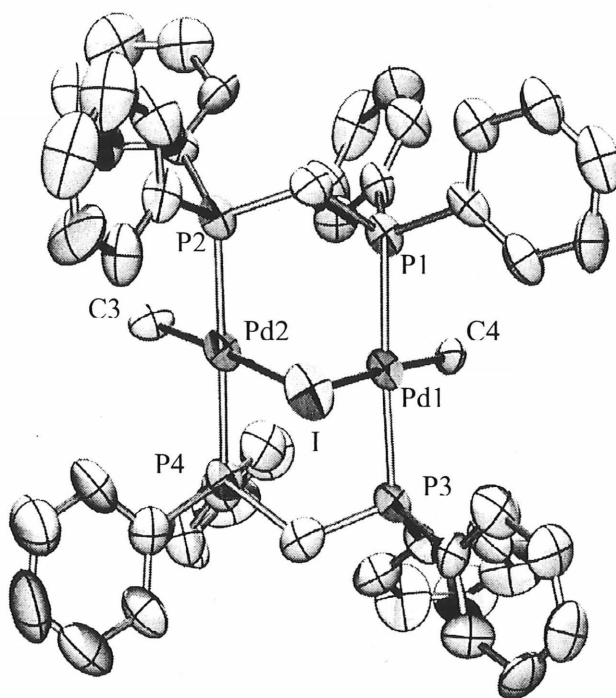
*Dernière partie : Complexes bimétalliques de palladium contenant le ligand dppm : synthèse, électrosynthèse et réactivité - Chapitre 2 : Synthèse, propriétés rédox et réactivité de Pd<sub>2</sub>(dppm)<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>X<sub>2</sub> (X = Cl, I)*

---



### **II.3 – Structure cristallographique du complexe [Pd<sub>2</sub>(dppm)<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>(μ-I)]I**

La structure cristallographique du complexe [Pd<sub>2</sub>(dppm)<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>(μ-I)]I **2** a été obtenue. La vue ORTEP de cette structure cristallographique est représentée à la figure 1 :



**Figure 1 :** Vue ORTEP du complexe **2** avec la numérotation utilisée pour les différents atomes. Afin d'alléger l'image, les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés.

Les cristaux sont de type monoclinique et appartiennent au groupe spatial P2<sub>1</sub>/n, et chaque unité cristalline comporte deux molécules de chloroforme. Les principales données cristallographiques sont résumées dans le tableau 1.

système cristallin	monoclinique
groupe spatial	P 2(1)/n
a ; b ; c (Å)	10,113(2) ; 22,430(5) ; 27,001(5)
α ; β ; γ (°)	90,00 ; 92,34(3) ; 90,00
volume (Å <sup>3</sup> )	6120(2)
Z	4
densité (mg.m <sup>-3</sup> )	1,633
température (K)	293(2)
coefficient d'absorption (mm <sup>-1</sup> )	16,318
plage d'angle θ (°)	2,56-69,88
réflexions collectées	11020
réflexions indépendantes	11020
réflexions observées	3500 (F > 2,0 σ(F))
correction d'absorption	aucune
nombre de paramètres affinés	614
R(F) ; R <sub>w</sub> (F <sup>2</sup> ) (F <sup>2</sup> > 2,0 σ(F <sup>2</sup> ))	0,0773 ; 0,1872
R(F) ; R <sub>w</sub> (F <sup>2</sup> ) (all data)	0,1744 ; 0,2230
qualité de fit	0,724

Tableau 1 : Données cristallographiques pour [Pd<sub>2</sub>(dppm)<sub>2</sub>(Me)<sub>2</sub>(μ-I)]I•2 CHCl<sub>3</sub>.

2 présente la forme en livre ouvert caractéristique attendue, dans laquelle les deux groupes méthyles occupent les positions terminales, tandis que l'atome d'iode est pontant entre les deux atomes de palladium.



La distance de séparation entre ces derniers est relativement longue (3,061(2) Å), en accord avec l'absence de liaison métal-métal effective pour tous les composés de configuration électronique d<sup>8</sup>-d<sup>8</sup> de ce type<sup>[92]</sup>.

Il est relativement intéressant de comparer les distances Pd-Pd pour différents complexes en livre ouvert à pont halogène (cf. tableau 2).

complexe	d(Pd-Pd) (Å)	références
[Pd <sub>2</sub> (dppm) <sub>2</sub> (Me) <sub>2</sub> (μ-I)]I	3,061(2)	cette étude
[Pd <sub>2</sub> (dppm) <sub>2</sub> (Me)(I)(μ-I)]BF <sub>4</sub>	2,974(6)	[59, 67]
	3,015(10)	
[Pd <sub>2</sub> (dppm) <sub>2</sub> (Cl) <sub>2</sub> (μ-Cl)]OH	3,170	[90]
[Pd <sub>2</sub> (dppm) <sub>2</sub> (H)(Me)(μ-Cl)]BPh <sub>4</sub>	3,013(1)	[69]
[Pd <sub>2</sub> (dppm) <sub>2</sub> (Me) <sub>2</sub> (μ-Br)]BF <sub>4</sub>	3,036	[93]
[Pd <sub>2</sub> (dppm) <sub>2</sub> (Bz) <sub>2</sub> (μ-Br)]PF <sub>6</sub>	3,356(1)	[90]
[Pd <sub>2</sub> (dppm) <sub>2</sub> (Mes) <sub>2</sub> (μ-Br)]PF <sub>6</sub>	3,378	[64]

Tableau 2 : Comparaison des distances Pd-Pd pour différents complexes en livre ouvert à pont halogène.

Notons tout d'abord que les composés dissymétriques présentent des distances Pd-Pd très proches de celles observées dans le cas de composés symétriques, pour un même halogène pontant.

De plus, la distance Pd-Pd ne suit pas la séquence à laquelle on pourrait logiquement s'attendre, puisqu'elle varie en fonction de l'halogène pontant selon l'ordre Br > Cl ≅ I : les distances Pd-Pd sont en effet relativement proches pour des dérivés en livre ouvert à chlorure ou iodure pontant, alors qu'elles sont plus grandes dans le cas où l'atome pontant est un bromure.

Une différence d'effet inductif ne peut pas être invoquée pour expliquer cette séquence, puisque les groupes benzyles et méthyles se comportent de manière similaire.

D'autre part, l'encombrement stérique ne semble pas influencer sur la distance Pd-Pd, puisque les distances relevées pour [Pd<sub>2</sub>(dppm)<sub>2</sub>(Bz)<sub>2</sub>(μ-Br)]<sup>+</sup> et [Pd<sub>2</sub>(dppm)<sub>2</sub>(Mes)<sub>2</sub>(μ-Br)]<sup>+</sup> sont pratiquement identiques – 3,356(1) contre 3,378 Å respectivement.

Si l'on se base sur la somme des rayons covalents du palladium – estimés à la moitié d'une distance Pd-Pd standard, soit 2,6 Å<sup>[94]</sup> – et de l'iode (r<sub>ionique</sub> = 1,34 Å)<sup>[95]</sup>, les liaisons pontantes Pd-I de **2** (2,723(2) et 2,755(2) Å) montrent un fort caractère covalent, et sont plus longues que les liaisons Pd-I terminales (2,55 et 2,58 Å) observées dans [Pd<sub>2</sub>(dppm)<sub>2</sub>(Me)(I)(μ-I)]<sup>+</sup> <sup>[59, 67]</sup>.

Dans ce dernier complexe, les liaisons Pd-I pontantes sont également relativement longues (2,648 – 2,740 Å).

Dans tous les cas reportés dans la littérature, les liaisons Pd-X pontantes sont plus longues que les liaisons Pd-X terminales.

Enfin, les distances Pd-P et Pd-C au sein de la structure de **2** sont tout à fait comparables à celles observées dans le cas d'autres complexes de ce type (cf. Tableau 3).

Pd1-Pd2	3,0607(16)	Pd1-P1	2,387(4)
Pd1-I	2,723(2)	Pd1-P3	2,397(4)
Pd2-I	2,755(2)	Pd2-P4	2,393(4)
Pd1-C4	2,154(13)	Pd2-P2	2,405(4)
Pd2-C3	2,222(14)		
Pd1-I-Pd2	67,94(5)	C4-Pd1-P3	89,5(4)
I-Pd1-C4	173,4(4)	C4-Pd1-P1	87,8(4)
I-Pd2-C3	175,6(4)	C3-Pd2-P2	86,9(4)
I-Pd1-Pd2	56,53(4)	C3-Pd2-P4	92,1(4)
I-Pd2-Pd1	55,53(4)	P3-Pd1-Pd2	99,90(10)
P1-Pd1-P3	176,79(14)	P1-Pd1-Pd2	83,19(10)
P4-Pd2-P2	178,66(14)	P4-Pd2-Pd1	82,86(10)
		P2-Pd2-Pd1	98,47(10)

Tableau 3 : Distances (Å) et angles principaux (°) de la structure cristallographique de **2**.

#### **II.4 – Comportement électrochimique des complexes Pd<sub>2</sub>(dppm)<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>X<sub>2</sub> (X = Cl, I)**

Dans le domaine cathodique, on observe en voltammétrie sur électrode tournante de carbone vitreux pour le composé [Pd<sub>2</sub>(dppm)<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>(μ-I)]I **2** une vague de réduction **A**<sub>2</sub> à -1,1 V par rapport à l'électrode au calomel saturé (Figure 2a).

Dans le domaine anodique on observe deux vagues d'oxydation **I**<sub>1</sub>' et **I**<sub>2</sub>' situées à +0,45 V et +0,8 V respectivement, et caractéristiques de l'oxydation biélectronique de l'ion iodure, ce qui confirme le caractère ionique du complexe en livre ouvert **2**, puisque dans les mêmes conditions Bu<sub>4</sub>NI seul présente effectivement ces deux vagues<sup>[96]</sup>.

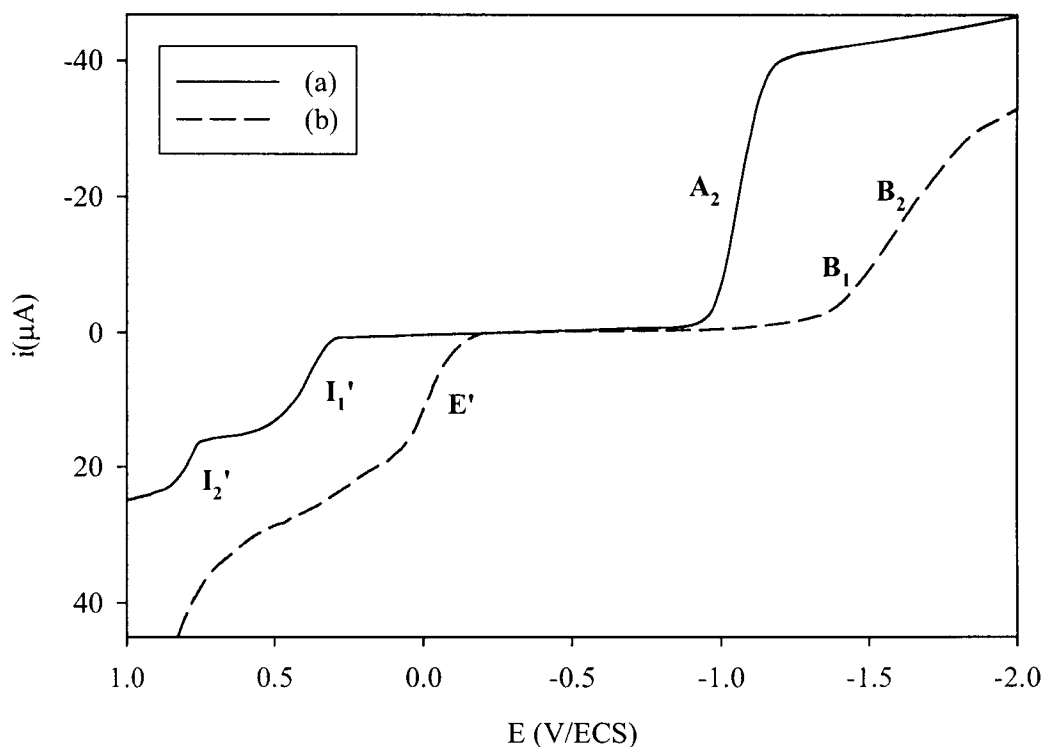


Figure 2 : Voltammétrie sur électrode tournante de carbone vitreux dans le THF en présence de 0,2 mol.L<sup>-1</sup> de Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> en tant qu'électrolyte support. (a) complexe **2** seul en solution ; (b) après électrolyse sur toile de carbone (avec une contre-électrode de platine) au potentiel de -1,3 V et consommation de 2 F.mol<sup>-1</sup> ( $n_{\text{exp}} = 2,08$ ).

La voltammétrie cyclique sur électrode de carbone vitreux montre les mêmes étapes d'oxydation que la voltammétrie sur électrode tournante, mais on observe dans le domaine cathodique, en plus du pic **A**<sub>2</sub>, un second pic de réduction **B** situé à -2,5 V.

Nous avons effectué des électrolyses à potentiel contrôlé de **2** en l'absence et en présence de dppm, ligand susceptible de stabiliser les espèces de Pd(0) par formation du complexe Pd<sub>2</sub>(dppm)<sub>3</sub> précédemment reporté dans la littérature<sup>[97]</sup>.

En l'absence de dppm, après électrolyse sur toile de carbone au potentiel de -1,3 V et consommation de 2 F.mol<sup>-1</sup> ( $n_{\text{exp}} = 2,08$ ), le voltammogramme sur électrode tournante présente

une vague d'oxydation **E'** ( $E_{1/2} = -0,05$  V) et deux vagues de réduction **B<sub>1</sub>** et **B<sub>2</sub>** ( $E_{1/2} = -1,4$  et  $-1,5$  V respectivement) (Figure 2b).

Ce résultat suggère que la réduction biélectronique du dimère d<sup>8</sup>-d<sup>8</sup> conduit par une réaction lente à deux produits puisque les vagues **B<sub>1</sub>** et **B<sub>2</sub>** n'apparaissent pas à l'échelle de temps de la voltammétrie cyclique : l'un de ces produits présente la vague d'oxydation **E'** qui est caractéristique d'un complexe du Pd(0) de type « Pd(dppm)I<sub>n</sub><sup>n-</sup> », hypothèse renforcée par le fait que la vague d'oxydation de l'anion I<sup>-</sup> (vague **I<sub>1</sub>'**) n'apparaît plus.

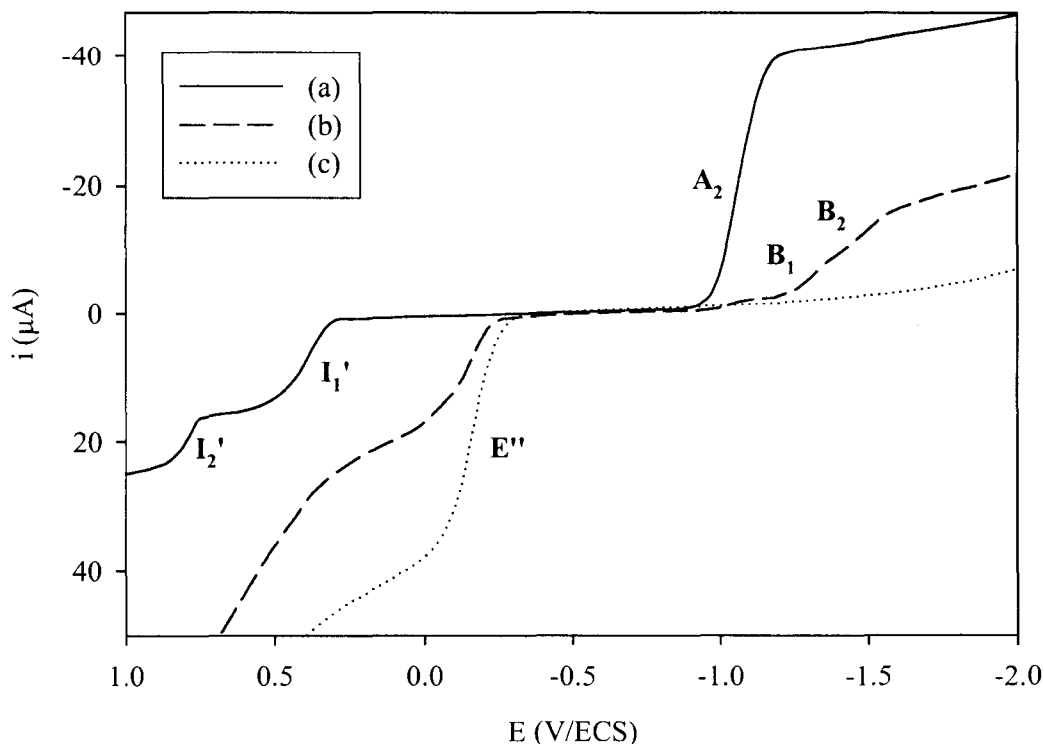
Des complexes du Pd(0) de ce type ont déjà été postulés dans le cas de la réduction de Pd(dppm)Cl<sub>2</sub> ou de Pd<sub>2</sub>(dppm)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub><sup>[51]</sup>.

En présence de dppm (1,1 équivalent), le voltammogramme initial du composé **2** reste inchangé. Sa réduction à  $-1,3$  V est toujours biélectronique, et le même type de voltammogramme est encore obtenu – les vagues **B<sub>1</sub>** et **B<sub>2</sub>** étant également observées – ; la seule différence est la position de la vague d'oxydation **E''** située à  $-0,16$  V (Figure 3a, 3b). Ce dernier potentiel est caractéristique de l'oxydation du dimère de Pd(0) Pd<sub>2</sub>(dppm)<sub>3</sub>.

Le spectre RMN <sup>31</sup>P de la solution d'électrolyse montre – entre autres – un pic à  $-26,5$  ppm, qu'on peut attribuer à un complexe mononucléaire dialkylé de palladium.

En effet, au regard de la littérature, la fourchette de déplacement chimique en RMN <sup>31</sup>P pour des complexes du type Pd(dppm)R<sub>2</sub> va de  $-24$  à  $-32$  ppm<sup>[64, 88]</sup>.

Nous envisageons ici la formation du complexe Pd(dppm)Me<sub>2</sub> en tant qu'intermédiaire dans le mécanisme de réduction de **2** (cf. schéma 1), dont la réduction s'effectue logiquement à un potentiel plus cathodique que pour l'homologue dichloré Pd(dppm)Cl<sub>2</sub><sup>[51]</sup>.



**Figure 3 :** Voltammétrie sur électrode tournante de carbone vitreux dans le THF en présence de 0,2 mol.L<sup>-1</sup> de Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> en tant qu'électrolyte support. (a) complexe **2** en présence de 1,1 équivalent de dppm ; (b) après électrolyse sur toile de carbone (avec une contre-électrode de platine) au potentiel de -1,3 V et consommation de 2 F.mol<sup>-1</sup> (n<sub>exp</sub> = 1,9) ; (c) après électrolyse sur toile de carbone (avec une contre-électrode de platine) au potentiel de -1,6 V et consommation de 2 F.mol<sup>-1</sup> (n<sub>exp</sub> = 1,8).

Ce complexe a déjà été décrit dans la littérature mais n'a pu être caractérisé en raison de son instabilité<sup>[64, 88]</sup>.

La réduction, toujours en présence de dppm, mais cette fois au potentiel de la vague **B**<sub>2</sub>, conduit elle-aussi, après consommation de 2 F.mol<sup>-1</sup> (n<sub>exp</sub> = 1,8), à la formation de l'espèce Pd<sub>2</sub>(dppm)<sub>3</sub> puisque l'on observe un doublement de la hauteur de la vague d'oxydation **E**'' de ce complexe (Figure 3c).

Par contre, en l'absence de dppm, la réduction est toujours biélectronique mais le complexe de Pd(0) formé est instable.

L'ensemble de ces résultats peut être interprété par le schéma 1 :

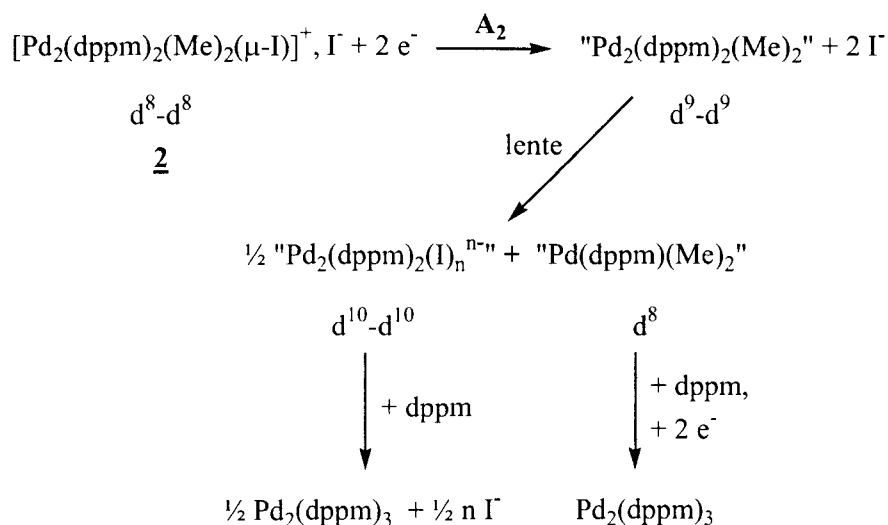


Schéma 2: Mécanisme de l'électro-réduction de 2 en présence de dppm.

L'évolution d'un monomère diméthylé de Pd(II) en dimère d<sup>10</sup>-d<sup>10</sup> n'est pas sans précédent dans la littérature : le complexe Pd(μ-dcpm)Me<sub>2</sub> (dcpm = bis(dicyclohexylphosphino)méthane) évolue en effet en quelques heures pour entraîner la formation de Pd<sub>2</sub>(μ-dcpm)<sub>2</sub> après libération d'une molécule d'éthane<sup>[98]</sup>.

Le complexe 2 est également très réactif vis-à-vis de l'ajout de différents substrats.

Ainsi, un barbotage de dioxyde de carbone dans une solution contenant le composé 2 entraîne l'apparition sur le voltammogramme cyclique d'un pic large C\* à -1,5 V, tandis que le pic A<sub>2</sub> n'est pas modifié (Figure 4b).

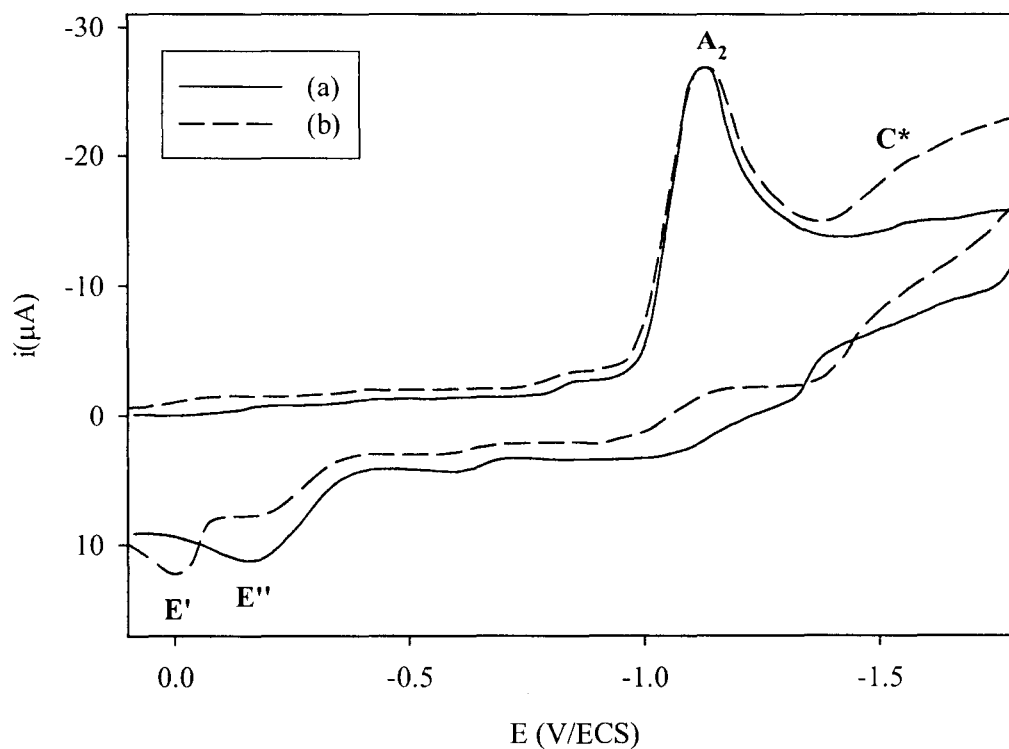


Figure 4 : Voltammétrie cyclique sur électrode de carbone vitreux dans le THF en présence de  $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $Bu_4NPF_6$  en tant qu'électrolyte support. (a) complexe **2** seul en solution ; (b) après barbotage de  $CO_2$ .

Ceci semble indiquer que le produit obtenu après réduction en  $A_2$  réagit sur le dioxyde de carbone pour conduire à un intermédiaire réductible en  $C^*$ , puisque seul en solution dans le DMF, le  $CO_2$  se réduit à  $-2,1 \text{ V}^{[99]}$ .

L'addition d'iodométhane MeI sur le composé **2** s'accompagne en voltammétrie cyclique de l'apparition des pics  $B_1$  et  $B_2$  déjà observés précédemment sans modification de la hauteur et de la morphologie du pic de réduction  $A_2$  (Figure 5).

Ce système de pics  $B_1$  et  $B_2$  est en effet identique à celui obtenu dans le cas de la réduction de **2**.



De plus, la hauteur relative du pic  $\text{B}_2$  par rapport à celle du pic  $\text{B}_1$  augmente lorsque la concentration en iodométhane augmente dans la solution (cf. Figure 5).

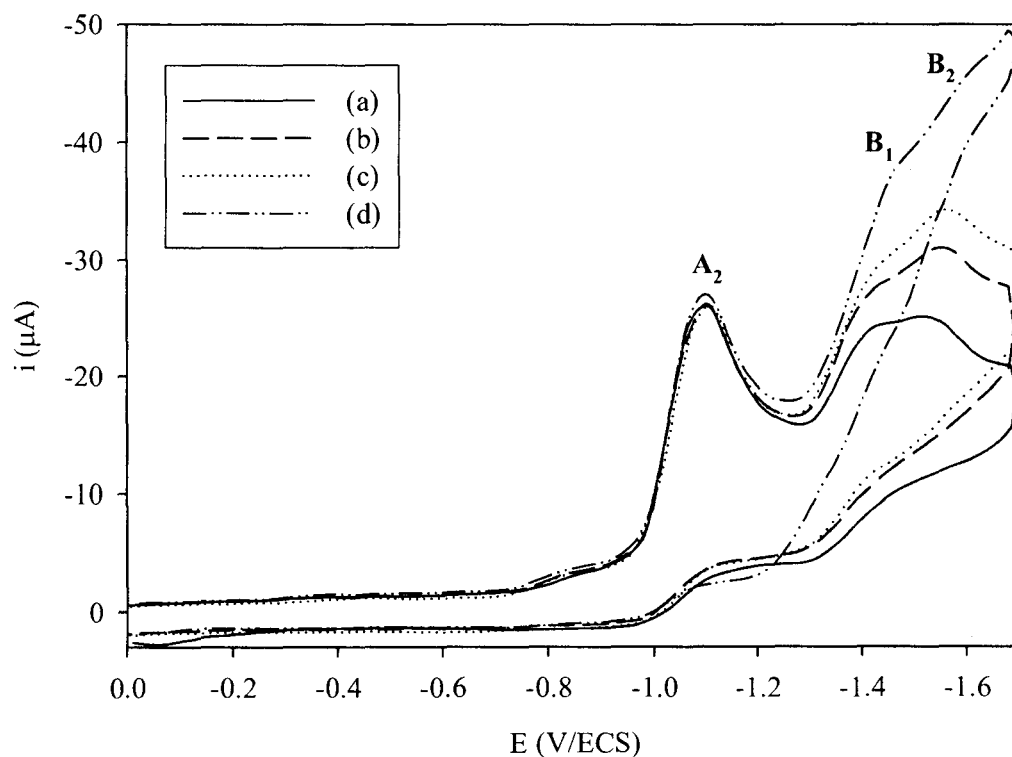


Figure 5 : Voltammétrie cyclique sur électrode de carbone vitreux dans le THF en présence de  $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  en tant qu'électrolyte support. (a) complexe  $\underline{2}$  + 0,5 équivalent de MeI ; (b) complexe  $\underline{2}$  + 1 équivalent de MeI ; (c) complexe  $\underline{2}$  + 1,5 équivalent de MeI ; (d) complexe  $\underline{2}$  + 0,5 équivalent de MeI et barbotage de  $\text{CO}_2$ .

Ainsi, après réduction biélectronique à  $-1,2 \text{ V}$ , l'espèce générée réagit très rapidement sur l'iodométhane pour conduire au complexe réductible en  $\text{B}_1$  et  $\text{B}_2$ . Ces données sont compatibles avec la réaction suivante :



L'augmentation de l'intensité du système de pics **B**<sub>1</sub> et **B**<sub>2</sub> en fonction de la concentration en iodométhane suggère un processus catalytique de réduction indirecte de l'iodure d'alkyle.

Un barbotage de dioxyde de carbone à la solution contenant **2** et de l'iodométhane conduit là encore à l'augmentation des pics **B**<sub>1</sub> et **B**<sub>2</sub>, laissant penser à une activation du CO<sub>2</sub> par le complexe réductible en **B**<sub>1</sub> et **B**<sub>2</sub> (Figure 5d).

Le mécanisme intime de cette catalyse n'a malheureusement pas pu être élucidé, les produits formés étant trop instables pour être caractérisés.

Le complexe Pd(dppm)Me<sub>2</sub> étant effectivement instable<sup>[64, 88]</sup>, nous avons étudié la réactivité de **2** en présence d'autres iodures d'alkyles RI (R = Et, *t*Bu, Me<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>, PhCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) choisis pour le fait que les dérivés de type Pd(dppm)R<sub>2</sub> susceptibles de se former sont connus dans la littérature pour être stables<sup>[64, 88]</sup>.

Chacun de ces iodures d'alkyle se comporte de la même façon que l'iodométhane vis-à-vis du complexe **2**, et les morphologies des voltammogrammes obtenus sont similaires.

Par RMN <sup>31</sup>P, nous observons pour chacun d'eux un pic dans la zone des monomères dialkylés de palladium – entre -24 et -32 ppm<sup>[64, 88]</sup>.

En plus de ce pic, un autre pic large est observé à -11,35 ppm et ce quel que soit le groupe alkyle utilisé : le complexe responsable de ce signal ne doit donc pas contenir de groupe alkyle et il est possible d'envisager une réactivité des ions I<sub>3</sub><sup>-</sup> présents dans la solution avec les complexes Pd(dppm)R<sub>2</sub> pour donner une espèce « Pd<sub>2</sub>(dppm)<sub>2</sub>I<sub>4</sub> ».

Ce dérivé n'a pu être isolé, mais la littérature indique l'existence de trois espèces voisines : Pd<sub>2</sub>(dpam)<sub>2</sub>I<sub>4</sub> (dpam = bis(diphénylarsino)méthane)<sup>[100]</sup> et Pd<sub>2</sub>(R<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>PR<sub>2</sub>)<sub>2</sub>I<sub>4</sub> (R = Me, Et)<sup>[101]</sup>. La première espèce a été caractérisée par diffraction des rayons X par Harvey et Zhang en 1996. Malheureusement, il n'en existe aucune voie de synthèse dont nous pourrions nous inspirer pour préparer le dérivé Pd<sub>2</sub>(dppm)<sub>2</sub>I<sub>4</sub>, l'espèce décrite par Zhang et Harvey ayant été obtenue par décomposition accidentelle du cluster trinuécléaire Pd<sub>3</sub>(dpam)<sub>3</sub>(CO)<sup>2+</sup>. Les deux autres espèces ont quant à elles été décrites récemment par James *et al.* et une structure a été obtenue pour le cas où R = Me, soit Pd<sub>2</sub>(dmpm)<sub>2</sub>(μ-I)<sub>2</sub>I<sub>2</sub>. Elles sont préparées par ajout d'iode à une solution contenant le

d<sup>9</sup>-d<sup>9</sup> ou le dérivé face-à-face iodés correspondants. Il est intéressant de noter que cette réaction n'a lieu avec aucun autre halogène que l'iode.

Enfin, une autre espèce qui peut être mise en relation avec notre hypothèse est le dérivé en livre ouvert Pd<sub>2</sub>(dppm)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>(μ-Cl)<sup>+</sup>, obtenu par Anderson *et al.*, là encore par un processus de décomposition du complexe Pd<sub>2</sub>(dppm)<sub>2</sub>Et<sub>2</sub>(μ-Cl)<sup>+</sup> [90].

Nos essais de synthèse de ce composé se sont tous révélés infructueux, tant au départ de **2** que du dérivé d<sup>9</sup>-d<sup>9</sup> Pd<sub>2</sub>(dppm)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

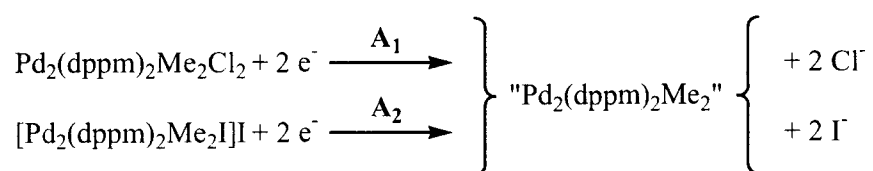
Nous avons également examiné la réactivité d'autres halogénures – des chlorures et des bromures –, avec R = Bz ou Me<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>.

Si les chlorures ne révèlent aucune réactivité, on observe en revanche dans le cas des bromures une réactivité proche de celles des iodures d'alkyles vis-à-vis de **2**, si ce n'est que les pics de réduction correspondant aux pics **B**<sub>1</sub> et **B**<sub>2</sub> n'apparaissent qu'après électrolyse du mélange **2** + RBr. Ainsi, on peut déduire de ces expériences que la réactivité décroît selon la séquence I > Br > Cl.

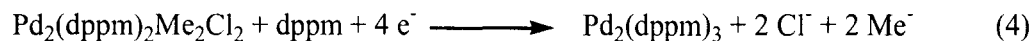
Dans tous les cas, il n'a pas été possible de caractériser plus avant ces complexes.

La voltammétrie cyclique sur électrode de carbone vitreux dans le THF du composé **1** montre deux pics de réduction **A**<sub>1</sub> et **B** situés à -1,3 V et -2,5 V respectivement.

Le pic **B** est le même que celui observé dans le cas de la réduction de **2**, ce qui implique que le produit électrogénéré à l'échelle de temps de la voltammétrie cyclique par réduction de **1** en **A**<sub>1</sub> ne contient pas d'halogène, en accord avec le mécanisme proposé précédemment :



La réduction exhaustive à -1,4 V de **1** en présence de dppm conduit à la formation quantitative de Pd<sub>2</sub>(dppm)<sub>3</sub> selon un mécanisme proche de 4 e<sup>-</sup> :



L'addition d'un excès d'iodométhane (10 équivalents) sur **1** s'accompagne entre autre de la formation de **2**, le pic A<sub>1</sub> étant remplacé par le pic A<sub>2</sub>, conformément à la réaction 1.

Dans le domaine anodique, on observe également l'apparition des pics I<sub>1</sub>' et I<sub>2</sub>'.

La réactivité électrochimique de **1** est similaire en tous points à celle du composé **2** qui vient d'être décrite.

## **II.5 – Conclusion**

Nous avons pu mettre en évidence une réactivité inhabituelle de l'iodométhane sur un dérivé de type face-à-face qui conduit à la formation du composé en livre ouvert correspondant.

Cette réactivité a conduit à l'obtention de la structure cristallographique du composé **2**, qui est à notre connaissance tout au moins le premier complexe en livre ouvert à pont iodure symétrique – le seul autre exemple de structure cristallographique en livre ouvert de ce type étant le complexe dissymétrique Pd<sub>2</sub>(dppm)<sub>2</sub>(Me)(I)(μ-I)<sup>[59, 67]</sup>.

Le comportement électrochimique du complexe **2** indique une activation du dioxyde de carbone ainsi qu'un processus de réduction catalytique des iodures organiques, qui n'ont cependant pas été explorés quantitativement.

## **DEUXIÈME PARTIE :**

**Clusters palladium-hydrures :  
synthèse et propriétés catalytiques**

**Chapitre I :**  
**Rappels bibliographiques**

I.1 – Les clusters .....	49
I.2 – La catalyse par des complexes et des clusters de palladium.....	50
I.3 – Le cluster $\text{Pd}_4(\text{dppm})_4\text{H}_2^{2+}$ .....	54

## **1.1 – Les clusters**

Jusqu’alors, plusieurs définitions pour le terme « cluster » – littéralement « agrégat » – co-existaient, notamment en ce qui concerne le nombre minimum d’atomes métalliques requis pour attribuer au complexe considéré la dénomination cluster, certains auteurs considérant qu’il faut trois centres métalliques, et d’autres estimant que deux seulement suffisent.

Cependant, la définition donnée par Cotton en 1998<sup>[102]</sup> semble la plus couramment adoptée à l’heure actuelle :

*« Un cluster métallique est un complexe constitué par deux atomes métalliques ou plus ainsi que leurs ligands, et comportant au moins une liaison métal-métal »*

Ainsi, si l’on se réfère à cette définition, le complexe  $\text{Pd}_2(\text{dppm})_2\text{X}_2$  constitue le plus petit cluster de palladium contenant le ligand bis(diphénylphosphino)méthane.

La chimie des clusters est extrêmement riche, comme on peut en juger en parcourant les revues qui lui sont consacrées chaque année<sup>[103, 104]</sup>.

Dans le cas du palladium et du platine, de nombreux exemples de clusters homo- ou hétéro-polymétalliques à 3<sup>[105-111]</sup>, 4<sup>[112-114]</sup>, 5<sup>[115, 116]</sup> et 6<sup>[117, 118]</sup> centres métalliques ont été reportés dans la littérature.

On trouve également des clusters dits « à haute nucléarité » qui contiennent 10<sup>[112]</sup>, 16, 29, 59<sup>[119]</sup> et même jusqu’à 145 métaux<sup>[120]</sup>.

De nombreux auteurs ont étudié l’électrochimie de clusters<sup>[108, 111]</sup>, dont notamment Mugnier et Harvey avec les clusters trinuécléaire et tétranuécléaire de palladium  $\text{Pd}_3(\text{dppm})_3\text{CO}^{2+}$ <sup>[121-125]</sup> et  $\text{Pd}_4(\text{dppm})_4\text{H}_2^{2+}$ <sup>[52, 53]</sup>.

Les dérivés hydruro, c'est-à-dire ceux contenant une liaison M-H, constituent une classe importante parmi les clusters, de par leur haute réactivité<sup>[126]</sup>. Relativement peu d'exemples de ce type de clusters pour 3 et 4 métaux sont reportés dans la littérature, hormis  $\text{Pt}_3(\mu\text{-dppm})_3(\mu^3\text{-S})(\text{H})^+$ <sup>[127]</sup>,  $\text{Pd}_4(\text{dppm})_4\text{H}_2^{2+}$ <sup>[128]</sup> et  $\text{Pt}_4(\mu\text{-dppm})_3(\mu\text{-CO})_2(\text{PPh}_3)(\mu\text{-H})^+$ <sup>[129]</sup>.

Deux principaux types de réactions peuvent être envisagés avec les clusters hydruro : des réactions dans lesquelles la liaison M-H est brisée, et celles où elle ne l'est pas. Si les premières permettent de générer de nouvelles espèces hydruro, les secondes ouvrent la voie à de nombreuses applications en catalyse, telles que l'hydrogénation de substrats insaturés.

## I.2 – La catalyse par des complexes et des clusters de palladium

Les complexes de palladium sont utilisés dans nombre de réactions catalytiques<sup>[130]</sup>. En particulier, des applications importantes en synthèse organique, telles que la réaction de Heck ou encore le procédé Wacker, réalisé à l'échelle industrielle, découlent de l'utilisation de catalyseurs à base de palladium(0).

Le cycle catalytique de la réaction de Heck est décrit à la figure 1<sup>[131]</sup> :

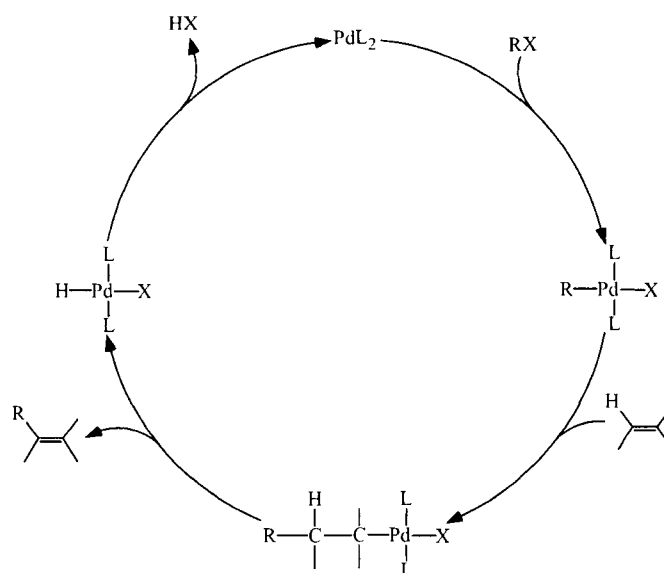


Figure 1 : Schéma du cycle catalytique de la réaction de Heck.



Cette réaction envisage l'addition oxydante d'un halogénure organique sur le catalyseur de Pd(0), suivie de l'insertion d'un alcène dans la liaison Pd-R. Puis la  $\beta$ -élimination de l'hydrogène de l'alkyl-palladium conduit au produit souhaité, avant que l'élimination réductrice d'un hydracide ne régénère le catalyseur. Si cette réaction de vinylation d'halogénures organiques est applicable à une grande variété d'alcènes, elle se limite en revanche aux halogénures d'aryle et de vinyle (Figure 1).

Le procédé Wacker, quant à lui, consiste en une oxydation de l'éthylène pour donner l'acétaldéhyde<sup>[132]</sup>. L'addition nucléophile d'eau sur l'éthylène est catalysée par le palladium, qui passe au cours des différentes étapes du cycle d'un état d'oxydation +II à un état d'oxydation 0. Ce Pd(0) est alors ré-oxydé par des sels de cuivre pour redonner le catalyseur (Figure 2).

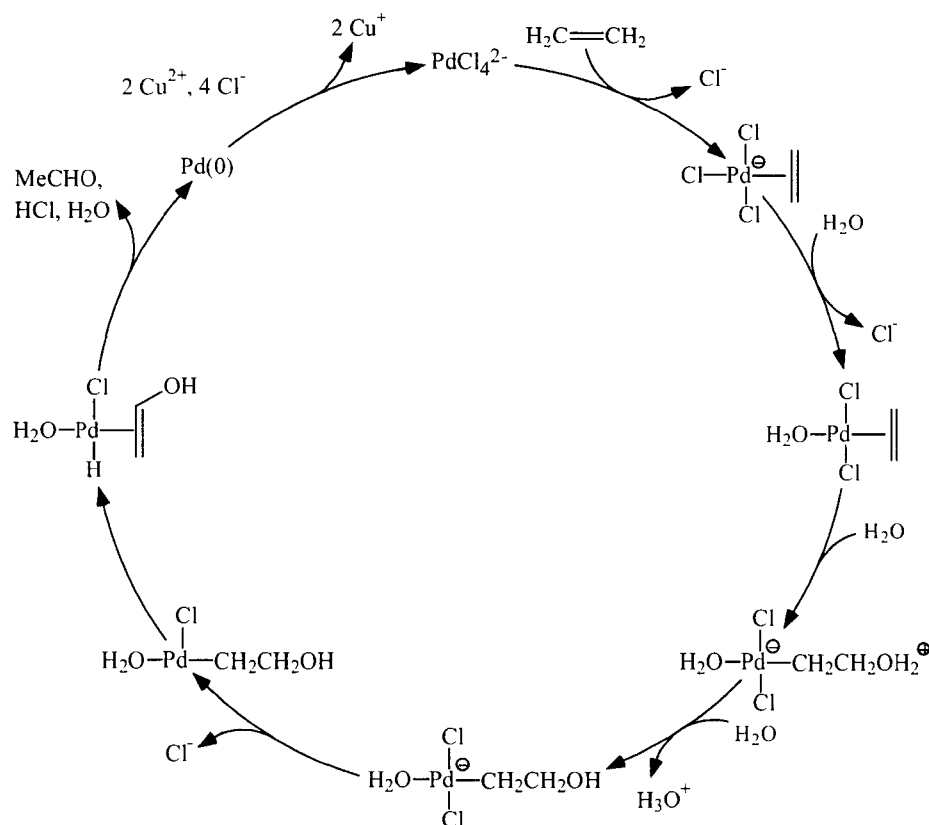


Figure 2 : Schéma du cycle catalytique du procédé Wacker.

Notons que, en modifiant quelque peu les conditions opératoires, une grande diversité de produits peut être obtenue, le schéma global de la réaction restant similaire à celui décrit ci-dessus.

Un type de catalyse particulièrement important est la catalyse d'hydrogénation. On peut classer les divers systèmes de catalyse d'hydrogénation – comme tout autre type de système catalytique – reportés dans la littérature en deux groupes distincts :

- la catalyse homogène, où le catalyseur est une espèce en solution<sup>[133-137]</sup>.
- la catalyse hétérogène, dans laquelle le catalyseur est un solide en suspension dans la solution, ou bien sous forme colloïdale<sup>[138]</sup>. Un cas particulier de catalyse hétérogène est celui où la catalyse se fait au moyen de deux phases liquides non-miscibles – généralement une combinaison eau/solvant organique.

Pour ce qui concerne le palladium, les exemples de catalyse d'hydrogénation hétérogène sont légion dans la littérature<sup>[139-147]</sup>. Bien que ce type de catalyse soit généralement très performant, nous nous attacherons ici à décrire uniquement des systèmes homogènes.

Les catalyseurs d'hydrogénation homogène utilisés sont dans la plus grande majorité des cas à base des métaux des groupes 6<sup>[148]</sup>, 8<sup>[149, 150]</sup>, 9<sup>[151, 152]</sup>, et 10, et les métaux les plus abondamment reportés dans la littérature sont le ruthénium<sup>[153, 154]</sup>, le rhodium<sup>[155-157]</sup>, le platine<sup>[158]</sup> et le palladium<sup>[159-167]</sup>. Pour ce dernier métal, plusieurs revues ont détaillé ses propriétés catalytiques ainsi que les mécanismes réactionnels envisagés<sup>[97, 168]</sup>.

Les clusters hydruro, que nous avons brièvement évoqués plus haut, sont souvent employés en catalyse d'hydrogénation de substrats insaturés – insaturations carbone-carbone –, en mettant à profit la ou les liaisons M-H : le substrat, une fois coordonné, vient s'insérer dans cette

liaison, et s'ensuit généralement une étape d'addition oxydante d'hydrogène moléculaire H<sub>2</sub> sur le cluster, pour finir par l'élimination réductrice du substrat hydrogéné.

En ce qui concerne ces clusters, on trouve principalement des catalyseurs à base de ruthénium<sup>[169-172]</sup> ou de palladium<sup>[173, 174]</sup>, ainsi que quelques exemples de clusters hétérométalliques ruthénium/platine<sup>[175, 176]</sup>.

Le mécanisme intime des catalyses homogènes d'hydrogénation est souvent délicat à déterminer, de par la nature nécessairement instable des intermédiaires impliqués. Il est souvent illusoire de tenter d'isoler ces espèces, et leur caractérisation est souvent sommaire, lorsqu'elle n'est pas impossible.

Cependant, plusieurs outils permettent de conforter les mécanismes proposés : la RMN, la cinétique et le marquage isotopique.

En RMN, outre les spectres proton, carbone ou phosphore lorsque cela s'applique et qu'il est possible d'observer les intermédiaires, d'autres expériences fournissent des informations de choix sur les mécanismes : les expériences de PHIP « Para-Hydrogen Induced Polarization », littéralement « polarisation induite par le *para*-hydrogène », également connues sous le nom d'Effet PASADENA « Para-hydrogen And Synthesis Allow Dramatically Enhanced Nuclear Alignment »<sup>[177, 178]</sup>. De nombreux exemples d'études mécanistiques s'appuient sur ce type d'études pour mettre en évidence le transfert de dihydrogène<sup>[128, 179]</sup>, et une revue vient tout récemment d'être consacrée à cet effet<sup>[180]</sup>.

Pour ce qui concerne les études cinétiques, une excellente revue de 2000 offre un large panel des utilisations les plus élégantes pour éclairer les mécanismes en catalyse d'hydrogénation<sup>[181]</sup>.

L'étude de l'effet des concentrations en catalyseur permet ainsi de démontrer si il y a ou non fragmentation de celui-ci au cours de la catalyse<sup>[182-185]</sup>.

La variation de la concentration en substrat peut elle-aussi donner de précieux indices sur le mécanisme : dans le cas du cluster hétéro-métallique  $\text{Pt}_3\text{Ru}_6(\text{CO})_{20}(\mu_3\text{-PhC}_2\text{Ph})(\mu_3\text{-H})(\mu\text{-H})^{[176]}$ , il est ainsi montré que la dépendance au substrat est complexe puisque la vitesse de la catalyse dépend de l'expression  $[\text{alcyne}]/(A + B[\text{alcyne}])$ , A et B étant les coefficients de la régression linéaire obtenue pour la courbe  $1/v = f(1/[\text{alcyne}])$ .

Également, le suivi des quantités de gaz consommées lors de la catalyse peut permettre d'accéder à l'ordre partiel en  $\text{H}_2$  de la cinétique de la réaction<sup>[186]</sup>.

Enfin, le marquage isotopique<sup>[187]</sup> – et tout particulièrement l'utilisation du deutérium – permet de démontrer le caractère de *cis*-addition dans les catalyses d'hydrogénation.

### **1.3 – Le cluster $\text{Pd}_4(\text{dppm})_4\text{H}_2^{2+}$**

En 1989, Kirss et Eisenberg reportent la synthèse d'un nouveau cluster de palladium<sup>[128]</sup>, préparé par action d'un excès de borohydrure de sodium  $\text{NaBH}_4$  sur le dimère d' $d^9$ - $d^9$   $\text{Pd}_2(\text{dppm})_2\text{Cl}_2$ .

Au cours de ce travail, les auteurs montrèrent que la réduction de ce cluster par  $\text{NaBH}_4$  en présence de dppm conduit à l'obtention du dérivé  $d^{10}$ - $d^{10}$  déjà connu  $\text{Pd}_2(\text{dppm})_3$ . Ils mirent également en évidence une activité catalytique de ce cluster pour l'hydrogénation du phénylacétylène.

Toutefois, ils ne purent élucider ce mécanisme, pas plus qu'ils ne purent caractériser complètement leur cluster, lui attribuant à la lumière des données recueillies à l'époque la formulation «  $\text{Pd}_2(\text{dppm})_2\text{H}_x$  ».

Ce même cluster fut préparé selon différentes voies de synthèse par Mugnier et Harvey et caractérisé de façon précise en 1998<sup>[52]</sup>. Au contraire de celle proposée par Kirss et Eisenberg

neuf ans plus tôt, la formulation attribuée par Mugnier et Harvey corrobore parfaitement l'analyse élémentaire obtenue, et correspond à  $\text{Pd}_4(\text{dppm})_4\text{H}_2^{2+}$  **3**.

Le cluster **3** se présente sous la forme d'une molécule plane, avec les quatre atomes de palladium liés en un carré et retenus deux à deux par les quatre ligands pontants dppm. Les deux hydrures pontent entre deux palladiums, mais ne sont pas fixes : un processus fluxionnel permet leur délocalisation sur l'ensemble du cycle à quatre palladium.

Ce processus fluxionnel est mis en évidence par RMN  $^1\text{H}$  : le signal des hydrures, situé à +5,14 ppm, se présente sous la forme d'un nonuplet d'intensités relatives 1:8:28:56:70:56:28:8:1 dû à l'équivalence des huit atomes de phosphore des dppm du fait de la rotation des hydrures (Figure 3).

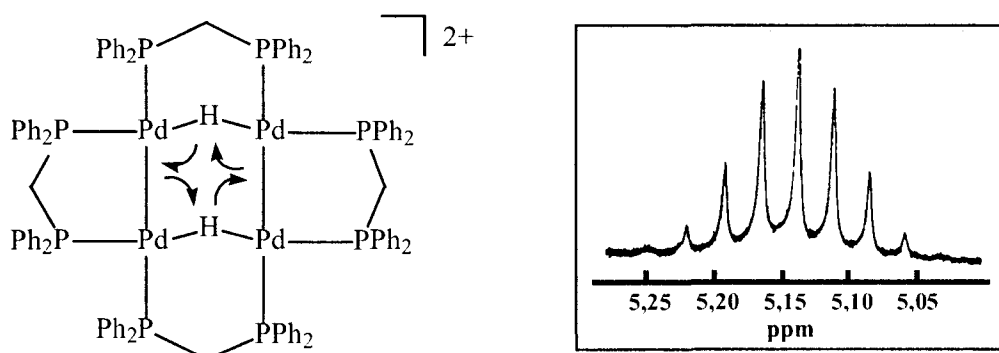


Figure 3 : Formule développée de **3** et signal hydrure en RMN  $^1\text{H}$ .

Le comportement électrochimique du cluster **3** fut également examiné : celui-ci présente dans le domaine cathodique par voltammétrie cyclique sur électrode de carbone vitreux dans le DMF un système réversible bi-électronique (Figure 4a). Dans le THF, **3** présente cette fois deux systèmes réversibles mono-électroniques très rapprochés (Figure 4b), en accord avec les équation (1) et (2) :

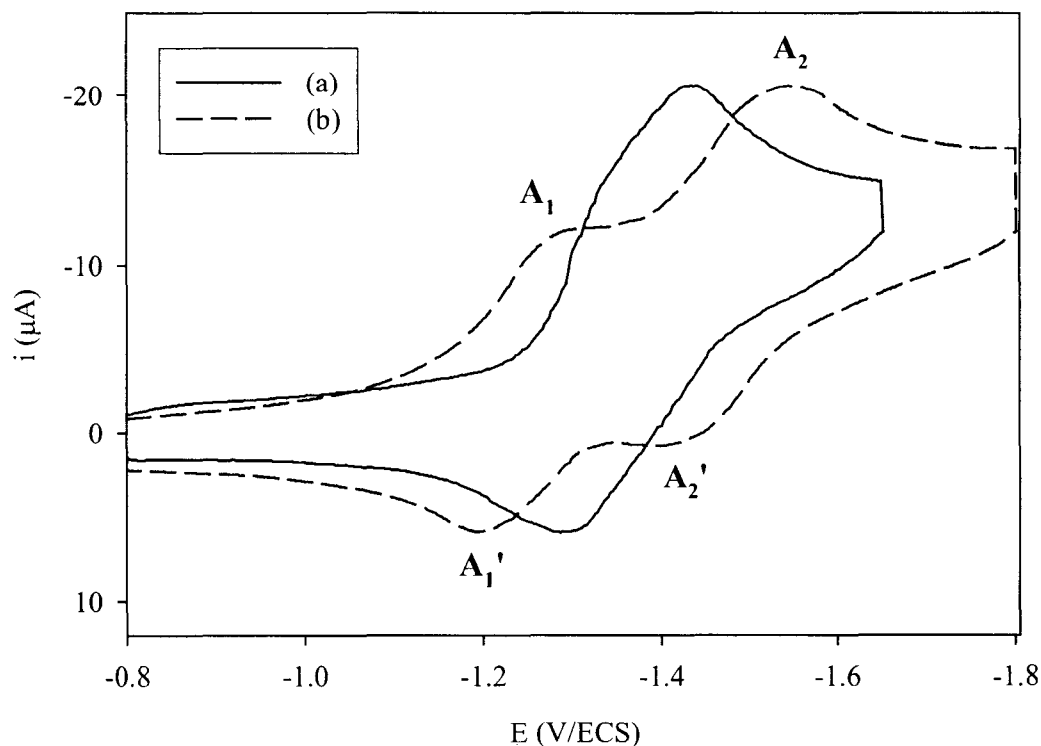
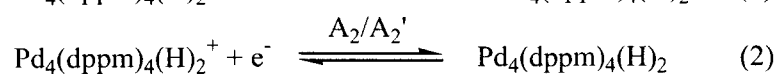
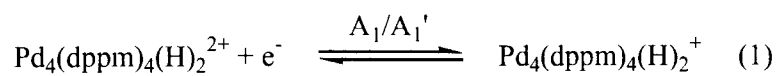


Figure 4 : Voltammétrie cyclique de **3** sur électrode de carbone vitreux en présence de  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$   $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$  comme électrolyte support. (a) dans le DMF ; (b) dans le THF.



Il est à noter que le dérivé neutre  $\text{Pd}_4(\text{dppm})_4\text{H}_2$  généré par réduction bi-électronique de **3** est stable à l'échelle de temps de la voltammétrie sur électrode tournante.

Dans un travail ultérieur, Mugnier et Harvey ont mis en évidence les propriétés électrocatalytiques du cluster **3**<sup>[53]</sup> : celui-ci catalyse la réduction du proton en dihydrogène d'une part, et l'évolution du formiate en dihydrogène et dioxyde de carbone d'autre part.

Le cycle catalytique de la réduction du proton en dihydrogène est représenté à la figure 5 :

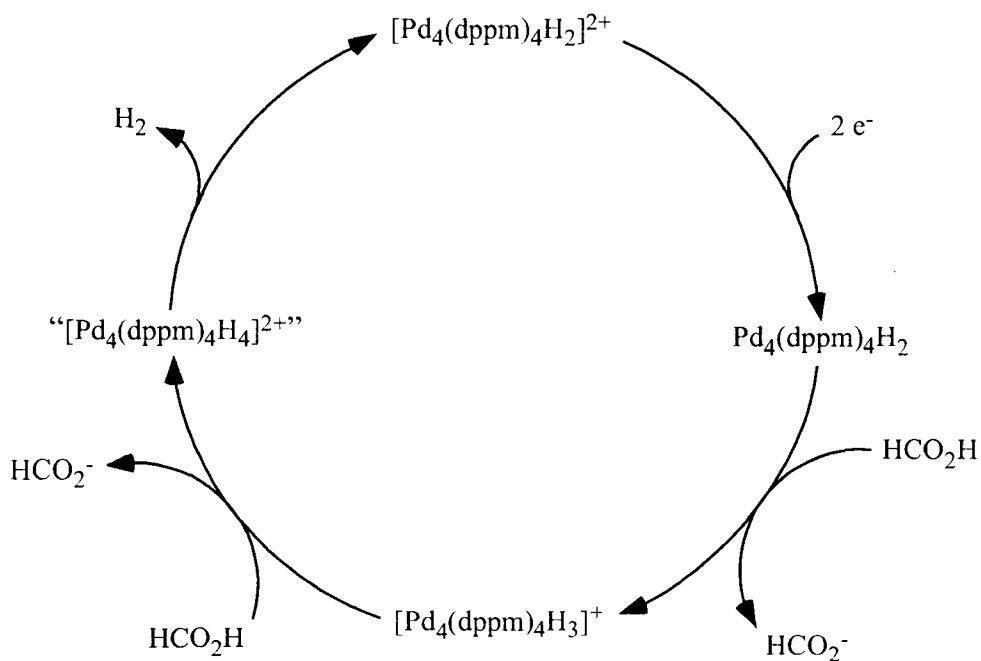


Figure 5 : Cycle catalytique de la réduction du proton de l'acide formique en dihydrogène par le cluster **3**.

Le mécanisme consiste en la réduction bi-électronique du cluster **3** pour donner le cluster neutre correspondant qui subit une double protonation par l'acide formique présent en excès. Le dérivé tétrahydro dicationique formé est instable et évolue en libérant une molécule de dihydrogène pour régénérer le cluster **3**.

L'évolution du formiate en dihydrogène et en dioxyde de carbone passe elle-aussi par la protonation du cluster **3** pour donner le cluster trihydrure cationique  $\text{Pd}_4(\text{dppm})_4\text{H}_3^+$ , stable à l'échelle de temps de la voltammétrie (Figure 6) :

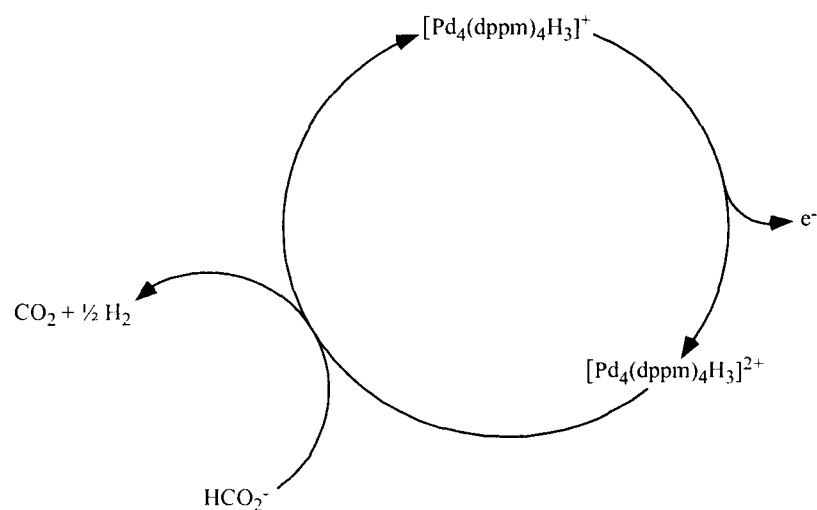


Figure 6 : Cycle catalytique de l'évolution du formiate en dihydrogène et en dioxyde de carbone.

Ce cluster, oxydé par voie électrochimique pour donner un dérivé dicationique, réagit avec le formiate de sodium présent pour libérer du dioxyde de carbone et du dihydrogène.

Enfin, en 2001, Meilleur et Harvey ont étudié les caractéristiques structurales et électroniques du cluster **3** et ont calculé le diagramme EHMO du dérivé modèle  $\text{Pd}_4\text{L}_8\text{H}_2^{2+}$  ( $\text{L} = \text{PH}_3$ )<sup>[188]</sup>.

Ce dernier possède quatre niveaux d'orbitales frontières relativement bien séparés correspondant à des contributions de type  $d\sigma^*(\text{Pd}_2)/d\sigma^*(\text{PdH})$  (niveau LUMO + 1),  $d\sigma^*(\text{Pd}_2)$  (niveau LUMO),  $d\sigma^*(\text{Pd}_2)/d\sigma^*(\text{PdH})$  (niveau HOMO), et  $d\sigma(\text{Pd}_2)$  (niveau HOMO - 1).



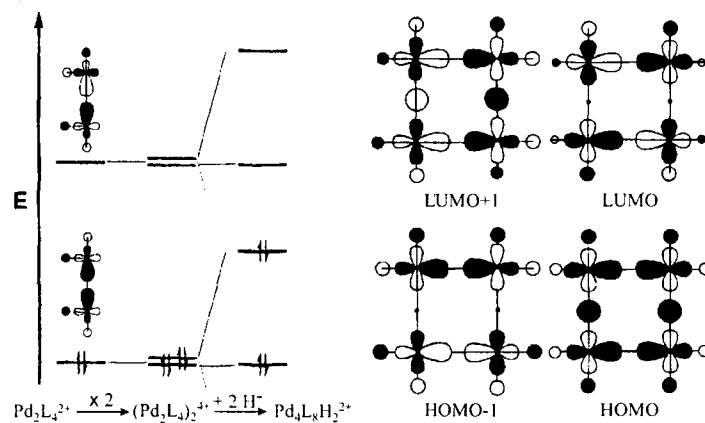


Figure 7 : Diagramme des orbitales moléculaires frontières du composé modèle  $\text{Pd}_4\text{L}_8\text{H}_2^{2+}$  et représentations de ces orbitales.

L'ensemble de ces études sur le cluster **3**, ainsi que le fait qu'il s'agit d'un cluster hydrure, nous a incité à examiner en détail ses propriétés catalytiques vis-à-vis de l'hydrogénation de substrats insaturés.

## **Chapitre II :**

### **Structure cristallographique du cluster Pd<sub>4</sub>(dppm)<sub>4</sub>H<sup>+</sup>**

<b>II.1 – Introduction .....</b>	<b>61</b>
<b>II.2 – Description et commentaires de la structure obtenue .....</b>	<b>61</b>
<b>II.3 – Caractérisation du cluster Pd<sub>4</sub>(dppm)<sub>4</sub>H<sup>+</sup> .....</b>	<b>67</b>
<b>II.4 – Conclusion.....</b>	<b>74</b>

## **II.1 – Introduction**

La caractérisation spectroscopique du cluster  $\text{Pd}_4(\text{dppm})_4\text{H}_2^{2+}$  **3** réalisée par Mugnier et Harvey<sup>[52, 53]</sup> a permis de mettre en évidence un processus fluxionnel se traduisant par la rotation des deux hydrures.

En outre, l'existence prévue par les calculs de modélisation de deux cavités au-dessus et en dessous du plan formé par les quatre atomes de palladium<sup>[188]</sup> a renforcé l'intérêt d'obtenir une structure cristallographique de ce composé.

## **II.2 – Description et commentaires de la structure obtenue**

La diffusion lente d'une solution de dichlorométhane contenant **3** avec le contre-anion tétraphénylborate ( $\text{3}(\text{BPh}_4)_2$ ) dans une solution de pentane a permis l'obtention de cristaux bordeaux, en forme de prismes, de qualité suffisante pour analyse par diffraction des rayons X.

D'emblée, cette structure cristallographique recèle deux anomalies qui soulèvent des interrogations quant à la nature réelle du composé ayant cristallisé :

- 1) les quatre atomes de palladium ne forment pas un carré, puisqu'ils ne s'inscrivent pas dans le même plan. Or, la donnée de RMN <sup>1</sup>H impose l'existence d'un tel plan au sein du cluster **3**, puisque seul un tel agencement peut expliquer le nonuplet obtenu pour les deux hydrures.
- 2) dans la maille cristallographique, on ne compte qu'un seul contre-anion tétraphénylborate pour une entité de cluster cationique. Ainsi, l'espèce dont nous avons obtenu la structure cristallographique n'est pas di- mais monocationique.

Cette espèce, issue du cluster **3**, est le dérivé monohydrure  $\text{Pd}_4(\text{dppm})_4\text{H}^+$  **4**, que nous avons caractérisé et dont nous avons déterminé le mode de formation. Les vues ORTEP (vues de dessus et de côté) de cette structure sont représentées à la figure 1.

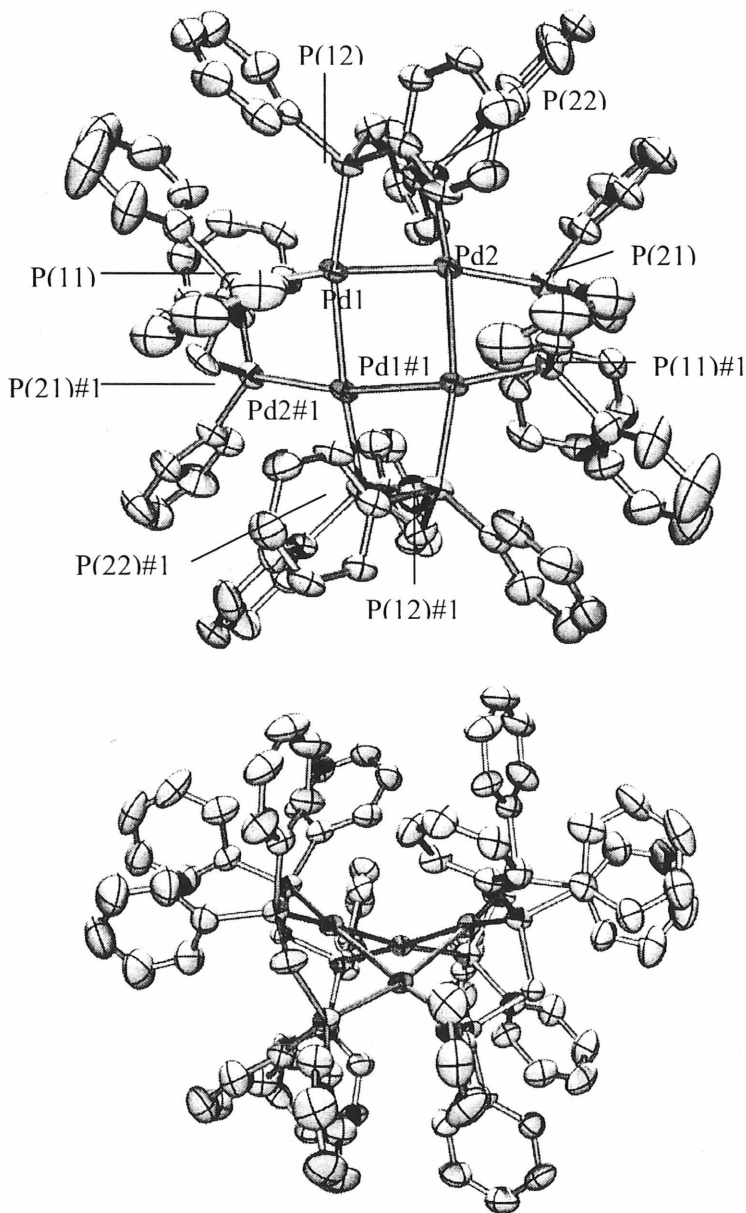


Figure 1 : Vues ORTEP de la structure cristallographique de **4** avec la numérotation utilisée pour les différents atomes. Pour simplifier la représentation, les atomes d'hydrogène n'apparaissent pas.

Les cristaux sont monocliniques et appartiennent au groupe spatial P2/n. Le tableau 1 résume les données cristallographiques.

---

formule chimique	C <sub>124</sub> H <sub>109</sub> BP <sub>8</sub> Pd <sub>4</sub>
masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	2283,45
groupe spatial	P2/n
température (K)	293(2)
longueur d'onde (Å)	1,54178
a ; b ; c (Å)	21,8950(9) ; 12,0649(5) ; 22,6688(11)
alpha (°)	90
béta (°)	108,212(3)
gamma (°)	90
volume (Å <sup>3</sup> )	5688,2 (4)
Z ; densité calculée (mg.m <sup>-3</sup> )	2 ; 1,324
coefficient d'absorption (mm <sup>-1</sup> )	6,437
F(000)	2292
taille du cristal (mm)	0,30 × 0,18 × 0,05
réflexions totales	66558
réflexions uniques	11086 [R(int) = 0,1044]
transmission max. et min.	0,7390 et 0,2483
méthode d'affinement	méthode des moindres carrés sur F <sup>2</sup>
données/retirées/paramètres	1086/32/534
qualité de fit sur F <sup>2</sup>	1,044
R1 ; wR2 [I>2σ(I)]	0,0919 ; 0,2763
R1 ; wR2 (total)	0,1084 ; 0,285
Δρ <sub>min</sub> ; Δρ <sub>max</sub> (e.Å <sup>-3</sup> )	2,404 ; -0,953

---

Tableau 1 : Données cristallographiques pour la structure de **4**.

La diffraction des rayons X révèle l'existence d'une espèce «  $\text{Pd}_4(\text{dppm})_4\text{BPh}_4$  » comportant le cycle à quatre atomes de palladium attendu. Ce squelette «  $\text{Pd}_4(\text{dppm})_4$  » possède une symétrie locale relativement proche du groupe spatial  $D_{2d}$ . Les distances Pd-Pd (cf. Tableau 2) sont quasiment identiques (2,7367(10) et 2,7495(11) Å) et relativement longues, en accord avec de faibles interactions liantes entre les centres métalliques.

Pd(1)-P(11)	2,296(3)	Pd(1)-Pd(2)#1	2,7367(10)
Pd(1)-P(12)	2,298(3)	Pd(2)-Pd(1)#1	2,7367(10)
Pd(2)-P(21)	2,318(3)	Pd(1)-Pd(1)#1	3,646(1)
Pd(2)-P(22)	2,297(3)	Pd(2)-Pd(2)#1	3,590(1)
Pd(1)-Pd(2)	2,7495(11)		
Pd(2)#1-Pd(1)-Pd(2)	83,29(3)	P(22)-Pd(2)-Pd(1)#1	165,98(8)
Pd(1)#1-Pd(2)-Pd(1)	81,73(3)	P(21)-Pd(2)-Pd(1)#1	91,09(8)
P(11)-Pd(1)-Pd(2)#1	83,71(7)	P(22)-Pd(2)-Pd(1)	84,34(8)
P(12)-Pd(1)-Pd(2)#1	174,45(8)	P(21)-Pd(2)-Pd(1)	172,74(8)
P(11)-Pd(1)-Pd(2)	166,83(8)	P(11)-Pd(1)-P(12)	101,84(10)
P(12)-Pd(1)-Pd(2)	91,16(8)	P(22)-Pd(2)-P(21)	102,86(11)
Pd(2)#1-Pd(1)-Pd(2)	83,29(3)		

Tableau 2 : Distances et angles principaux de la structure cristallographique de **4**.

Cette structure rappelle par bien des points celle du cluster  $\text{Pd}_4(\text{PPh}_3)_4(\text{CO})_5$  <sup>[189-191]</sup> qui possède toutefois une structure en papillon pour le squelette  $\text{Pd}_4$ . La différence majeure entre ces deux structures est que, dans le cas de la structure papillon, une liaison supplémentaire existe entre les deux palladiums communs aux deux triangles observés. Cette liaison mesure 2,767(1) Å. De plus, la distance moyenne entre deux atomes de palladium est de 2,756 Å, donc plus longue que celle relevée dans le cas du cluster **4** puisque l'on a une distance moyenne de 2,743 Å.

Cette observation est à rapprocher des états d'oxydation des centres métalliques dans les deux structures considérées : 0 pour  $Pd_4(PPh_3)_4(CO)_5$ , et +  $\frac{1}{2}$  dans le cas du composé **4**.

Les distances diagonales entre les atomes de palladium opposés dans le cycle sont de 3,646(1) et 3,590(1) Å. Les distances Pd-P – en moyenne de 2,30 Å –, ainsi que les autres liaisons de la structure du cluster **4** et du contre-anion  $BPh_4^-$  sont en accord avec les données de la littérature. Notons enfin que, à cause de la densité électronique importante due aux quatre atomes de palladium, il n'a pas été possible de localiser l'hydrure sur la structure cristallographique.

La comparaison entre différentes structures cristallographiques de clusters cycliques de type  $Pd_4$  révèle que la conformation du cycle est intimement liée au type de ligands présents dans la molécule : dans le cas où les ligands sont non-pontants, les squelettes  $Pd_4$  sont soit tétraédriques<sup>[112, 145, 189, 192-195]</sup> soit en forme de papillon<sup>[189-191]</sup>, tandis que dans le cas de ligands pontants – des diphosphines –, ils sont soit rectangulaires<sup>[196-200]</sup> soit en forme de carré déformé, comme c'est le cas pour le composé **4**. Cette observation illustre clairement le rôle important joué par un ligand dit « assembleur » tel que la dppm dans le choix de la forme du centre  $Pd_4$ .

La comparaison des distances Pd-Pd pour diverses espèces du type «  $Pd_4(dppm)_4$  » est résumée dans le tableau 3.

Si l'on considère le compte des électrons de valence (CEV) des clusters, on peut classer ceux-ci en différentes catégories.

Ainsi, le cluster  $Pd_4(dppm)_4Cl_2^{2+}$  à 60 électrons de valence peut être considéré comme un dimère de dimères dans lequel deux fragments «  $Pd_2$  » sont assemblés grâce aux ligands dppm et partagent deux chlorures pontants<sup>[196, 198-200]</sup>. Le cluster à 58 électrons de valence  $Pd_4(dppm)_4S$  peut également être vu de la sorte, bien que formellement l'état d'oxydation des centres métalliques (+ $\frac{1}{2}$ ) soit plus bas que dans le cas précédent (+I)<sup>[197]</sup>. Pour ce dernier cluster, le compte des électrons de valence, au vu des autres structures reportées dans la littérature, laisse s'attendre à une structure en papillon, comme dans le cas des clusters  $Pd_4(PPh_3)_4(CO)_5$  et  $Pd_4(PPh_2Me)_4(CO)_5$ <sup>[189-191]</sup> (cf. Tableau 3).

Enfin, il est intéressant de noter que les clusters **3** et **4** possèdent le même nombre d'électrons de valence, et possèdent des structures relativement proches – celle de **3** étant déduite de la caractérisation spectroscopique complète réalisée<sup>[52, 53, 188]</sup>, la structure cristallographique n'étant pas disponible.

Formule	structure	CEV	d(Pd <sub>2</sub> ) (Å)	référence(s)
$\text{Pd}_4(\text{dppm})_4(\text{H})^+$	carré déformé	56	2,743(10) <sup>a</sup>	ce travail
$\text{Pd}_4(\text{dppm})_4(\text{H})_2^{2+}$	carré (fluxionnel)	56	- <sup>b</sup>	[52, 188]
$\text{Pd}_4(\text{PPh}_2\text{Me})_4(\text{CO})_5$	papillon	58	2,750(2) 2,748(1) 3,365(2)	[189]
$\text{Pd}_4(\text{PPh}_3)_4(\text{CO})_5$	papillon	58	2,753(1) 2,748(1) 2,767(1) 3,209(1)	[190, 191]
$\text{Pd}_4(\text{dppm})_4(\text{S})^c$	rectangulaire	58	2,675(1) 3,030(1)	[197]
$\text{Pd}_4(\text{dppm})_2(\text{dppa})_2(\text{Cl})_2^{2+ d}$	rectangulaire ou dimère ponté	60	3,722(4) 2,6055(4)	[200]
$\text{Pd}_4(\text{dppm})_4(\text{Cl})_2^{2+}$	rectangulaire ou dimère ponté	60	2,611(2) 3,717(1)	[192]
$\text{Pd}_4(\text{dppm})_4(\text{Cl})_2^{2+}$	rectangulaire ou dimère ponté	60	2,590(1) 3,818(2)	[198]
$\text{Pd}_4(\text{dppm})_4(\text{Cl})_2^{2+}$	rectangulaire ou dimère ponté	60	2,594(2) 3,742(3)	[196]

Tableau 3 : Comparaison des distances Pd-Pd pour diverses structures de type «  $\text{Pd}_4(\text{dppm})_4$  » disponibles dans la littérature. <sup>a</sup> valeurs moyennes ; <sup>b</sup> pas de structure cristallographique disponible ; <sup>c</sup>  $\text{S}^{2-}$  est considéré comme un donneur de quatre électrons ; <sup>d</sup>  $\text{dppa} = \text{Ph}_2\text{PNHPPH}_2$ .



Au vu des quelques rares données cristallographiques disponibles pour des hydrures pontants<sup>[126]</sup>, il est possible de dire qu'une liaison Pd-H de ce type mesure généralement entre 1,62 et 1,82 Å, allant de manière exceptionnelle jusqu'à 2,12 Å.

Dans le cas du cluster **4**, le centre du cycle « Pd<sub>4</sub> » est situé à 1,85 Å de chacun des quatre atomes de palladium : une telle distance pourrait donc tout à fait convenir à une liaison métal-hydrure. Ainsi, il semble possible de représenter **4** de la manière suivante :

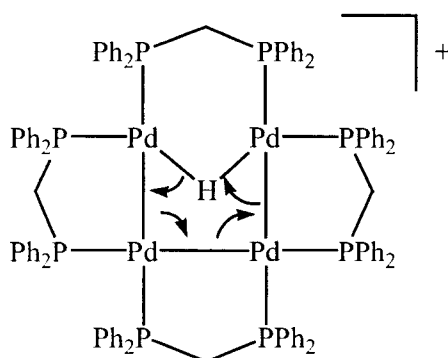


Figure 2 : Formule développée du cluster **4**.

### II.3 – Caractérisation du cluster $\text{Pd}_4(\text{dppm})_4\text{H}^+$

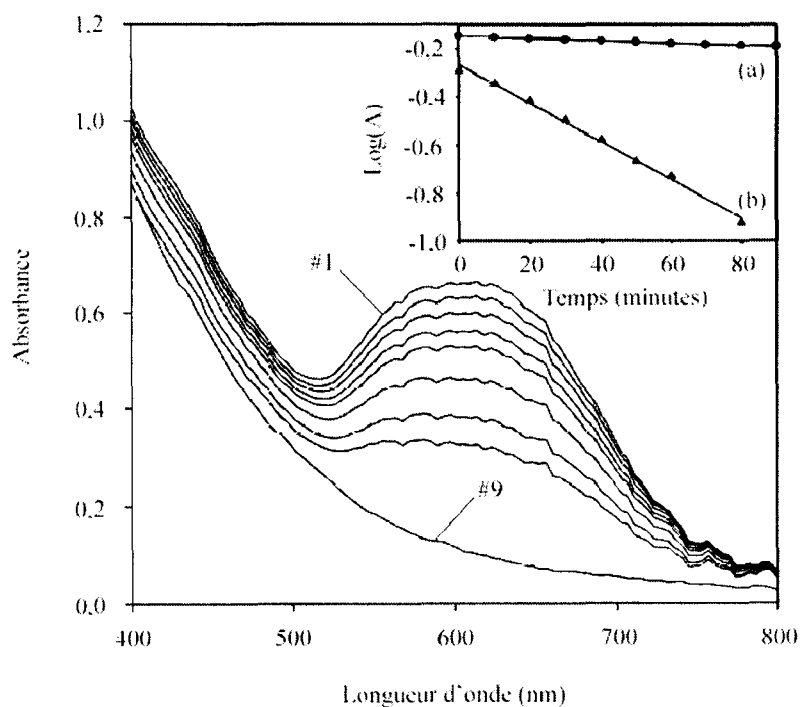
Les cristaux du cluster  $\text{Pd}_4(\text{dppm})_4\text{H}^+$  **4** ayant été obtenus à partir d'une solution de  $[\text{Pd}_4(\text{dppm})_4\text{H}_2](\text{BPh}_4)_2$  (**3**(BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) dans le dichlorométhane, nous avons suivi par UV-visible l'évolution de **3**(BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub> pendant 24 h dans ce solvant, ainsi que dans le THF et l'acétone. La figure 3 montre cette évolution dans l'acétone. On observe une lente évolution de **3**(BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, qui se traduit par la diminution de la hauteur du pic à 620 nm caractéristique de ce cluster.

Dans le dichlorométhane, la vitesse d'évolution de **3**(BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub> est sensiblement plus importante que dans les autres solvants (cf. Figure 3, médaillon).

Quel que soit le solvant de l'expérience ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , THF ou acétone), le spectre RMN  $^1\text{H}$  tracé après 24 h reste le même : en particulier, on note l'apparition d'un triplet à +3,83 ppm – zone des  $\text{CH}_2$  de la dppm dans les complexes et clusters de palladium –, avec une constante de couplage dont la valeur est en accord avec un couplage phosphore-proton ( $^2J_{\text{P-H}} = 13,7 \text{ Hz}$ ).

En revanche, aucun signal hydrure n'est détecté, ni dans la zone de l'hydrure de **3** – aux alentours de +5 ppm –, ni dans la zone « classique » des signaux hydrures – de 0 à -20 ppm. Ceci peut s'expliquer par la présence de nombreux signaux dus au fait que cette évolution s'accompagne de la décomposition d'une quantité importante du cluster **3** présent.

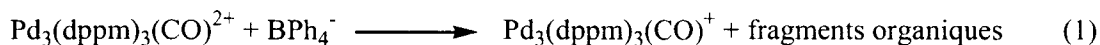
Notons enfin que, contrairement à Kirss et Eisenberg, nous n'observons aucune trace des complexes  $\text{Pd}_2(\text{dppm})_2\text{Cl}_2$  et  $\text{Pd}(\text{dppm})\text{Cl}_2$ .



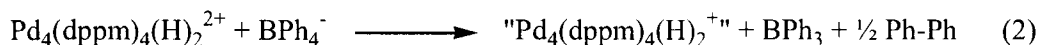
**Figure 3 :** Suivi par spectroscopie UV-visible de l'évolution de **3**( $\text{BPh}_4$ )<sub>2</sub> dans l'acétone pour  $t = 0, 40, 80, 125, 160, 230, 320, 380$  minutes et 24 h. Médaille : comparaison des vitesses d'évolution dans l'acétone (a) et dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (b).

Si par contre, on suit l'évolution de  $[Pd_4(dppm)_4H_2](Cl)_2$  (**3**(Cl)<sub>2</sub>), on retrouve les résultats de Kirss et Eisenberg, illustrant ainsi le rôle des ions chlorures, absents lors de nos expériences.

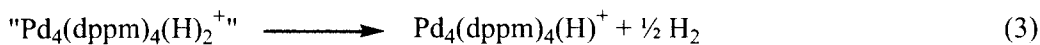
Ces études indiquent que **3** réagit avec le contre-anion tétraphénylborate, qui se comporte comme un agent de réduction mono-électronique<sup>[201]</sup>. Un tel comportement de l'anion  $BPh_4^-$  a déjà été reporté par Mugnier et Harvey dans le cas de la réduction du cluster trinucéaire  $Pd_3(dppm)_3(CO)^{2+}$ , qui conduit à la formation d'un cluster paramagnétique de palladium, observable en RPE à basse température, selon l'équation<sup>[122]</sup> :



Dans notre cas, la nature des clusters **3** et **4** nous autorise à écrire les équations suivantes :



**3**



**4**

L'espèce intermédiaire «  $Pd_4(dppm)_4(H)_2^+$  », paramagnétique, est instable et évolue vers la formation de **4**, diamagnétique, en libérant du dihydrogène.

Un tel comportement d'instabilité d'un cluster paramagnétique de palladium a déjà été observé dans le cas de l'espèce  $Pd_4(dppm)_4(H)_3^{2+}$  <sup>[53]</sup> : ce cluster se décompose pour former le cluster **3** et du dihydrogène.

Comme nous le précisons déjà plus haut, le spectre RMN <sup>1</sup>H de **4** comporte de nombreux signaux dus à la décomposition de **3**, et qui empêchent de localiser précisément le signal de l'hydrure.

La présence de celui-ci peut néanmoins être déduite du spectre RMN  $^{31}\text{P}$ , qui pour le cluster **4** se réduit à un singulet large situé à +29,6 ppm : en mesurant la largeur à la mi-hauteur  $l_{\text{mh}}$  de ce pic pour des spectres RMN  $^{31}\text{P}$  couplé et découplé du proton, on trouve respectivement  $l_{\text{mh}} = 49,1 \pm 0,1$  et  $16,5 \pm 0,1$  Hz. Or, la valeur de la constante de couplage  $^2J_{\text{P-H}}$  pour les  $\text{CH}_2$  de la dppm est de 13,7 Hz (mesurée sur le spectre RMN  $^1\text{H}$ ).

Une expérience RMN  $^2\text{H}$  sur les dérivés deutérés de **3** et **4**  $\text{Pd}_4(\text{dppm})_4\text{D}_2^{2+}$  et  $\text{Pd}_4(\text{dppm})_4\text{D}^+$  apporterait une preuve supplémentaire.

Afin de conforter la formulation proposée pour le dérivé **4**, nous avons étudié ce cluster par voltammétrie cyclique.

On observe pour le cluster **4** un pic de réduction irréversible à -1,65 V. La comparaison des potentiels de réduction pour **3** et **4** est à rapprocher des états d'oxydation des centres métalliques dans ces deux clusters : alors que dans **3**, le degré d'oxydation des quatre atomes de palladium est formellement de (+I), dans le cas du cluster **4** il n'est plus que de (+½). En outre, l'irréversibilité du pic indique la relative instabilité de la forme réduite de **4**  $\text{Pd}_4(\text{dppm})_4\text{H}$ .

La description qualitative des orbitales moléculaires du cluster **4** a été réalisée grâce à la théorie EHMO (Extended Hückel Molecular Orbitals), ceci afin de déterminer la symétrie de ces orbitales ainsi que celle(s) responsable(s) des liaisons Pd-H.

L'espèce choisie pour modéliser le cluster **4** est le cluster  $\text{Pd}_4(\text{PH}_3)_8(\mu_4\text{-H})^+$ , dans lequel l'hydrure a été placé au centre du cycle des quatre entités métalliques.

L'analyse des calculs effectués révèle quatre orbitales frontières relativement bien séparées, notées HOMO-2, HOMO-1, HOMO et LUMO (Figure 4).

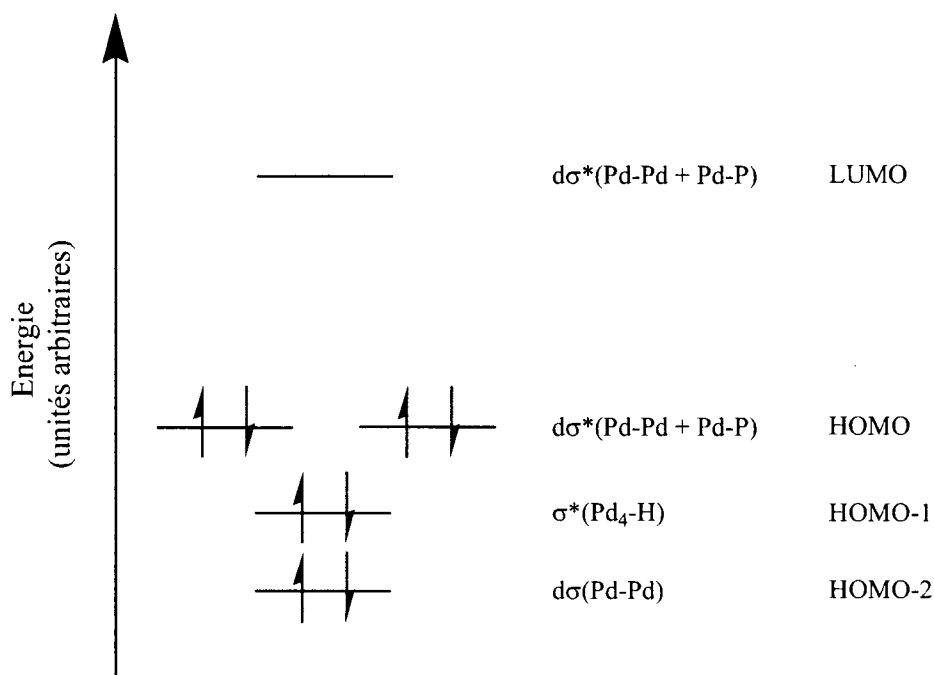


Figure 4 : Diagramme d'énergie qualitatif des orbitales frontières du composé modèle  $\text{Pd}_4(\text{PH}_3)_8(\mu_4\text{-H})^+$ .

Tant l'orbitale HOMO que la LUMO possèdent les mêmes contributions atomiques (cf. Tableau 4), et toutes deux sont de nature anti-liante ( $d\sigma^*(\text{Pd-Pd} + \text{Pd-P})$ ). Ni l'une ni l'autre ne font appel à l'orbitale 1s de l'hydrure. On peut noter, outre la contribution  $d_{x^2-y^2}$ , une importante contribution des orbitales  $p_x$  et  $p_y$  qui favorisent le recouvrement palladium-palladium.

L'orbitale HOMO-1 apparaît être l'orbitale Pd-H anti-liante. Elle utilise principalement les orbitales  $d_{xy}$  des métaux pour recouvrir l'orbitale 1s de l'hydrure placé au centre du cycle. La présence de contributions des orbitales s,  $d_{z^2}$ ,  $d_{yz}$  et  $d_{xz}$  des atomes de palladium favorise également ce recouvrement.

L'orbitale liante correspondante est située 3,7 eV plus bas en énergie, en accord avec une meilleure stabilisation. Cet écart énergétique important entre les niveaux liant et anti-liant indique clairement la présence de fortes interactions liantes de type Pd-H.

sym.	énergie (eV)	Pd							P P <sub>y</sub> , P <sub>y</sub>	H	attribution
		p <sub>x</sub> , p <sub>y</sub>	s	d <sub>z</sub> <sup>2</sup>	d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>	d <sub>xy</sub>	d <sub>yz</sub>	d <sub>xz</sub>			
a <sub>2</sub>	-9,84	12			56		6	6	8		LUMO ; dσ* <sub>(Pd-Pd + Pd-P)</sub>
e	-10,87	12			56				8		HOMO ; dσ* <sub>(Pd-Pd + Pd-P)</sub>
a <sub>1</sub>	-11,22	8	8	8		52	6	6		12	HOMO-1 ; σ* <sub>(Pd4-H)</sub>
b <sub>1</sub>	-11,57	8			72		4	4			HOMO-2 ; dσ <sub>(Pd-Pd)</sub>
a <sub>1</sub>	-14,88	8				20			8	54	HOMO-3 ; σ <sub>(Pd4-H)</sub>

**Tableau 4 :** Contributions atomiques aux orbitales moléculaires pour le composé modèle  $Pd_4(PH_3)_8(\mu_4-H)^+$ . Les contributions de 1 % ou moins ne sont pas prises en compte ; l'axe z est perpendiculaire au cycle Pd<sub>4</sub> tandis que les axes x et y en suivent les diagonales.

Les contributions atomiques au sein de l'orbitale moléculaire « Pd<sub>4</sub>-H » sont relativement différentes de celles présentes dans l'orbitale anti-liante correspondante, puisque les calculs indiquent une plus grande participation de l'orbitale 1s de l'hydrure, ce qui explique la meilleure stabilisation énergétique observée. En outre, les centres métalliques ne participent plus que par le biais de leurs orbitales p<sub>x</sub>, p<sub>y</sub> et d<sub>xy</sub>.

La figure 5 donne une représentation des orbitales moléculaires HOMO, LUMO, ainsi que des orbitales « Pd<sub>4</sub>-H » liante et anti-liante.

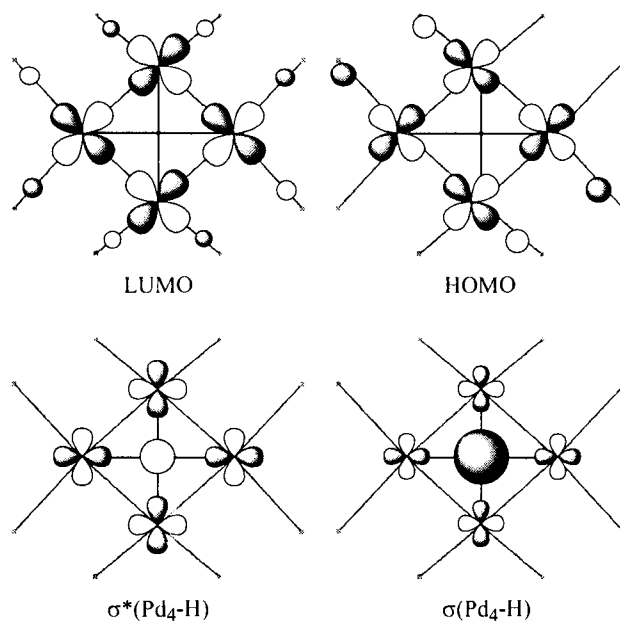


Figure 5 : Représentation de quelques orbitales moléculaires du cluster modèle  $\text{Pd}_4(\text{PH}_3)_8(\mu_4\text{-H})^+$ .

Enfin, une modélisation CPK de **4** à partir du fichier cristallographique montre que les centres métalliques – et par la même occasion l’hydrure – sont relativement peu accessibles, du fait de l’encombrement stérique dû aux groupes phényles des quatre ligands dppm (Figure 6).

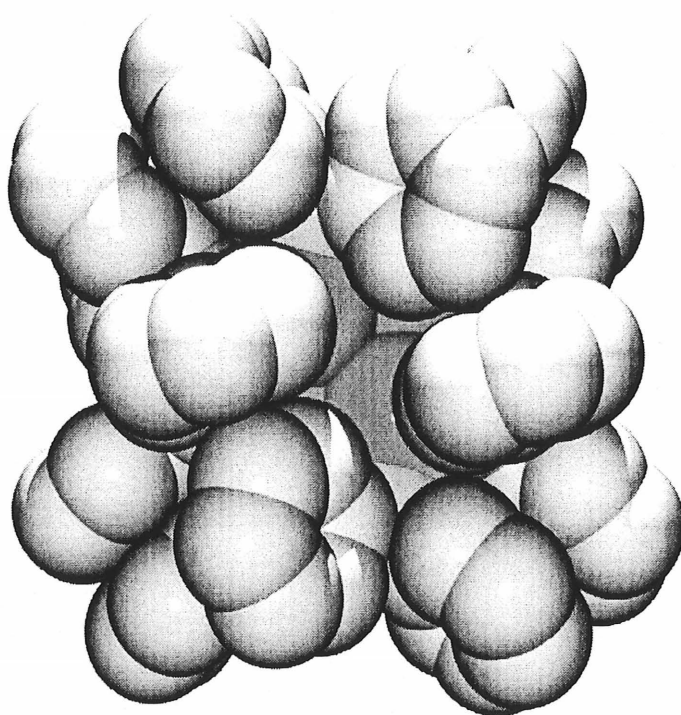


Figure 6 : Modèle CPK du cluster **4**. Comme sur les vues ORTEP, les atomes de palladium sont représentés en rose, les phosphores en orange et les carbones en gris.

#### II.4 – Conclusion

La structure cristallographique du cluster **4** a été obtenue, et la présence de l'hydrure confirmée de manière indirecte par diverses méthodes d'analyse.

L'obtention de **4** au départ de **3** a permis de montrer une fois encore le comportement de réducteur chimique de l'anion tétraphénylborate, favorisé ici par le solvant halogéné dans lequel **3** évolue facilement.

La structure cristallographique de **4** conforte un peu plus la formulation proposée pour **3** par Mugnier et Harvey<sup>[52, 53, 188]</sup>.



**Chapitre III :**  
**Hydrogénation catalytique par le cluster**



III.1 – Introduction .....	76
III.2 – Catalyse en fonction de la température .....	76
III.3 – Catalyse en fonction de la pression .....	83
III.4 – Mécanisme.....	85
III.5 – Influence du solvant et du contre-anion .....	93
III.6 – Expériences complémentaires .....	96
III.7 – Conclusion .....	98

### **III.1 – Introduction**

Forts de la caractérisation spectroscopique du cluster  $\text{Pd}_4(\text{dppm})_4\text{H}_2^{2+}$  **3**<sup>[52, 188]</sup>, ainsi que de l'étude de ses propriétés électrocatalytiques<sup>[53]</sup>, nous avons entrepris d'étudier en détails les propriétés en catalyse d'hydrogénation de ce cluster, décrites sommairement par Kirss et Eisenberg<sup>[128]</sup>. Notre but était de comparer l'activité catalytique de **3** à celle de systèmes précédemment reportés dans la littérature et, si possible, d'en déterminer le mécanisme.

Nous avons choisi de réaliser cette étude avec trois substrats différents : le phénylacétylène  $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ , le 1-phénylprop-1-yne  $\text{PhC}\equiv\text{CMe}$ , et le diphénylacétylène  $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$ , de manière à augmenter l'encombrement stérique au niveau du substrat, afin d'en évaluer les conséquences sur le système catalytique.

### **III.2 – Catalyse en fonction de la température**

Le cluster  $[\text{Pd}_4(\text{dppm})_4(\text{H})_2](\text{BF}_4)_2$  **3**( $\text{BF}_4$ )<sub>2</sub> catalyse l'hydrogénation des trois substrats (phénylacétylène, 1-phénylprop-1-yne et diphénylacétylène) à 20 °C et 1 atm d'hydrogène dans le THF, avec des fréquences de rotation (FR) de 500, 500 et 200 h<sup>-1</sup> respectivement.

La fréquence de rotation est déterminée au bout des 10 premières minutes de l'expérience, et est définie comme suit :

$$\text{FR} = \frac{\text{nombre de moles de substrat hydrogénées}}{\text{nombre de moles total de } \text{Pd}_4(\text{dppm})_4\text{H}_2^{2+}} \times \frac{1}{\text{temps}}$$

(unités : h<sup>-1</sup>)

Les produits formés sont les produits de semi-hydrogénation (*cis*- et *trans*-alcènes lorsque la nature du substrat mis en œuvre le permet) ainsi que les produits d'hydrogénation complète. Le tableau 1 montre la distribution de produits obtenue pour les trois substrats après 24 H.

substrat	alcyne (%)	<i>cis</i> -alcène (%)	<i>trans</i> -alcène (%)	alcane (%)
PhC≡CH	0	35,2	—	64,8
PhC≡CMe	0	56,4	16,4	27,2
PhC≡CPh	0	6,4	1,4	92,2

Tableau 1 : Distribution des produits après 24 h de catalyse à 20 °C/1 atm H<sub>2</sub>.

La comparaison de ces valeurs de fréquences de rotation avec des données de la littérature pour d'autres catalyseurs opérant dans les mêmes conditions, indique qu'elles sont particulièrement bonnes (cf. Tableau 2).

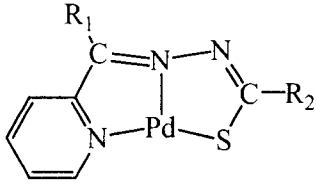
catalyseur	FR (h <sup>-1</sup> )	conditions	références
[(PP <sub>3</sub> )FeH(N <sub>2</sub> )]BPh <sub>4</sub> et [(PP <sub>3</sub> )FeH(H <sub>2</sub> )]BPh <sub>4</sub> (PP <sub>3</sub> = P(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	0,32	20 °C/1 atm H <sub>2</sub>	[149]
	4	20 °C/1 atm H <sub>2</sub>	[163]
[Ru(η <sup>6</sup> -p-cymene)(Cl)(biisoq)]Cl•0,5 Et <sub>2</sub> O (biisoq = 1,1'-biisoquinoline)	7,6	60 °C/100 atm H <sub>2</sub>	[154]
Pt <sub>3</sub> Ru <sub>6</sub> (CO) <sub>20</sub> (μ <sub>3</sub> -PhCCPh)(μ <sub>3</sub> -H)(μ-H)	47	20 °C/1 atm H <sub>2</sub>	[176]
Pd <sub>4</sub> (dppm) <sub>4</sub> H <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	500	20 °C/1 atm H <sub>2</sub>	ce travail
{Pd <sub>5</sub> (PPh) <sub>2</sub> } <sub>n</sub>	7200	20 °C/1 atm H <sub>2</sub>	[159, 174]

Tableau 2 : Comparaison des fréquences de rotation pour divers catalyseurs dans le cas de l'hydrogénation homogène du phénylacétylène.

En effet, la plupart des catalyseurs reportés dans la littérature présentent des fréquences de rotation inférieures à  $50\text{ h}^{-1}$ . On remarque toutefois que  $\mathbf{3}(\text{BF}_4)_2$  a des performances largement inférieures à celles du meilleur catalyseur, une espèce de palladium dont la formule exacte n'est pas connue, et qui est noté  $\{Pd_5(\text{PPh})_2\}_n$ <sup>[159, 174]</sup>.

D'autres travaux faisant état de systèmes catalytiques homogènes pour l'hydrogénation des alcynes ont été publiés, mais nous ne les mentionnons pas dans notre tableau comparatif du fait du manque de données expérimentales qui ne permet pas de calculer les fréquences de rotation.

L'évolution des produits au cours du temps (cf. Figure 1) montre que le styrène et les produits cinétiques que sont le *cis*-stilbène et le *cis*-1-phénylprop-1-ène sont les premiers produits d'hydrogénation observés. Ils atteignent leur maximum de concentration au bout de trois heures.

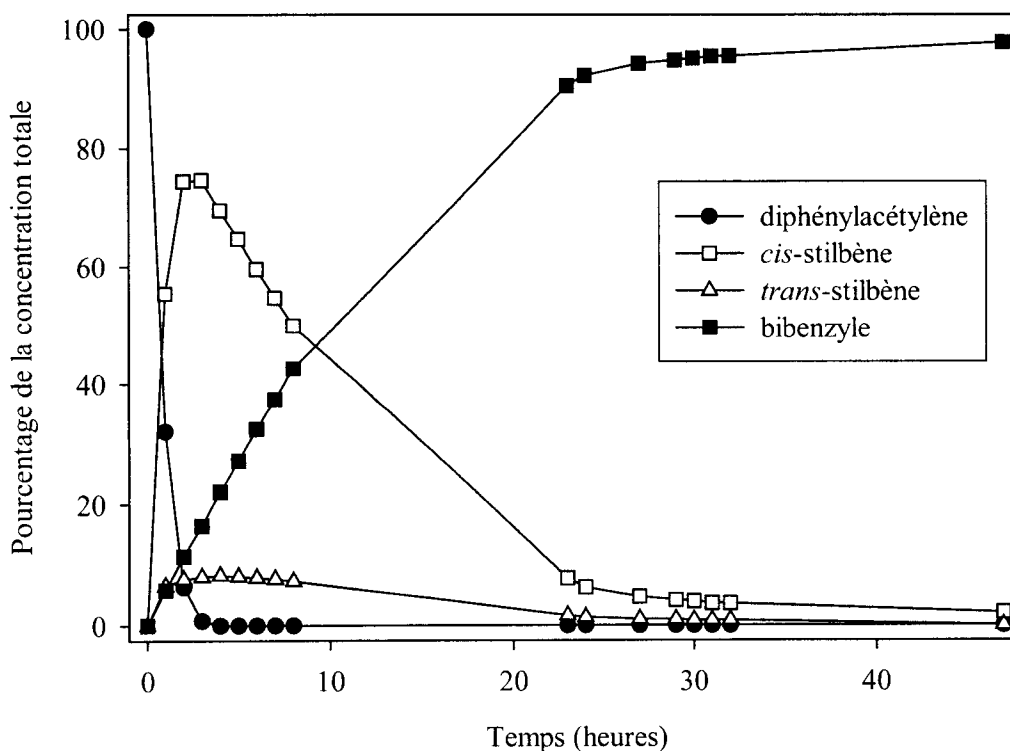
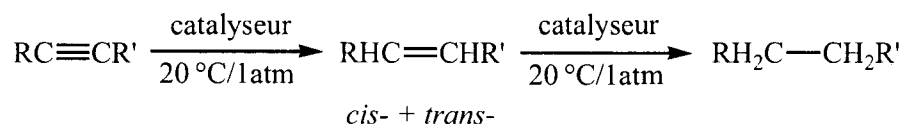


Figure 1 : Exemple de courbe de l'évolution des produits au cours de la catalyse. Ici, il s'agit du diphenylacétylène à  $20\text{ °C}/1\text{ atm}$  d'hydrogène.

Ces valeurs maximales varient entre 75 et 90 % en fonction des substrats et sont comparables voire meilleures que celles obtenues pour des catalyseurs monomériques de métal(0) [148, 167], à l'exception de ceux de Pd(0) contenant des ligands bidentates azotés ainsi que des monomères de Pd(II) comportant des ligands thiosemicarbazone et thiobenzoylhydrazone, pour lesquels elles dépassent les 90 % [163, 164].

La morphologie de la courbe du pourcentage en *cis*-alcène est en accord avec une plus grande réactivité des alcynes [160], ainsi qu'avec un mécanisme en deux étapes :



De plus, la forme *cis*- des alcènes semble fortement favorisée par rapport à la forme *trans*-correspondante, ce qui plaide en faveur d'un mécanisme de *cis*-addition, et rejoint par là les constatations de Kirss et Eisenberg selon lesquelles l'addition d'hydrogène sur  $PhC\equiv CD$  en présence du cluster **3** conduit à l'obtention du *cis*- $PhCH=CHD$  [128]. Kirss et Eisenberg observent également la présence de *trans*-alcène, mais en de très faibles proportions.

A température ambiante et après 24 h, le rapport *trans*-/*cis*- est d'environ  $\frac{1}{4}$  (cf. Tableau 1), mais il est généralement beaucoup plus faible au cours de la majeure partie des expériences.

Enfin, lorsque la plus grande partie de l'alcyne est hydrogénée, c'est au tour des alcènes d'être réduits et les quantités d'alcane augmentent.

Notons également qu'aucune réactivité n'a été observée par RMN  $^1H$  lorsque le substrat est mis en présence de catalyseur sous atmosphère d'argon.

Le graphe des fréquences de rotation lorsque l'on fait varier la température est représenté à la figure 2 pour le 1-phénylprop-1-yne :

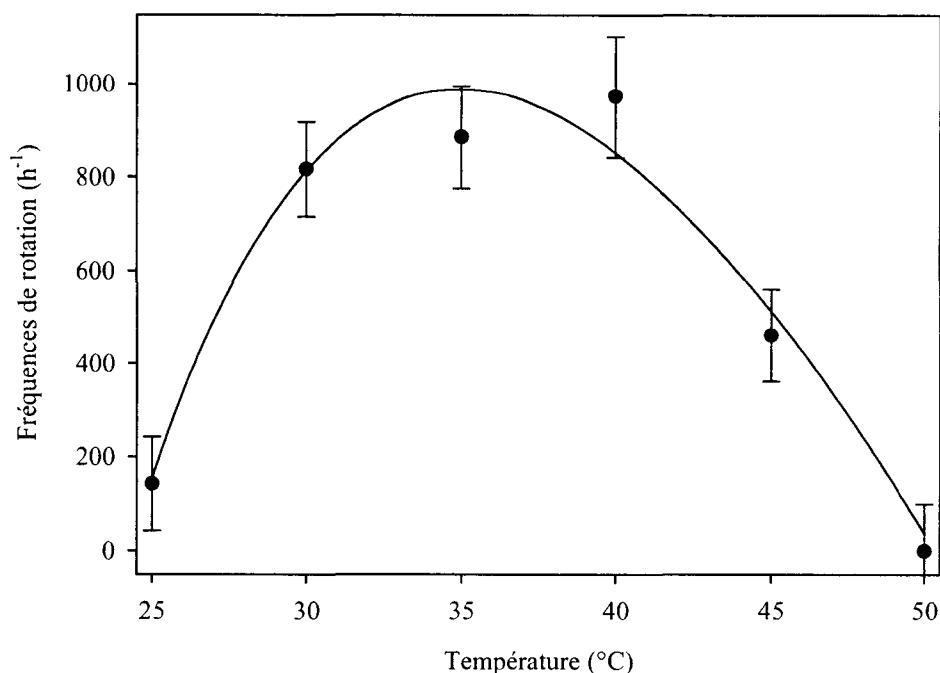


Figure 2 : Graphe des fréquences de rotation en fonction de la température pour le 1-phénylprop-1-yne.

Jusqu'à environ 35-40 °C, l'augmentation de la température s'accompagne d'une augmentation concomitante des fréquences de rotation pour les trois substrats étudiés (dans les trois cas, on obtient des graphes avec une morphologie similaire ; cf. Tableau 3).

Température (°C)	PhC≡CH	PhC≡CMe	PhC≡CPh
25	507	142	467
30	507	817	815
35	953	856	764
40	402	992	947
45	400	461	857

Tableau 3 : Valeurs des fréquences de rotation (en h<sup>-1</sup>) pour les trois substrats en fonction de la température.

Ainsi, jusqu'à 35-40 °C, on peut dire que l'augmentation de la température est favorable à la cinétique de la catalyse, puisque l'on accroît sensiblement les fréquences de rotation.

En revanche, au-delà de ces températures, on observe une diminution significative des fréquences de rotation jusqu'à 50 °C, température à laquelle le cluster se décompose en quelques instants et où aucune activité catalytique n'est relevée ( $FR = 0 h^{-1}$ ). Lorsque cette décomposition a lieu, la couleur de la solution passe de bleu à brun et un dépôt de palladium métallique – le « palladium noir » – est observé.

Aucune trace de dépôt de palladium noir n'est notée lors des expériences pour lesquelles la température n'excède pas 40 °C, mais le cluster se décompose cependant lentement sur une période de deux à trois jours.

Le processus de décomposition de  $\underline{3}(BF_4)_2$  a été suivi par spectroscopie UV-visible pour tous les solvants utilisés lors des expériences de catalyse (Figure 3).

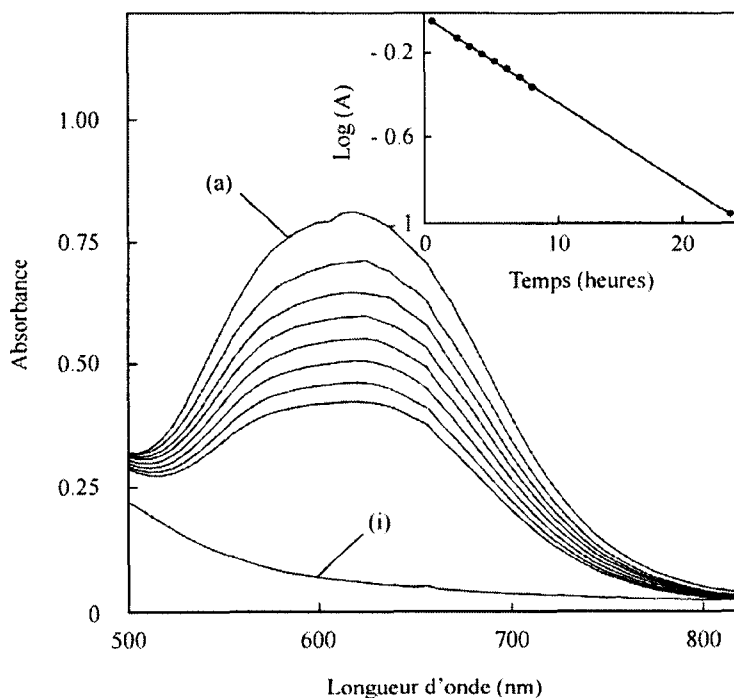


Figure 3 : Suivi UV-visible de  $\underline{3}(BF_4)_2$  sous argon dans le THF. (a)  $t = 0$  ; (i)  $t = 24$  h. Les spectres sont relevés toutes les heures. En médaillon :  $\text{Log}(A) = f(\text{temps})$ .

Les pentes extraites des graphes  $\text{Log } A = f(\text{temps})$  sont de  $-1,0 \times 10^{-3}$ ,  $-1,9 \times 10^{-3}$ ,  $-5,8 \times 10^{-3}$ ,  $-1,6 \times 10^{-2}$ , et  $-4,6 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$  pour l'acétonitrile, le DMF, le THF, la pyridine et le dichlorométhane respectivement.

Les trois premiers solvants montrent des vitesses de décomposition relativement lentes, tandis que dans le cas de la pyridine et du dichlorométhane, une réactivité du cluster avec le solvant est observée et les vitesses de décomposition augmentent d'une puissance de 10.

En effet, le dichlorométhane réagit avec le cluster **3** pour donner un mélange de produits, dont les complexes de palladium  $Pd_2(dppm)_2Cl_2$  et  $Pd(dppm)Cl_2$  (produit majoritaire)<sup>[128]</sup>. Quant à la pyridine, nous discuterons plus loin la nature de sa réactivité avec le cluster **3**.

Si l'on reproduit les expériences précédentes sous atmosphère de dihydrogène au lieu d'une atmosphère d'argon, la décomposition de  $\mathbf{3}(BF_4)_2$  est beaucoup plus rapide, et ce dans tous les solvants (Figure 4).

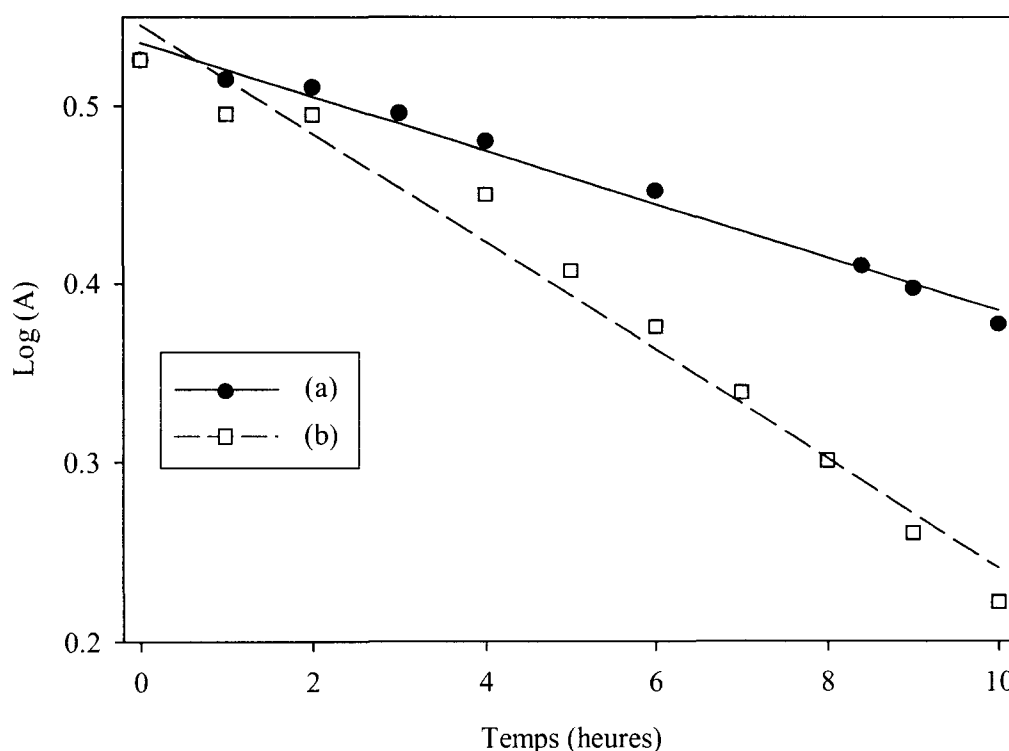


Figure 4 : Comparaison des pentes pour la décomposition de  $\mathbf{3}(BF_4)_2$  sous argon (a) et sous  $H_2$  (b) dans le THF.



Cette importante différence des vitesses de décomposition du cluster **3** sous argon et sous dihydrogène suggère une réactivité directe entre ce cluster et le dihydrogène, qui produit vraisemblablement des espèces Pd-H instables, puisque par spectroscopie RMN  $^1H$  aucun intermédiaire n'a pu être détecté.

### **III.3 – Catalyse en fonction de la pression**

Les performances du système lorsque l'on augmente la pression de dihydrogène sont grandement optimisées puisque à 20 °C et 1600 PSI de  $H_2$  on relève des fréquences de rotation de 2300, 2500 et 2000  $h^{-1}$  pour le phénylacétylène, le 1-phénylprop-1-yne et le diphénylacétylène respectivement.

L'évolution des produits au cours du temps pour les catalyses en fonction de la pression (200-1600 PSI de  $H_2$ ) reste similaire à celle présentée dans le cas des catalyses en fonction de la température (cf. Figure 1).

Toutefois, la quantité de styrène augmente puis disparaît dans un laps de temps de plus en plus court avec l'augmentation de la pression, mais son maximum, observé au bout d'une heure, reste voisin de 70 %. Ceci indique que les réactivités relatives du phénylacétylène et du styrène sont indépendantes de la pression.

Les mêmes observations sont faites dans le cas du diphénylacétylène, et dans ce cas la quantité maximale de *cis*-stilbène présente dans le milieu avoisine les 60 % pour toutes les pressions étudiées. En revanche, le *trans*-stilbène n'est jamais présent à plus de 4 % : cette dernière remarque nous autorise à dire que la sélectivité de la réaction d'hydrogénation n'est pas perdue à haute pression de dihydrogène.

Enfin, on peut étendre ces observations au 1-phénylprop-1-yne, hormis le fait que la quantité maximale de *trans*-1-phénylprop-1-ène dans le milieu est de 8 %.

Dans toutes les expériences de catalyse à haute pression, et pour tous les substrats, la production d'alcane est quantitative, et est généralement achevée en l'espace de cinq heures. L'ensemble de ces résultats est rassemblé dans le tableau 4.

Pression (PSI)	PhC≡CH	PhC≡CMe	PhC≡CPh
200	439	622	516
400	893	884	433
600	1710	1235	1551
800	1177	1224	1041
1000	1147	1598	674
1200	1537	2000	2000
1400	1496	1293	3967
1600	2289	2552	2000

Tableau 4 : Valeurs des fréquences de rotation (en  $h^{-1}$ ) pour les trois substrats en fonction de la pression.

Le graphe  $FR = f(\text{Pression})$  permet de déterminer l'ordre partiel de la cinétique de catalyse par rapport à la pression de dihydrogène (Figure 5).

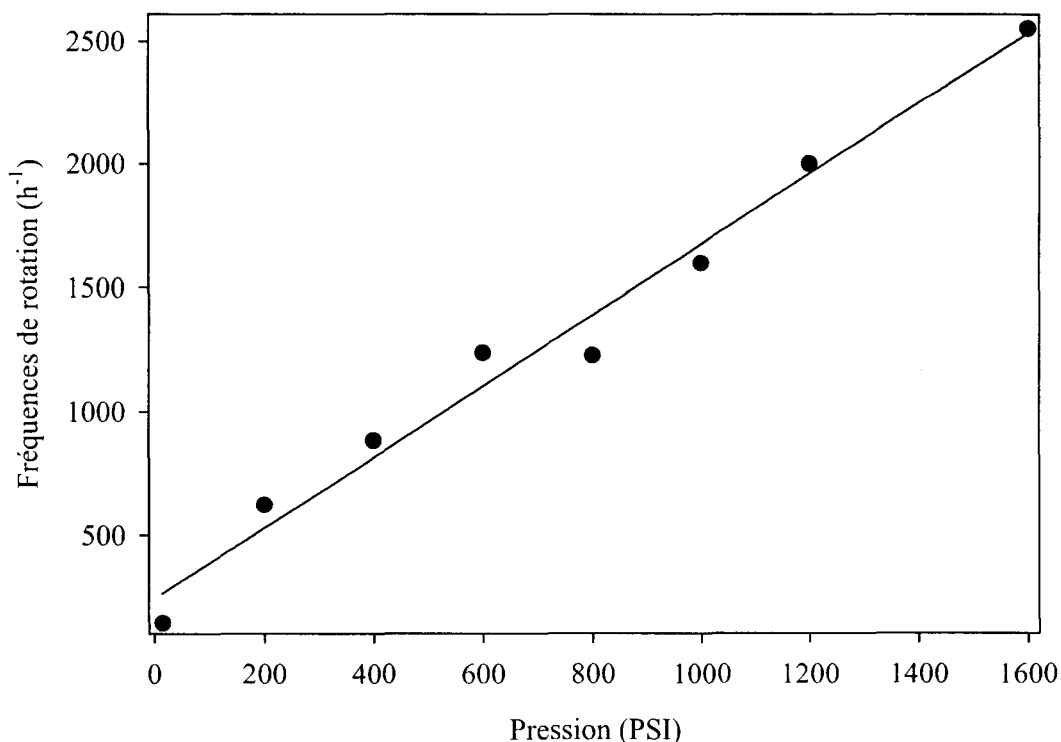


Figure 5 : Graphe  $\text{FR} = f(\text{Pression})$  dans le cas du 1-phénylprop-1-yne.

Ce graphe étant linéaire, on en déduit donc que l'ordre partiel par rapport à la pression de dihydrogène est de 1.

### III.4 – Mécanisme

Un examen attentif de l'ensemble des résultats de catalyse à différentes températures et à différentes pressions soulève deux interrogations :

- 1) Le système est-il homogène ou hétérogène ?

En effet, la présence, notée uniquement dans les expériences où la température était supérieure à 40 °C, de palladium noir, pourrait éventuellement laisser supposer un caractère hétérogène de la catalyse.

- 2) Le cluster 3 est-il réellement le catalyseur, ou bien est-il plutôt un pré-catalyseur ?

La comparaison des fréquences de rotation pour les trois substrats, que cela soit en fonction de la température ou en fonction de la pression, ne montre pas de différence significative. Ainsi, on a des performances catalytiques comparables indépendamment de l'encombrement stérique du substrat.

Or, si l'on regarde la modélisation CPK du cluster 3 (Figure 6), il apparaît évident que, si 3 est bel et bien le catalyseur, une dépendance à l'encombrement stérique devrait être observée pour les fréquences de rotation, étant donnée la relative exigüité de la cavité formée par les groupes phényles des ligands dppm, au fond de laquelle se trouve le site actif de la réaction d'hydrogénation – les deux hydrures pontant entre les centres métalliques.

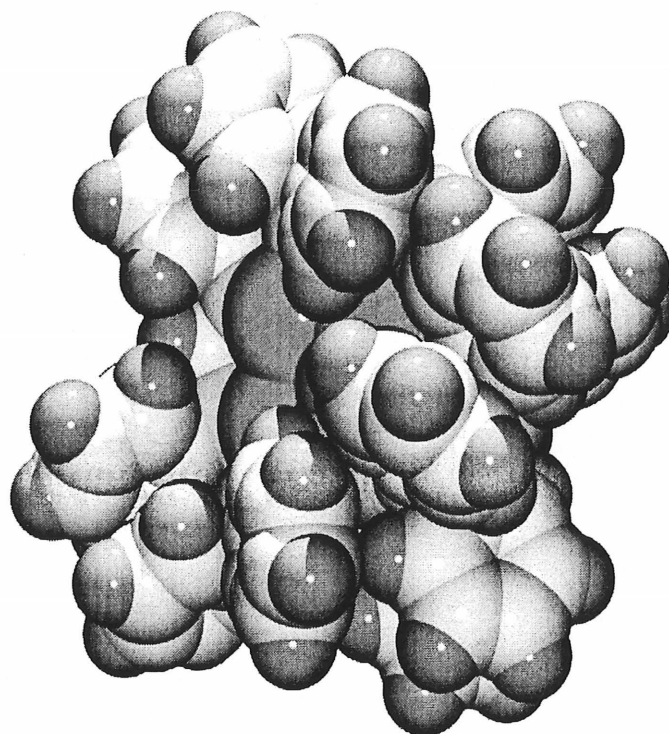


Figure 6 : Modèle CPK du cluster 3. Les atomes de palladium sont en rose, ceux de phosphore en orange, les carbonés en gris clair et les hydrogènes en gris foncé.

Pour répondre à la première question que nous nous sommes posée, nous avons tenté d'hydrogéner le cyclohexène. La littérature indique en effet que celui-ci est peu voire pas du tout hydrogéné par un catalyseur de palladium homogène, alors qu'il l'est très facilement par des catalyseurs de palladium colloïdaux ou hétérogènes<sup>[164]</sup>.

Nous avons ainsi constaté que, après plusieurs heures passées à 20 °C sous 600 PSI de dihydrogène, le cyclohexène n'était pas du tout hydrogéné : la catalyse réalisée par le cluster **3** est donc bien de type homogène.

Un test plus « classique » capable de faire la distinction entre des systèmes homogènes et hétérogènes consiste en l'ajout de mercure à la solution de catalyse<sup>[202]</sup>, mais il est inapplicable dans le cas présent : en présence de mercure, on note une réactivité rapide de **3** conduisant à la perte de la couleur bleue caractéristique du cluster. Un suivi par spectroscopie UV-visible de cette réactivité a montré que la disparition de **3** est quantitative en à peine 1 h 30. Une telle réactivité d'un complexe de palladium avec le mercure a déjà été reportée dans la littérature<sup>[203]</sup> : l'ajout de mercure à une solution contenant le complexe  $Pd(dppm)Cl_2$  conduit à la formation de l'organomercurique  $[Hg_2(dppm)_2Cl_3]Cl$ .

Pour répondre à la seconde interrogation, nous avons réalisé des expériences cinétiques qui nous ont conduit à proposer le mécanisme représenté au schéma 1.

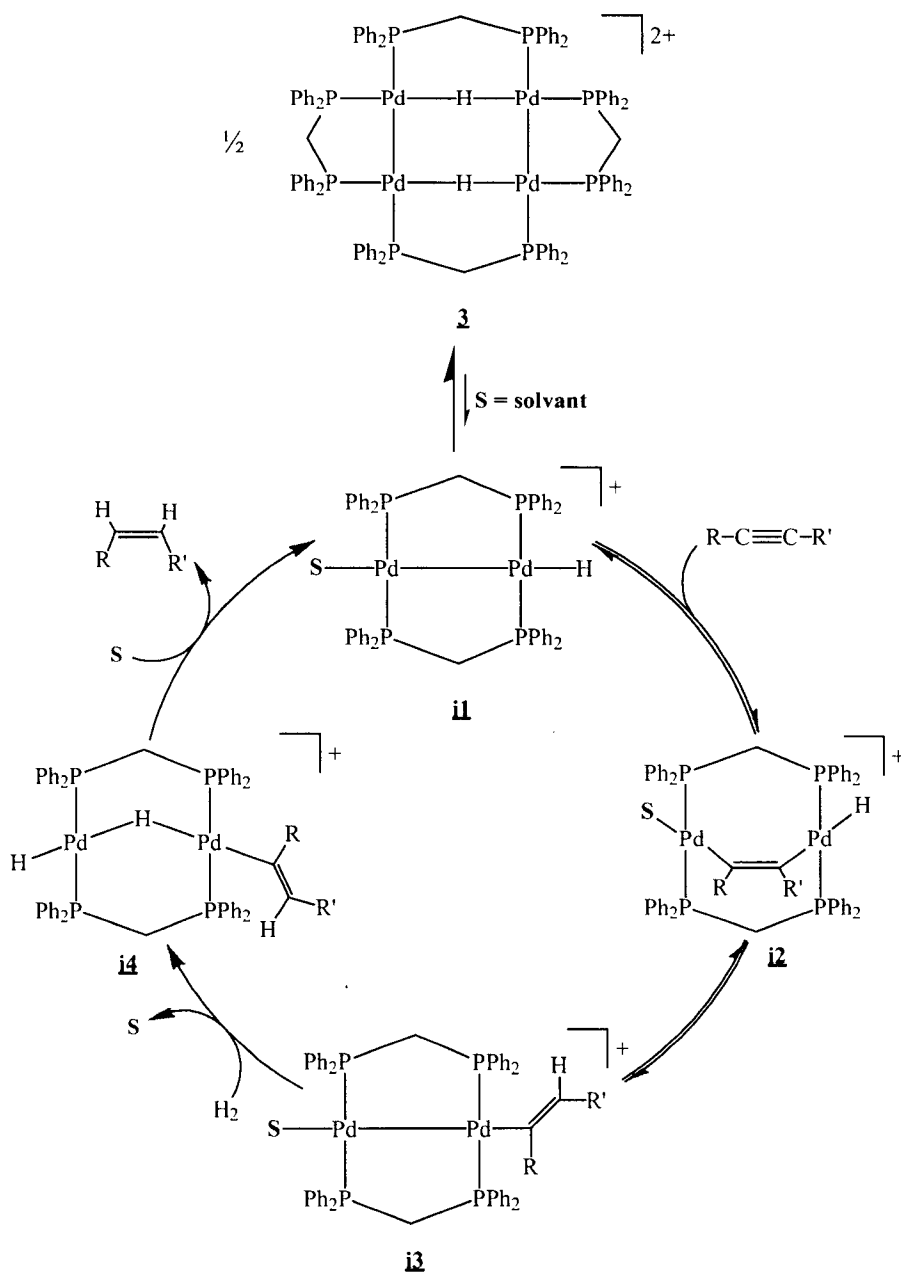


Schéma 1 : Mécanisme de la catalyse d'hydrogénation par le cluster **3**.

La première étape de ce mécanisme implique une dissociation du cluster **3** aboutissant à la formation d'un dimère  $d^9-d^9 Pd_2(dppm)_2(H)(S)^+$  **i1**, stériquement moins encombré, et dans lequel

S représente une molécule de solvant. Plusieurs exemples de complexes dimériques  $d^9-d^9$  de ce type comportant une molécule de solvant coordonnée ont déjà été reportés dans la littérature<sup>[198, 204-206]</sup>.

La deuxième étape du mécanisme consiste en l'insertion du substrat dans la liaison Pd-Pd de l'intermédiaire **i1** – le vrai catalyseur – pour donner l'intermédiaire **i2**. Là encore, l'addition d'alcynes dans une liaison M-M (M = Ni, Pd, Pt) pour donner des complexes du type **i2** a donné lieu à de nombreux articles dans la littérature<sup>[72, 207-217]</sup>. Ces complexes, dits « à pont acétylène », représentent une catégorie particulière de dérivés en livre ouvert. De plus, l'analogue platiné de **i2**  $[Pt_2(dppm)_2(\mu-RCCR)(H)(S)]^+$  (S = acétonitrile, acétone ; R = CF<sub>3</sub>) a été reporté par Puddephatt<sup>[218]</sup>.

La troisième étape envisage la migration de l'alcyne et son insertion dans la liaison Pd-H pour former un nouvel intermédiaire **i3**, qui subit dans la quatrième étape une addition oxydante de dihydrogène pour former un dernier intermédiaire  $Pd_2(\mu-dppm)_2(H)(\eta^1-CR=CHR')(\mu-H)^+$  **i4**.

Nous n'avons malheureusement pu trouver aucun précédent dans la littérature pour cet intermédiaire, ce qui peut s'expliquer par l'extrême fragilité de la plupart des espèces palladium-hydrure<sup>[126]</sup>. Cependant, l'existence de quelques espèces stables telles que  $Pd_2(\mu-dppm)_2(aryl)_2(\mu-H)^+$ <sup>[126]</sup>,  $Pd_2(\mu-dppm)_2(aryl)(Et)(\mu-H)^+$ <sup>[89, 219]</sup> ou  $Pt_2(\mu-dppm)_2(H)_2(\mu-H)^+$ <sup>[43, 220]</sup>, suggère que la formulation proposée pour **i4** est réaliste.

Enfin, au cours de la dernière étape, une élimination réductrice régénère le catalyseur **i1** tout en libérant l'alcène.

Un mécanisme du même type peut être envisagé pour l'hydrogénation des alcènes en alcanes.

Par spectroscopie RMN <sup>1</sup>H et <sup>31</sup>P, aucun des intermédiaires **i1** à **i4** n'a pu être mis en évidence, même sous haute pression d'hydrogène\*, probablement en raison de leur faible concentration et en accord avec un faible déplacement de l'équilibre initial vers la formation de **i1**.

---

\* Je tiens à remercier le Professeur André E. Merbach de l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne pour m'avoir accueilli durant deux jours dans son laboratoire, ainsi que le Docteur Lothar Helm qui a réalisé les expériences RMN à haute pression.

De plus, tous nos essais pour synthétiser ces intermédiaires sont restés vains. Lorsque l'on oppose par exemple un équivalent de  $NaBH_4$  au complexe  $Pd_2(dppm)_2Cl_2$  en présence de 10 équivalents de phénylacétylène, on obtient un mélange 1:1 de produit de départ et de  $\underline{\mathbf{3}}(Cl)_2$  : l'alcyne n'a qu'un rôle de spectateur, et  $\underline{\mathbf{i1}}$  ne se forme pas.

Toutefois, nos simulations PC-Model, si elles ne constituent en aucune manière une preuve en soi, indiquent que les formulations proposées pour les intermédiaires  $\underline{\mathbf{i1}}$  à  $\underline{\mathbf{i4}}$  sont réalistes (Figure 7).

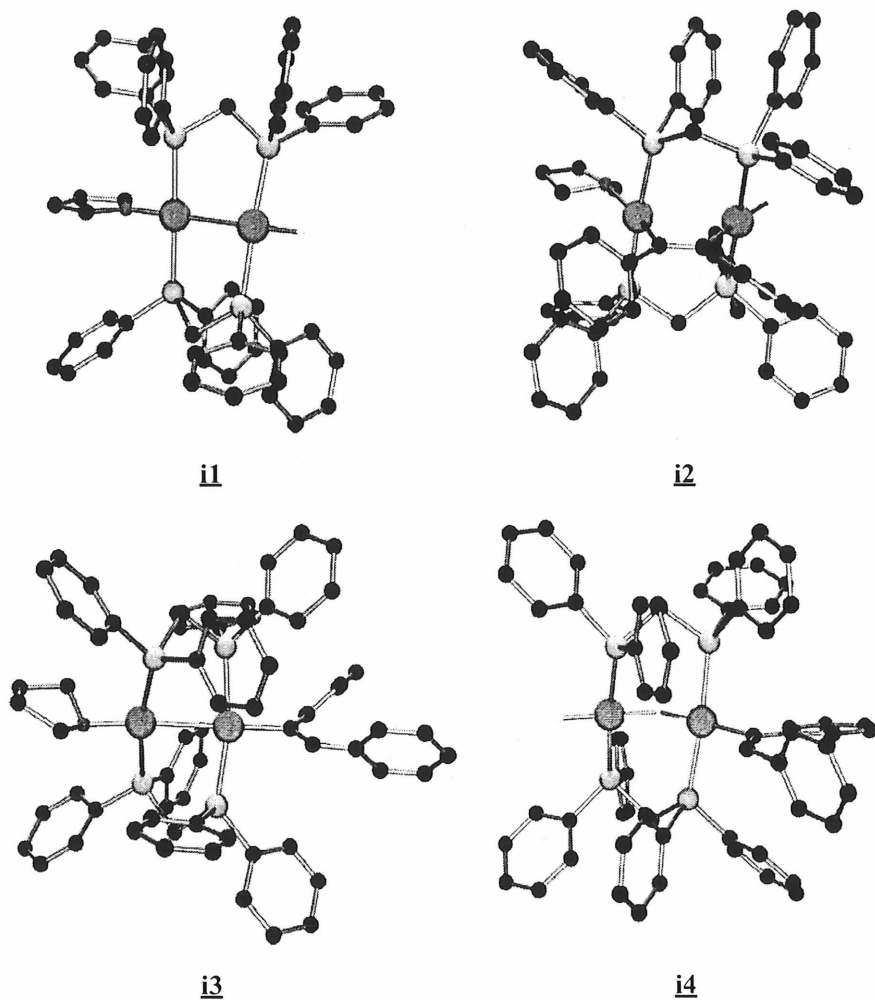


Figure 7 : Modélisations PC-Model des intermédiaires  $\underline{\mathbf{i1}}$  à  $\underline{\mathbf{i4}}$  impliqués dans le mécanisme proposé pour la catalyse d'hydrogénation par le cluster  $\underline{\mathbf{3}}$ . Afin d'alléger les images, les atomes d'hydrogène autres que les hydrures ne sont pas représentés.



Afin de démontrer le mécanisme proposé, nous avons réalisé des études cinétiques en faisant varier les concentrations en substrat et en pré-catalyseur. L'étude en fonction de la pression décrite plus haut a permis d'établir que l'ordre partiel est de 1 par rapport à la pression de dihydrogène, ce qui milite en faveur de l'étape d'addition oxydante de  $\text{H}_2$  sur **13**.

Nous avons tout d'abord examiné l'influence de la quantité de pré-catalyseur **3**( $\text{BF}_4$ )<sub>2</sub> sur la vitesse de catalyse.

Si l'on trace le graphe  $-\text{d}[\text{alcyne}]/\text{dt} = f([\text{Pd}_4])$ , la courbe obtenue présente la morphologie d'une courbe racine carrée du type  $y = \sqrt{x}$ .

Effectivement, si l'on porte cette fois  $-\text{d}[\text{alcyne}]/\text{dt} = f([\text{Pd}_4]^{1/2})$ , on obtient alors une droite (Figure 8).

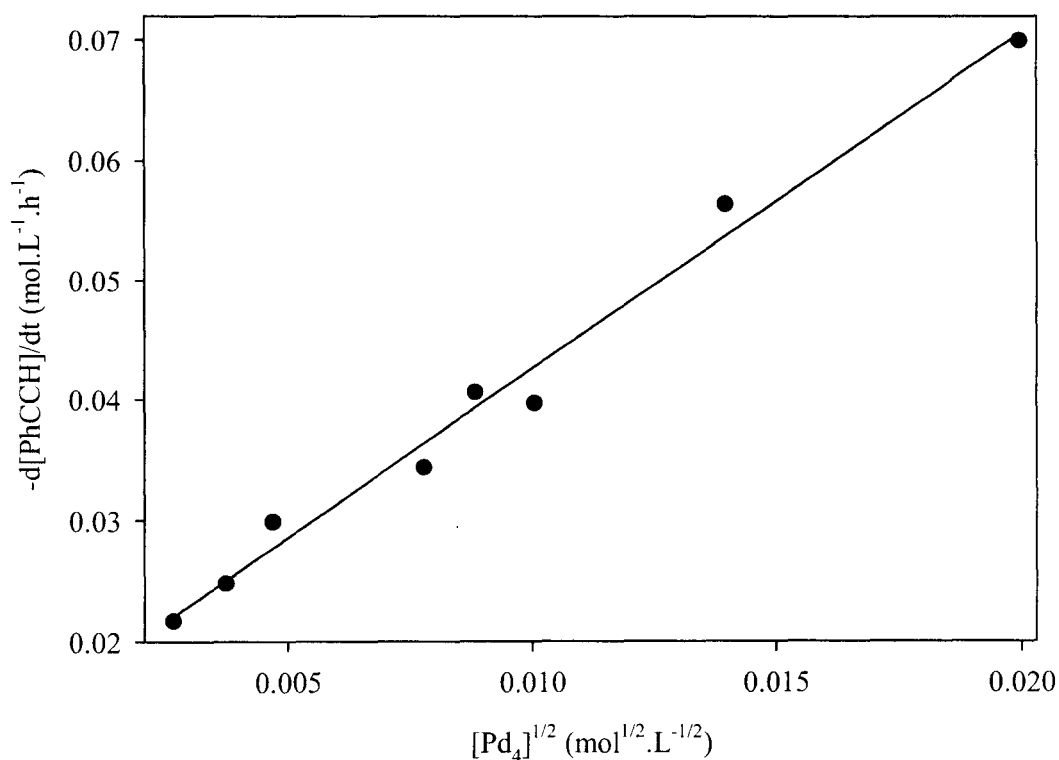


Figure 8 : Graphe  $-\text{d}[\text{alcyne}]/\text{dt} = f([\text{Pd}_4]^{1/2})$  dans le cas du phénylacétylène, obtenu à 20 °C et 600 PSI de  $\text{H}_2$ .

On déduit de ce graphe que l'ordre partiel par rapport à  $\underline{3}(BF_4)_2$  est de  $1/2$ , ce qui démontre sans ambiguïté la première étape du mécanisme au cours de laquelle le cluster se dissocie en deux molécules de  $Pd_2(dppm)_2(H)(S)^+$  11, et donc le fait que  $\underline{3}(BF_4)_2$  n'est pas le vrai catalyseur mais seulement le pré-catalyseur.

Le même type d'étude réalisé en faisant cette fois varier la concentration en substrat démontre que l'ordre partiel par rapport à l'alcyne est de 1, ce qui conforte la deuxième étape du mécanisme où une molécule de substrat vient s'insérer dans la liaison métal-métal du catalyseur pour former l'intermédiaire  $[Pd_2(dppm)_2(\mu-RCCR)H(S)]^+$  12 (Figure 9).

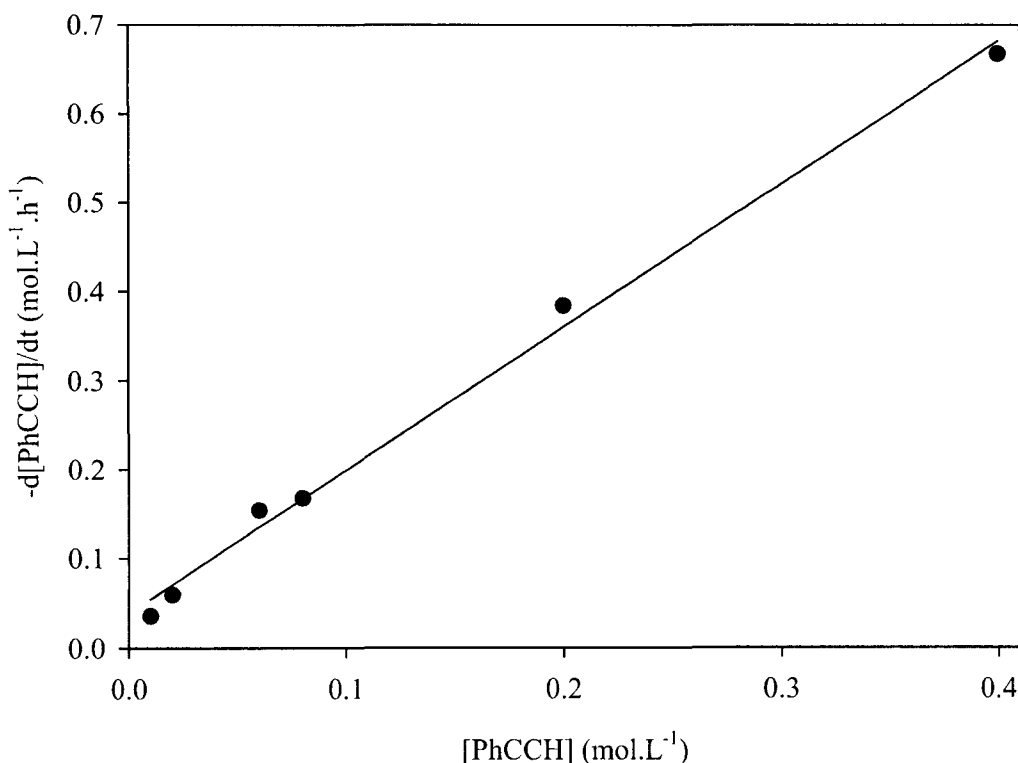


Figure 9 : Graphe  $-d[alcyne]/dt = f([alcyne])$  dans le cas du phénylacétylène, obtenu à 20 °C et 600 PSI de  $H_2$ .

Une dernière expérience que nous avons réalisée consistait à ajouter 10 équivalents de phosphine  $PPh_3$  – par rapport à  $\underline{3}(BF_4)_2$  – et à observer l'effet de cet ajout sur la catalyse : les

performances du système se trouvent drastiquement diminuées, et une longue période d'induction d'environ 15 minutes est nécessaire avant que l'hydrogénation ne commence. Au bout de 1 h 30, la quantité de phénylacétylène est encore de 95 %, tandis que l'on ne relève la présence que de 5 % de styrène.

Ce résultat est en accord avec une compétition entre la phosphine ajoutée et le solvant pour la coordination sur les intermédiaires **i1** à **i4**, et conforte donc les formulations proposées pour ces intermédiaires. Par ailleurs, on peut vraisemblablement supposer que la coordination de la phosphine par rapport à celle du solvant sur **i3** limite l'addition oxydante de dihydrogène, avec pour conséquence un ralentissement considérable de la cinétique globale de la catalyse.

L'ensemble de ces études cinétiques nous permet de formuler la loi de vitesse globale de la catalyse :

$$v = k [\text{alcyne}] [Pd_4]^{1/2} P(H_2)$$

On retrouve dans cette expression les ordres partiels déterminés pour le substrat, le pré-catalyseur ainsi que la pression de dihydrogène appliquée.

### **III.5 – Influence du solvant et du contre-anion**

Étant donné la formulation proposée pour le catalyseur, dans laquelle la coordination d'une molécule de solvant intervient, il nous a paru logique d'examiner l'influence du solvant sur le système catalytique dans le cas du phénylacétylène à 20 °C/600 PSI de dihydrogène. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 5.

solvant	FR (h <sup>-1</sup> )
DMF	1800
THF	1240
acétone	1130
acétonitrile	1060
pyridine	660

Tableau 5 : Fréquences de rotation en fonction du solvant pour le phénylacétylène à 20 °C/600 PSI de H<sub>2</sub>.

Ces résultats indiquent qu'il est possible de rassembler les solvants testés en trois groupes distincts :

- le DMF, qui présente la plus grande fréquence de rotation, significativement plus élevée que dans le cas des autres solvants.
- le THF, l'acétone et l'acétonitrile, qui donnent lieu à des fréquences de rotation relativement comparables, qu'on peut qualifier de moyennes par comparaison à celle enregistrée dans le cas du DMF.
- la pyridine, pour laquelle la fréquence de rotation obtenue est pratiquement deux fois moins élevée que dans le groupe précédent, et trois fois moins élevée que dans le cas du DMF.

Ainsi, dans ces conditions de température et de pression, la formation de propylbenzène est quantitative en l'espace de quatre heures dans le DMF, alors qu'elle prend environ dix heures dans le THF.

Notons que ces observations rejoignent celles réalisées lors de l'étude des propriétés électrocatalytiques du cluster **3**, au cours de laquelle le DMF avait déjà donné lieu à de meilleures performances que d'autres solvants<sup>[53]</sup>.

La différence notable de fréquences de rotation entre le DMF et le groupe de solvants formé par la THF, l'acétone et l'acétonitrile peut être mise en corrélation avec le fait que ces trois derniers solvants sont moins coordinants que le DMF<sup>[221]</sup> : ainsi, l'intermédiaire **11** se forme-t-il plus facilement dans le DMF, autorisant une meilleure efficacité de la catalyse.

Quant à la pyridine, la fréquence de rotation exceptionnellement faible relevée trouve son explication dans le fait que ce solvant semble réagir avec le cluster **3** : en effet, et au contraire de toutes les autres expériences, au bout d'une heure environ la coloration bleue intense caractéristique de **3** disparaît au profit d'une coloration jaune.

La réactivité de la pyridine avec des composés  $d^8-d^8$  et  $d^9-d^9$  du type «  $Pd_2(dppm)_2$  » est bien connue<sup>[59, 198, 206, 222, 223]</sup>.

Dans ce solvant, l'hydrogénation du phénylacétylène conduit à l'obtention de 75 % de styrène et 25 % d'éthylbenzène après 45 minutes.

Dans le cas du diphénylacétylène, les proportions en *cis*-stilbène, *trans*-stilbène et bibenzyle obtenues après 24 h sont respectivement de 80 %, 2 % et 17 %.

Enfin, avec le 1-phénylprop-1-yne, on obtient après 4 h de catalyse 97 % de *cis*-1-phénylprop-1-ène et 3 % de propylbenzène, proportions qui n'évoluent plus par la suite.

Toutes ces observations sont en accord avec un empoisonnement du catalyseur par la pyridine, et il est intéressant de noter que ce phénomène a déjà été observé une première fois avec un complexe salicylidène-éthylènediamine de Pd(II)<sup>[224]</sup>. Cette faible activité catalytique dans la pyridine provient du fait que l'addition oxydante de dihydrogène est plus délicate en raison de la forte coordination de la pyridine dans l'intermédiaire **13**.

Dans le cas présent, une telle réactivité est extrêmement intéressante puisqu'elle permet de s'orienter plus sélectivement vers la formation des *cis*-alcènes.

L'influence des contre-anions a également été examinée en suivant l'hydrogénation du phénylacétylène à 20 °C/600 PSI de dihydrogène. Les contre-anions étudiés sont ceux que l'on

associe le plus souvent au cluster **3** :  $Cl^-$ ,  $BF_4^-$  – celui avec lequel ont été réalisées toutes les catalyses – et  $BPh_4^-$ .

Les fréquences de rotation obtenues sont relativement proches et permettent de conclure que le contre-anion n'a aucune influence sur la catalyse, en accord avec le mécanisme proposé au schéma 1 dans lequel le contre-anion n'est que spectateur (cf. tableau).

X =	FR ( $h^{-1}$ )
$BF_4^-$	2335
$BPh_4^-$	2767
$Cl^-$	2470

Tableau 6 : Tableau des fréquences de rotation (en  $h^{-1}$ ) pour les différents contre-anions de  $Pd_4(dppm)_4H_2(X)_2$  dans le cas du 1-phénylprop-1-yne à 20 °C/600 PSI  $H_2$ .

### **III.6 – Expériences complémentaires**

L'observation de la formation de faibles quantités de *trans*-alcènes au cours de certaines des expériences de catalyse nous a incités à examiner le comportement de **3** en présence de *cis*- et de *trans*-stilbène seuls au départ de l'expérience, dans le THF et sous 20 °C/600 PSI de dihydrogène : le cluster **3** hydrogène ces deux substrats pour donner du propylbenzène avec des fréquences de rotation relativement comparables de 1000 et 800  $h^{-1}$  respectivement.

Nous avons par ailleurs vérifié que **3** ne catalysait pas l'isomérisation des *cis*-alcènes en *trans*-alcènes.

Enfin, nous avons réalisé une expérience de catalyse à 20 °C/600 PSI au départ d'un mélange équimolaire de diphenylacétylène et de *cis*-stilbène (Figure 10) :

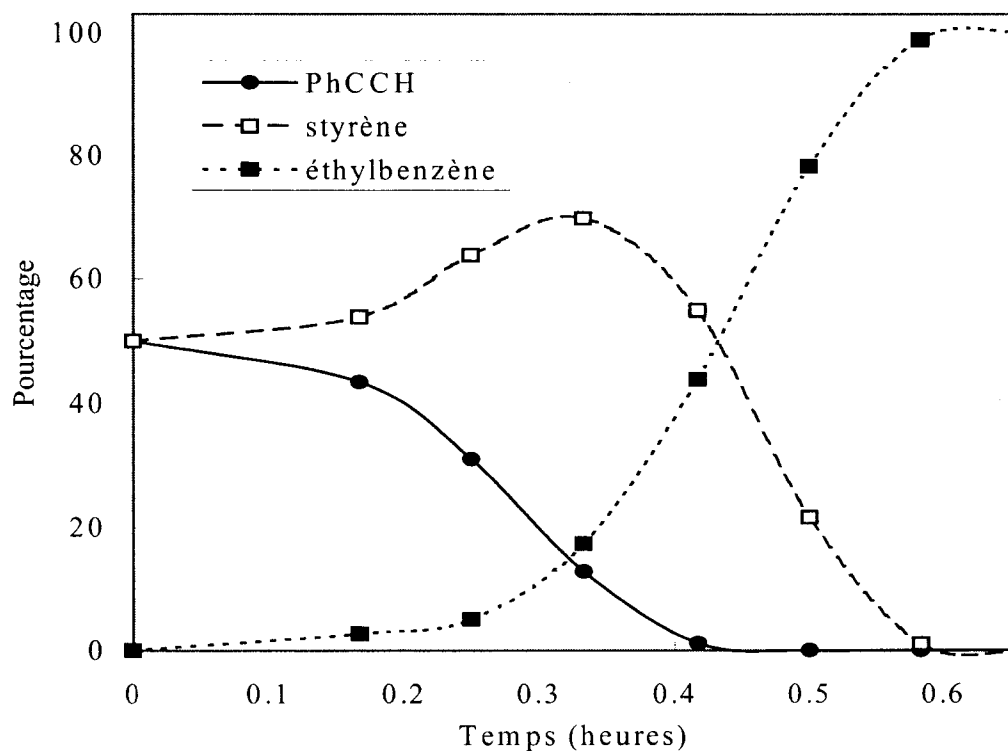


Figure 10 : Catalyse d'hydrogénation au départ de  $[PhCCH] = [styrène] = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $20 \text{ °C}/600 \text{ PSI}$  dans le THF.

L'augmentation de la quantité de *cis*-alcène au cours des 20 premières minutes de l'expérience, tandis que celle de diphenylacétylène diminue, démontre que l'alcyne est hydrogéné préférentiellement à l'alcène. Au bout de 20 minutes, alors que le rapport  $[alcyne]/[alcène]$  n'est plus que de 1/6, l'hydrogénation de l'oléfine commence.

Cette expérience est en accord avec la plus grande réactivité des alcynes décrite dans la littérature<sup>[160]</sup>.

### **III.7 – Conclusion**

Les propriétés du cluster **3** en catalyse homogène d'hydrogénation de substrats insaturés ont été étudiées en fonction de la température, de la pression, du solvant, du contre-anion et de la variation des concentrations en catalyseur et en substrat.

**3** est l'un des meilleurs « catalyseurs » d'hydrogénation des alcynes en alcane, au regard de la littérature, et ce dans des conditions douces – dès 25 °C et 1 atm de H<sub>2</sub>.

L'utilisation de dihydrogène à haute pression n'engendre pas de perte de sélectivité, puisque les *cis*-alcènes sont toujours préférentiellement formés par rapport aux *trans*-alcènes.

En fonction des conditions utilisées, et notamment en fonction du solvant, il est possible d'arrêter la catalyse au stade de la semi-hydrogénation, c'est-à-dire de la formation quasi-quantitative des *cis*-alcènes.

Les étapes clés du mécanisme ont été démontrées grâce à des études cinétiques, et prouvent que **3** est le pré-catalyseur et se dissocie en dimère, qui constitue l'espèce active.



## **TROISIÈME PARTIE :**

**Complexes hétéronucléaires du palladium  
et du platine contenant le ligand  
bis(diphénylphosphino)méthane : synthèse,  
électrosynthèse, et réactivité**

**Chapitre I :**  
**Rappels bibliographiques**

<b>I.1 – Les complexes de platine .....</b>	<b>101</b>
<b>I.2 – Les complexes et clusters hétéropolymétalliques.....</b>	<b>107</b>

### **I.1 – Les complexes de platine**

Dans la première partie de ce mémoire, nous avons brièvement rappelé l'état des connaissances actuelles sur les dimères de Pd(0), Pd(I) et Pd(II).

Avant d'aborder les dérivés hétéro-bimétalliques palladium-platine, il nous est apparu logique de faire quelques rappels de la littérature concernant les dérivés à base de platine.

La série des complexes de platine comporte nombre d'analogues des complexes du palladium.

La première référence à mentionner le dérivé d<sup>10</sup>-d<sup>10</sup> Pt<sub>2</sub>(dppm)<sub>3</sub> est un travail de Vaska en 1978, qui traite de réactions catalysées par ce complexe<sup>[225]</sup>.

Cependant, alors que la synthèse de l'analogue Pd<sub>2</sub>(dppm)<sub>3</sub> est connue depuis 1972, ni le mode de préparation ni aucune donnée de caractérisation ne sont précisés, et il faut attendre 1982 pour connaître ces informations<sup>[226]</sup>.

Quatre voies de synthèse sont possibles pour ce composé, mais il est à noter que, contrairement au cas de Pd<sub>2</sub>(dppm)<sub>3</sub>, aucune d'entre elles ne se fait au départ du sel commercial PtCl<sub>2</sub> :

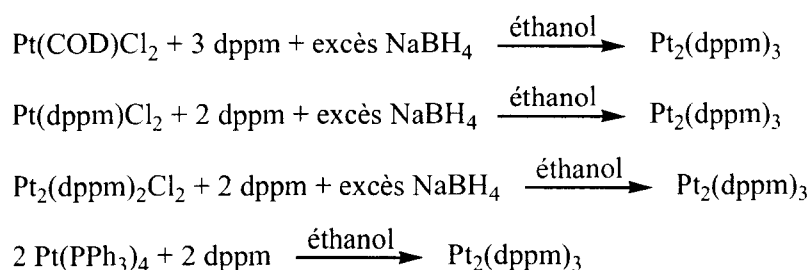


Schéma 1 : Synthèse du complexe d<sup>10</sup>-d<sup>10</sup> Pt<sub>2</sub>(dppm)<sub>3</sub>.

Cette simple remarque permet de mesurer tout l'intérêt d'étudier des composés analogues dans les deux séries palladium et platine, et de se poser légitimement la question de savoir quel peut être le comportement des dérivés hétérométalliques correspondants et si la présence de centres métalliques différents peut induire des propriétés de réactivité originale.

De plus, la présence du noyau  $^{195}\text{Pt}$ , actif en RMN – au contraire du palladium qui, bien que possédant un spin, a une constante gyromagnétique trop faible pour permettre tout couplage –, permet d'obtenir de nombreux renseignements structurels sur les complexes étudiés. La figure 1 illustre le couplage platine-phosphore observé dans ce type de dérivés :

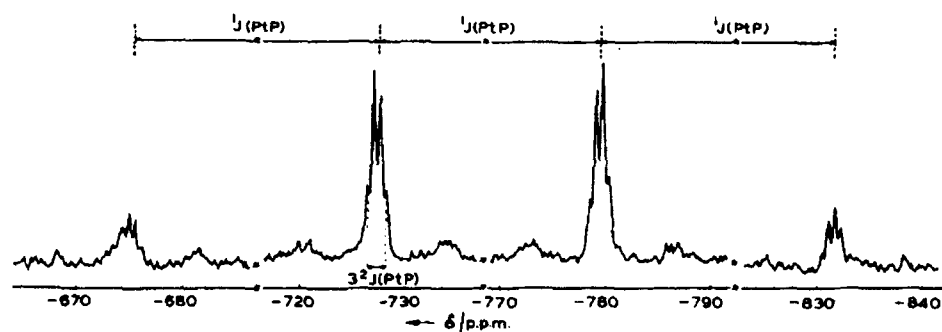


Figure 1 : Spectre RMN  $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$  de  $\text{Pt}_2(\text{dppm})_3$  dans  $\text{C}_6\text{D}_6$  montrant le couplage au platine.

La structure cristallographique de  $\text{Pt}_2(\text{dppm})_3$  a été obtenue également en 1982<sup>[227, 228]</sup> et montre deux plans  $\text{PtP}_3$  parallèles – l'angle dièdre étant de  $0,5^\circ$  – qui confèrent à la molécule une symétrie  $\text{C}_{3h}$  (Figure 2).

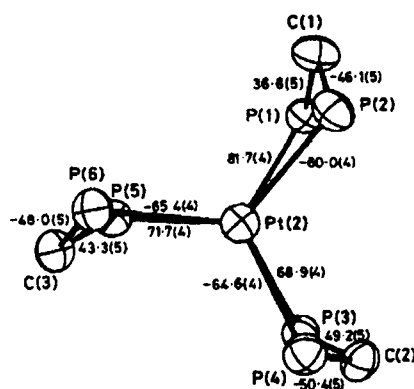
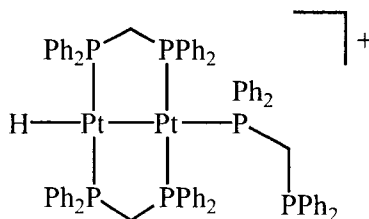


Figure 2 : Vue ORTEP de  $\text{Pt}_2(\text{dppm})_3$  montrant l'axe  $\text{C}_3$  de la molécule.

La distance Pt-Pt de 3,021(1) Å<sup>[227]</sup> est trop longue pour envisager une liaison métal-métal, mais la présence en UV-visible d'une large bande à 479 nm<sup>[226]</sup>, attribuée par Gray *et al.* à une transition  $d\sigma^*-p\sigma$ <sup>[55]</sup>, indique toutefois la présence de fortes interactions entre les deux centres métalliques.

La protonation de Pt<sub>2</sub>(dppm)<sub>3</sub> est relativement aisée et conduit par addition oxydante sur l'un des deux atomes de platine au complexe hydruro [Pt<sub>2</sub>(μ-dppm)<sub>2</sub>(η<sup>1</sup>-dppm)H]<sup>+</sup>, qui lui comporte une liaison métal-métal<sup>[226, 227, 229-231]</sup> :



L'élimination réductrice d'une molécule de dihydrogène au départ du trihydruure de platine Pt<sub>2</sub>(dppm)<sub>2</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup> conduit également à ce dérivé monohydrure dont la structure cristallographique a été obtenue par Brown *et al.*<sup>[232]</sup>.

Une diprotonation est également possible dans le cas de Pt<sub>2</sub>(μ-R<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>PR<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (R = Ph, Et) et conduit dans ce cas au complexe dicationique [Pt<sub>2</sub>(μ-R<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>PR<sub>2</sub>)<sub>3</sub>H<sub>2</sub>]<sup>2+</sup><sup>[233]</sup>.

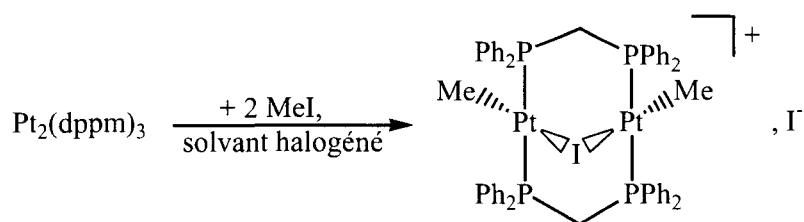
D'autres dérivés diplatines de structure proche de [Pt<sub>2</sub>(μ-dppm)<sub>2</sub>(η<sup>1</sup>-dppm)H]<sup>+</sup> sont reportés dans la littérature, avec une monophosphine à la place de la dppm monocoordinée ou encore avec un groupe méthyle au lieu d'un hydrure<sup>[231]</sup>.

Un dernier exemple de ce type de dimères platinés dissymétriques est le complexe [Pt<sub>2</sub>(μ-dppm)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)Cl]<sup>+</sup>, qui a fait l'objet d'une étude RMN détaillée<sup>[234]</sup>.

Des complexes en livre ouvert existent également dans le cas du platine, et c'est dans le cas de ce dernier métal que Puddephatt a étudié les divers mécanismes possibles pour l'inversion de configuration<sup>[63]</sup>.

Tout comme pour les composés en livre ouvert à base de palladium, on trouve dans la littérature des complexes de platine en livre ouvert comportant des ponts halogènes<sup>[220, 231]</sup> ou hydrures<sup>[91, 220, 231, 235]</sup>.

Notons ainsi l'existence de  $[\text{Pt}_2(\text{dppm})_2\text{Me}_2(\mu\text{-I})]^+$ , analogue diplatiné du complexe **2** (cf. première partie), qui est préparé par action d'iodométhane sur le  $d^{10}\text{-}d^{10}$   $\text{Pt}_2(\text{dppm})_3$  dans un solvant halogéné – dans le benzène, une seule molécule d'iodométhane s'additionne et l'on obtient le dérivé  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-dppm})_2(\eta^1\text{-dppm})\text{Me}]^+[\text{I}]^-$ <sup>[231]</sup>.



Les voies de synthèse de ces dérivés en livre ouvert sont nombreuses, et les réactions d'échange permettant de passer d'un pont hydrure à un pont halogène ou vice-versa se font relativement facilement. Un exemple de ces réactions d'échange est donné au schéma 2<sup>[220]</sup> :

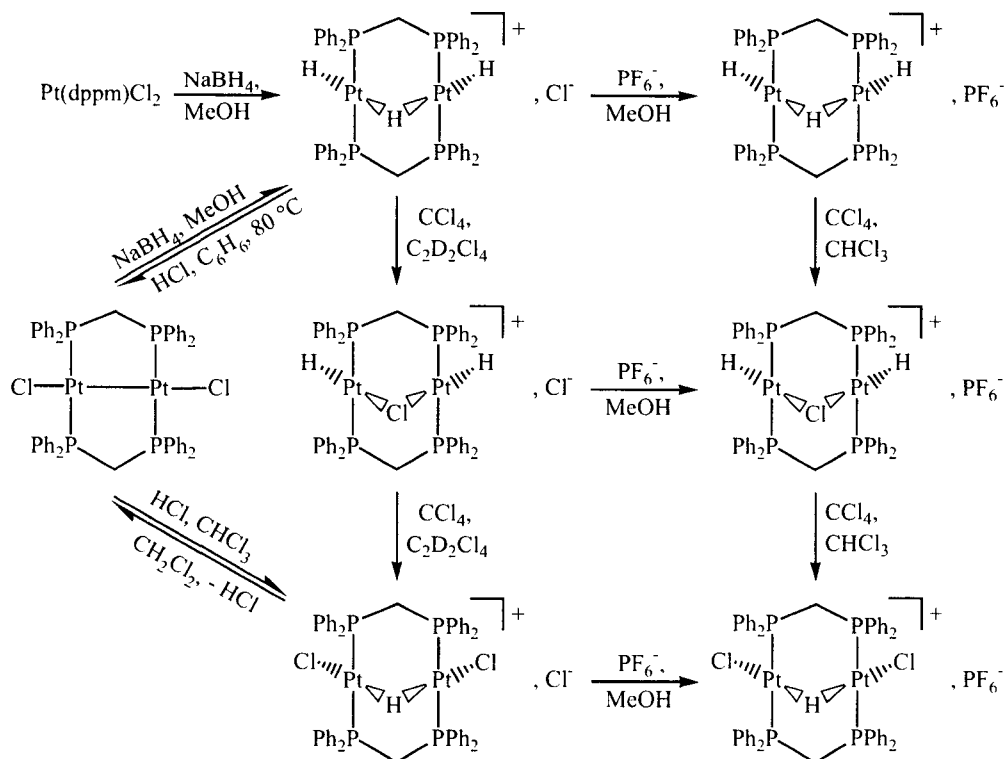


Schéma 2 : Exemples de réactions entre des composés de platine en livre ouvert à ponts halogène ou hydruure.

Comme nous l'avons mentionné plus haut, le platine possède un isotope – le  $^{195}\text{Pt}$  – actif en RMN, son spin nucléaire I étant de  $\frac{1}{2}$  (abondance : 33,7 %) [236].

Cette particularité du platine par rapport au palladium a favorisé le nombre d'études RMN publiées dans la littérature.

En 1978, Brown *et al.*, par le biais d'une série d'exemples de dimères du type «  $\text{Pt}_2(\text{dppm})_2$  », suggèrent que la force des liaisons métal-métal dans ces complexes peut être déduite de la magnitude des constantes de couplages  $^{31}\text{P}$ - $^{31}\text{P}$  et  $^{195}\text{Pt}$ - $^{31}\text{P}$  [237].

Ils posent les bases de l'interprétation des spectres RMN  $^{31}\text{P}$  et  $^{195}\text{Pt}$  pour l'ensemble des dérivés de ce type en montrant que les couplages entre deux noyaux donnés résultent de plusieurs interactions différentes.

Si l'on se réfère à la nomenclature donnée dans cet article (cf. Schéma 3), on constate en effet que les couplages AA'' possèdent des contributions  ${}^2J(\text{PCH}_2\text{P})$  et  ${}^3J(\text{PPtPtP})$ , les couplages AA''' des contributions  ${}^3J(\text{PPtPtP})$  et  ${}^4J(\text{PPtPCH}_2\text{P})$ , et les couplages AX' des contributions  ${}^2J(\text{PPtPt})$  et  ${}^3J(\text{PCH}_2\text{PPt})$ .

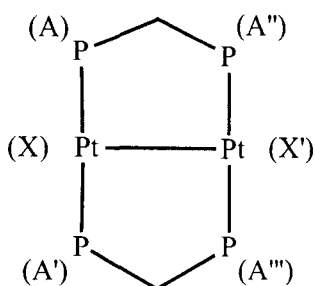


Schéma 3 : Nomenclature proposée par Brown *et al.* pour définir les différentes constantes de couplage.

Brown *et al.* démontrent que, en particulier, la grandeur de la constante  $J(\text{AA}''')$ , qui passe par la liaison métal-métal, est directement liée à la force de celle-ci : importante quand la liaison Pt-Pt est forte, faible voire nulle en cas de faibles interactions entre les deux centres métalliques.

Pour le couplage  $J(\text{AX}')$ , c'est le signe de la valeur qui change : négative en cas de forte liaison Pt-Pt, positive dans le cas contraire. Ce changement de signe est justifié par le fait que la contribution  ${}^3J(\text{PCH}_2\text{PPt})$  est positive et la contribution  ${}^2J(\text{PPtPt})$  négative.

Notons également les travaux de Grossel *et al.* en 1986 qui passent en revue tous les complexes de type « Pt(dppm) » –  $\text{Pt}(\text{dppm})\text{X}_2$ ,  $\text{Pt}_2(\text{dppm})_2\text{X}_2$ ,  $[\text{Pt}_2(\text{dppm})_2\text{X}_2(\mu\text{-H})]^+$ ,  $[\text{Pt}_2(\text{dppm})_2\text{H}_2\text{Cl}]^+$ ,  $[\text{Pt}_2(\text{dppm})_2\text{H}_2(\mu\text{-H})]^+$ ,  $[\text{Pt}_2(\text{dppm})_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Y})]^+$ ,  $[\text{Pt}_2(\text{dppm})_2\text{Me}_2(\mu\text{-Cl})]^+$ , et  $[\text{Pt}_2(\text{dppm})_2\text{Me}_3]^+$  (X = Cl, Br, I ; Y = CH<sub>2</sub>, S, SO<sub>2</sub>) – et donnent toutes les références et les interprétations des spectres RMN  ${}^1\text{H}$ ,  ${}^{31}\text{P}$  et  ${}^{195}\text{Pt}$ <sup>[238]</sup>. Ils rejoignent les travaux de Brown *et al.*<sup>[237]</sup> en mettant en corrélation la valeur de la constante de couplage  ${}^1J_{\text{Pt-Pt}}$  avec la distance métal-métal dans ces complexes.



Plus récemment, Krevor *et al.* ont utilisé la RMN  $^{31}\text{P}$  à deux dimensions pour étudier des complexes de platine tels que  $\text{Pt}_2(\text{dppm})_2\text{Cl}_2$  et  $\text{Pt}_2(\text{dppm})_3$ <sup>[239]</sup> et déterminer tant la grandeur que le signe des constantes de couplage  $^2\text{J}(\text{Pt-P})$ <sup>[240]</sup>.

Enfin, Krevor a également étudié la réduction chimique et électrochimique des complexes  $\text{Pt}(\text{dppm})\text{Cl}_2$  et  $\text{Pt}_2(\text{dppm})_2\text{Cl}_2$  qui conduit à la formation du  $\text{d}^{10}\text{-d}^{10} \text{Pt}_2(\text{dppm})_3$ <sup>[241]</sup>.

## **1.2 – Les complexes et clusters hétéropolymétalliques**

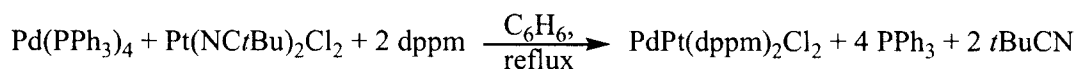
Les exemples de complexes ou de clusters hétéropolymétalliques – c'est-à-dire comportant au moins deux métaux différents – sont légion dans la littérature.

Ainsi, en se limitant à ceux contenant le ligand bis(diphénylphosphino)méthane, on peut citer  $(\text{NC})_2\text{Pt}(\mu\text{-dppm})_2\text{AgI}$ ,  $(\text{NC})_2\text{Pt}(\mu\text{-dppm})_2\text{AuCl}$ ,  $(\text{NC})_2\text{Pt}(\mu\text{-dppm})_2\text{HgCl}_2$ ,  $(\text{NC})_2\text{Pd}(\mu\text{-dppm})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}$ ,  $(\text{NC})_2\text{Pt}(\mu\text{-dppm})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$ ,  $(\text{NC})_2\text{Pd}(\mu\text{-dppm})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$ , ou encore  $(\text{NC})_2\text{Pd}(\mu\text{-dppm})_2\text{Mo}(\text{CO})_3$ <sup>[84]</sup>, et dans le cas de plus de deux entités métalliques  $\text{Pd}_2\text{Co}_2(\mu\text{-dppm})_2(\text{CO})_7$ ,  $\text{Pt}_2\text{Mo}_2(\text{dppe})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_6$  (dppe = bis(diphénylphosphino)-éthane)<sup>[242]</sup> ou encore  $\text{Pd}_2\text{Mn}_2(\mu\text{-dppm})_2(\text{CO})_9$ <sup>[243]</sup>.

Nous nous limiterons ici aux dérivés hétéropolymétalliques contenant à la fois du palladium et du platine.

Le premier complexe de ce type est le dimère  $\text{d}^9\text{-d}^9 \text{PdPt}(\mu\text{-dppm})_2\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{SCN}$ ), reporté par Pringle et Shaw en 1982<sup>[244, 245]</sup>.

Il est préparé par une réaction d'oxydo-réduction qui oppose un complexe de  $\text{Pd}(0)$  à un complexe de  $\text{Pt}(\text{II})$  :



Sa liaison métal-métal présente les mêmes propriétés d'insertion de petites molécules et d'acétylènes que ses homologues homométalliques, notamment en ce qui concerne le monoxyde de carbone, le dioxyde de soufre<sup>[244]</sup>, le sulfure de carbone<sup>[245]</sup> et des alcynes fonctionnalisés tels que  $\text{MeO}_2\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CO}_2\text{Me}$ <sup>[244, 245]</sup>.

Toute une famille de dérivés hétérobimétalliques du même type a été synthétisée par Fornies *et al.*, dont notamment  $\text{ClPt}(\mu\text{-dppm})_2\text{Pd}(\text{C}_6\text{F}_5)$  pour lequel une structure cristallographique a été obtenue<sup>[246]</sup>.

Ce dernier complexe donne lieu à l'insertion de dichlorure d'étain dans la liaison Pt-Cl, qui conduit à l'obtention du dérivé trimétallique  $(\text{Cl}_3\text{Sn})\text{Pt}(\mu\text{-dppm})_2\text{Pd}(\text{C}_6\text{F}_5)$ <sup>[246]</sup>.

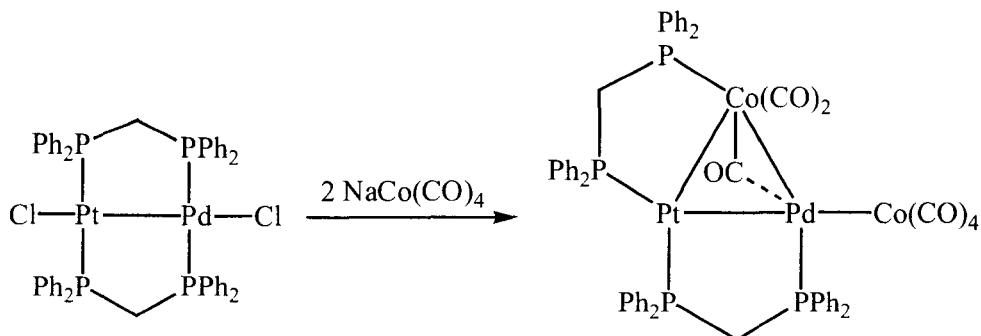
D'autres complexes hétérobimétalliques palladium-platine avec des ligands pontants autres que la dppm sont également reportés dans la littérature<sup>[247-249]</sup>.

Les dérivés en livre ouvert, tout comme leurs analogues homométalliques dipalladés ou diplatinsés, existent en version palladium-platine<sup>[86, 87, 89]</sup>.

Au départ du  $d^9-d^9$   $\text{PdPt}(\mu\text{-dppm})_2\text{Cl}_2$ , il est possible, en lui opposant un complexe d'un métal M donné, de préparer des clusters hétéropolymétalliques : M = Co<sup>[250-252]</sup>, Mn<sup>[250, 253]</sup>, Fe<sup>[253-256]</sup>, Mo<sup>[257]</sup>.

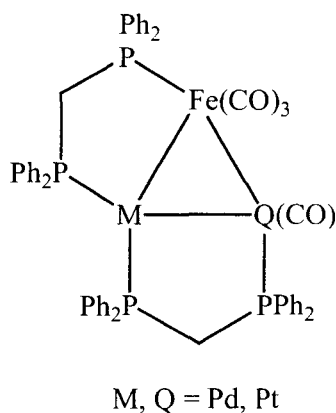
Qu'ils possèdent trois ou quatre centres métalliques, la morphologie de ces clusters n'est pas sans rappeler les clusters triangulaires de platine et de palladium de Puddephatt<sup>[105]</sup>.

La présence de deux entités métalliques différentes dans le  $d^9-d^9$  de départ induit dans certains cas une régiosélectivité<sup>[250]</sup> :



Dans ce cas en effet, seul l'isomère dans lequel le groupe  $\text{Co}(\text{CO})_4$  est lié au palladium a pu être isolé, l'autre isomère n'ayant quant à lui pu être détecté.

Pour un exemple, il est possible d'orienter la réaction de synthèse vers l'un ou l'autre des isomères en fonction de la température :



Alors que Grossel *et al.* décrivaient un mélange de deux isomères<sup>[254]</sup>, Braunstein *et al.* obtinrent 98 % de l'isomère «  $\text{M} = \text{Pt}, \text{Q} = \text{Pd}$  » à basse température, et 100 % de l'autre isomère à température ambiante.

Enfin, nous n'avons pu trouver qu'une seule référence d'étude électrochimique de ces complexes et clusters hétérométalliques contenant du palladium et du platine<sup>[258]</sup>.

En particulier, le comportement électrochimique des clusters examinés est dépendant du solvant dans lequel l'étude est réalisée.

**Chapitre II :**  
**Réactivité chimique et électrochimique de**  
**PdPt(dppm)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>**

<b>II.1 – Introduction .....</b>	<b>112</b>
<b>II.2 – Comportement électrochimique de PdPt(dppm)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.....</b>	<b>112</b>
<b>II.3 – Réactivité chimique de PdPt(dppm)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> .....</b>	<b>124</b>
<b>II.4 – Conclusion.....</b>	<b>127</b>

## **II.1 – Introduction**

L'étude électrochimique des dérivés d<sup>9</sup>-d<sup>9</sup> Pd<sub>2</sub>(dppm)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub><sup>[51, 53]</sup> et Pt<sub>2</sub>(dppm)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub><sup>[241]</sup> ayant été reportée dans la littérature, nous nous sommes intéressés à la réactivité du dimère hétérobimétallique correspondant PdPt(dppm)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. En particulier, son comportement en réduction en présence de divers substrats a été examiné, et les produits formés isolés et caractérisés.

## **II.2 – Comportement électrochimique de PdPt(dppm)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>**

Seul en solution le composé PdPt(dppm)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> **5** présente par voltammétrie sur électrode tournante de carbone vitreux dans le domaine cathodique une vague de réduction **A** à -1,38 V (Figure 1a).

Par voltammétrie cyclique on retrouve au balayage cathodique le pic **A** correspondant, et après inversion du sens de balayage des potentiels après **A** il n'apparaît aucun pic d'oxydation (Figure 2a).

Après électrolyse au potentiel du pic **A**, l'absence de vague d'oxydation indique une décomposition presque totale du dérivé initial sans formation de produit défini.

Ce résultat peu encourageant nous a incités à effectuer l'étude de **5** en présence de ligands phosphorés susceptibles de stabiliser le complexe à bas degré d'oxydation électrogénéré.

Par addition d'un excès de dppm (3,4 équivalents), on observe une modification importante des courbes intensité-potentiel.

En voltammétrie sur électrode tournante, la vague **A** a disparu et une autre vague **C**, dont la hauteur est sensiblement la même que celle de la vague initiale **A**, apparaît à -1,02 V. On observe également un petit épaulement **C\***, situé à -0,75 V (Figure 1b).

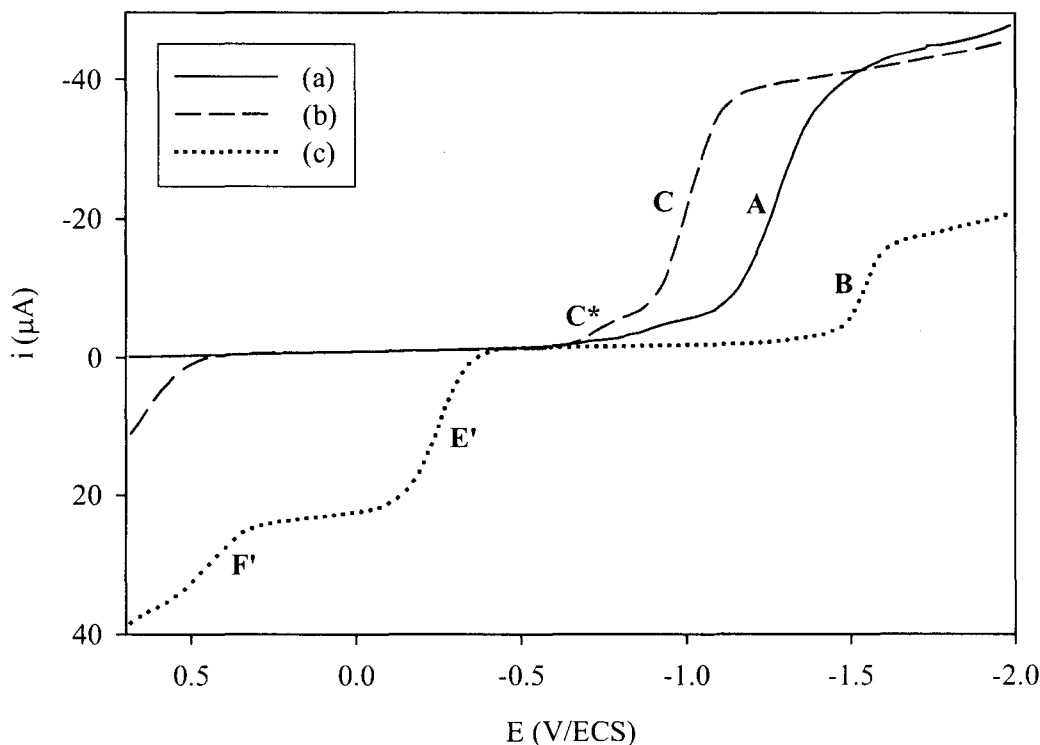
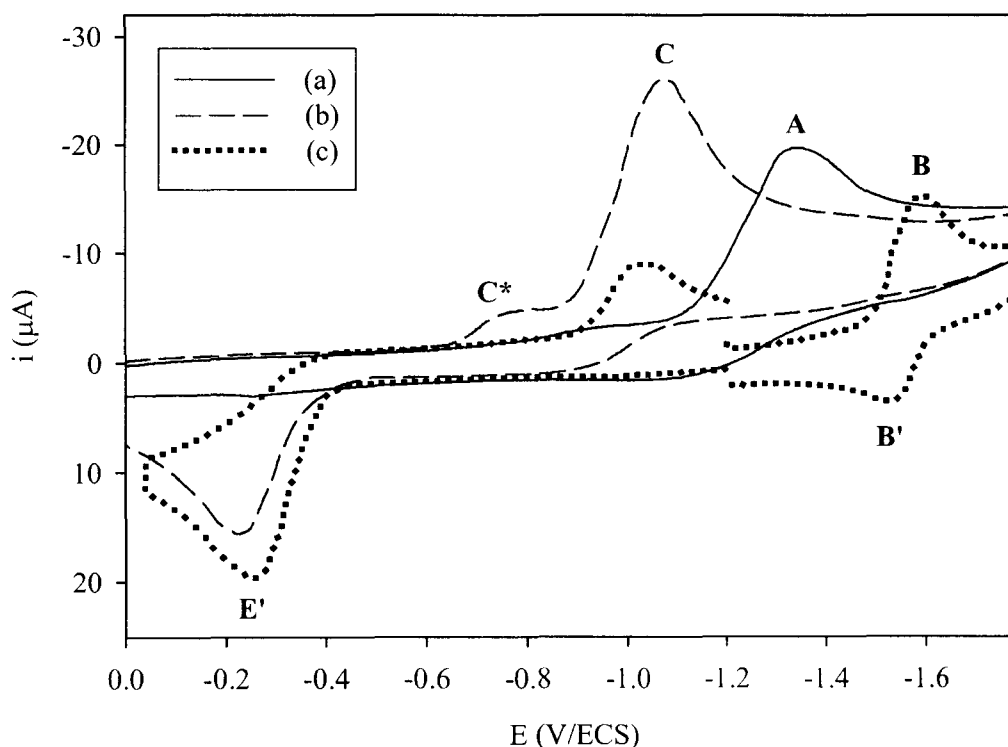
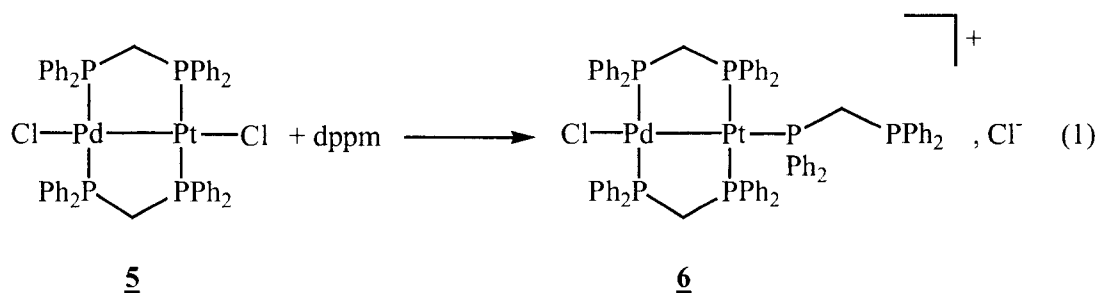


Figure 1 : Voltammogramme sur électrode tournante de carbone vitreux dans le THF en présence de 0,2 mol.L<sup>-1</sup> de Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> comme électrolyte support de **5**. Vitesse de balayage : 20 mV.S<sup>-1</sup>. (a) **5** seul ; (b) **5** en présence de 3,4 eq de dppm ; (c) après électrolyse à -1,2 V et n = 2 F.mol<sup>-1</sup>.

Par voltammétrie cyclique, on retrouve les deux pics de réduction correspondants C\* et C, et au balayage retour un pic d'oxydation bien défini E' à -0,25 V (Figure 2b).

Ces résultats ne peuvent s'interpréter que dans le cas d'une réactivité *directe* entre le complexe **5** et la diphosphine puisque la différence de potentiel relevée entre les vagues A et C ( $\Delta E = 360$  mV) milite en faveur de la formation d'une espèce cationique **6**, plus facilement réductible que le composé initial, obtenue par le remplacement d'un ion chlorure par un ligand dppm au niveau de l'atome de platine (Équation (1)) ; en effet, la comparaison avec les analogues homo-bimétalliques Pd<sub>2</sub>(dppm)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et Pt<sub>2</sub>(dppm)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> indique qu'avec le dérivé dipalladé aucune

réactivité n'est observée, tandis que le complexe diplatiné présente le même type de réactivité que 5.



**Figure 2 :** Voltammogramme cyclique sur électrode de carbone vitreux dans le THF en présence de 0,2 mol.L<sup>-1</sup> de Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> comme électrolyte support de 5. Vitesse de balayage : 100 mV.S<sup>-1</sup>. (a) 5 seul ; (b) 5 en présence de 3,4 eq de dppm ; (c) après électrolyse à -1,2 V et  $n = 2$  F.mol<sup>-1</sup>. Potentiel initial : (a, b) 0 V ; (c) -1,2 V.

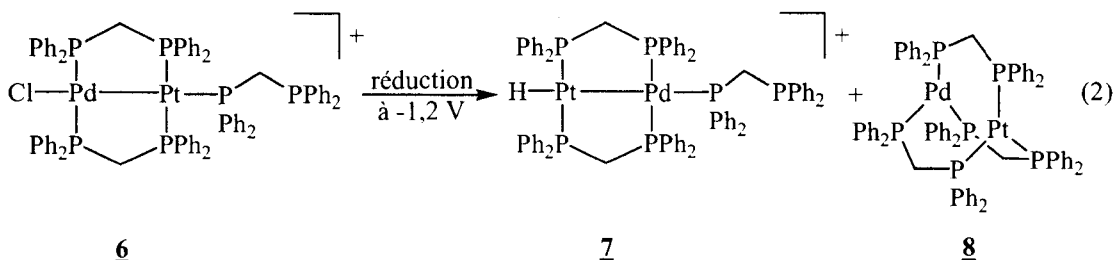
Le composé 6 a été caractérisé par les données de spectroscopie FAB, RMN <sup>1</sup>H et <sup>31</sup>P, UV-visible, Raman, et sa structure a pu être établie par diffraction des rayons X (cf. Chapitre III).



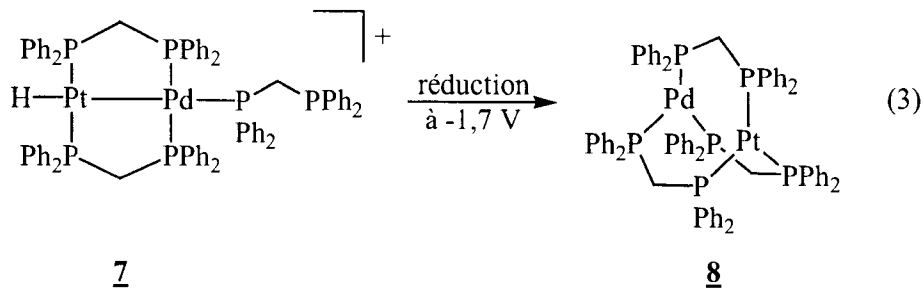
Le mécanisme intime de réduction du composé **6** est en cours d'élucidation, notamment pour ce qui concerne l'attribution du pic C\*, et son étude complète (en présence de différents électrolytes support comme NaBPh<sub>4</sub> ou LiClO<sub>4</sub> et différents ligands tels que PPh<sub>3</sub>) sera reportée ultérieurement.

La réduction de **6** effectuée à -1,2 V au potentiel du pic C consomme une quantité d'électricité voisine de deux électrons ( $n_{\text{exp}} = 1,9 e^-$ ).

La solution rouge-orangée obtenue présente par voltammétrie sur électrode tournante une vague de réduction **B** à -1,55 V, de hauteur bien inférieure à celle de la vague initiale, et deux vagues d'oxydation **E'** et **F'** situées respectivement à -0,24 et +0,46 V (Figure 1c). Comme les hauteurs des vagues **B** et **F'** sont sensiblement identiques et inférieures à celle de **E'**, ces résultats semblent indiquer que la réduction de **6** conduit à deux espèces, l'une **7** qui présente les deux vagues **B** et **F'**, l'autre **8** oxydable en **E'** :



En voltammétrie cyclique, on observe dans le domaine cathodique un système réversible **B/B'** (Figure 2c). Après réduction de **7** au potentiel du pic **B** (-1,7 V) et consommation de 2,8 F.mol<sup>-1</sup>, on observe uniquement la vague d'oxydation **E'** par voltammétrie sur électrode tournante, en accord avec la réaction (3) :



Par voltammétrie cyclique apparaît le système E'/C. Ce résultat indique que l'oxydation du composé **8** au potentiel de E' est totalement irréversible et conduit à l'espèce initiale **6** réductible en C.

Les composés **7** et **8** ont été obtenus quantitativement soit par voie chimique, soit par voie électrochimique, et caractérisés (voir ci-après).

La réaction (3) a été suivie par spectroscopie UV-visible, comme l'indique la figure 3. La bande à 428 nm de **7** passe graduellement au cours de l'électrolyse à 460 nm, caractéristique de la formation de **8** :

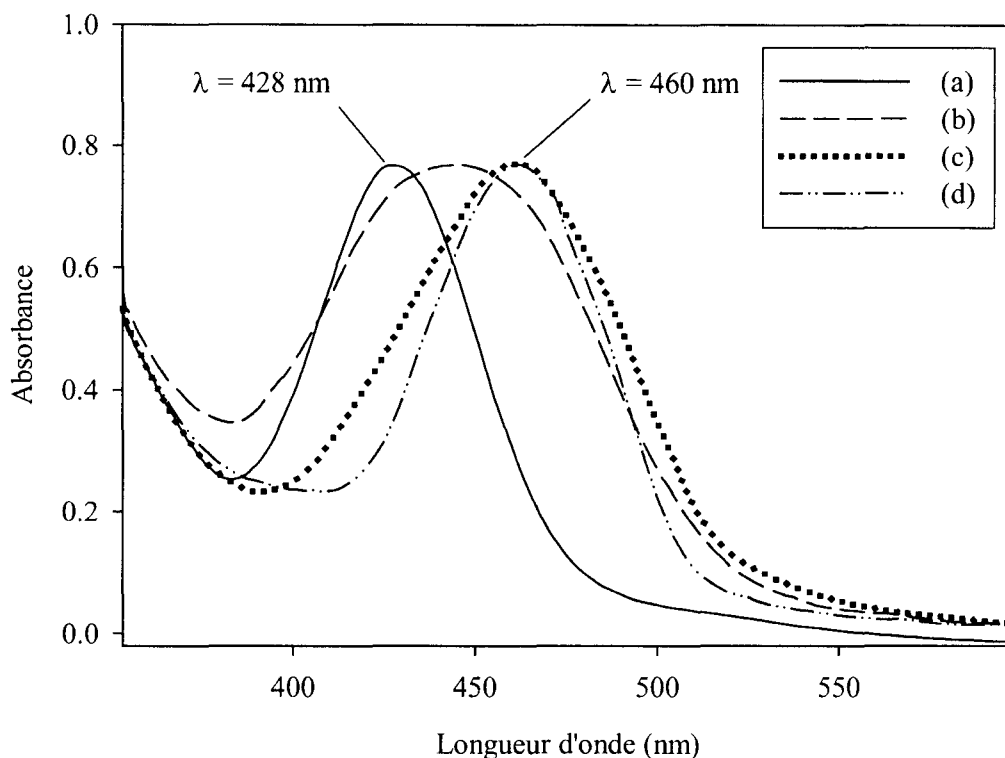


Figure 3 : Variation du spectre UV-visible au cours de l'électrolyse de **7** au potentiel de -1,7 V. (a) **7** avant électrolyse ; (b) au début de l'électrolyse ; (c) après 30 minutes d'électrolyse ; (d) après électrolyse : **8** seul en solution.

Bien que les conditions soient apparemment toujours toutes rigoureusement identiques (technique de Schlenk, ...), les résultats diffèrent d'une expérience à l'autre.

Pour certaines d'entre elles, nous avons obtenu quantitativement le composé **7** après transfert de plus de 2 électrons sur **6** ( $n_{\text{exp}} = 2,3$  ou  $2,8 e^-$ ), caractérisé par ses deux vagues C et F' de même hauteur et égales à celle de la vague initiale, sans la présence de la vague E', caractéristique quant à elle du dérivé neutre **8**.

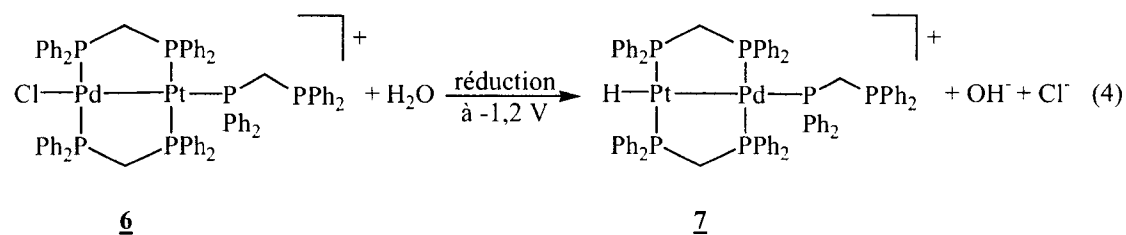
La proportion des dérivés **7** et **8** obtenus par électrolyse de **6** est très aléatoire et ne dépend pas de l'excès de dppm ajouté au milieu réactionnel : une étude systématique de la réduction de **6** en présence de quantités croissantes de dppm – de 1,2 à 15,5 équivalents – ne nous a pas permis

de mettre en évidence une corrélation précise entre la proportion des produits formés (7/8), la consommation coulométrique, et l'excès de dppm.

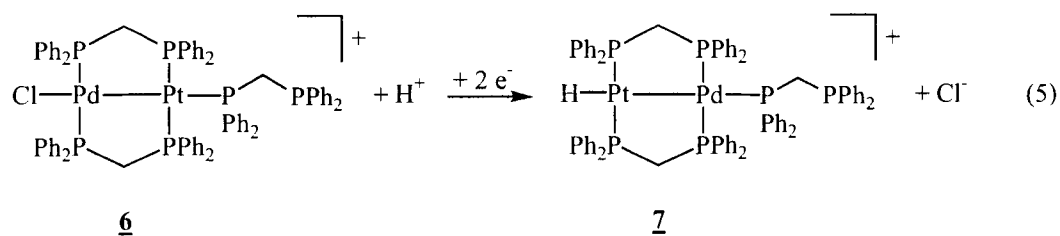
Comme la présence d'eau résiduelle, en proportion plus ou moins grande, peut influencer sur le processus d'électroréduction, voire réagir avec les complexes PdPt(0) électrogénérés, nous avons étudié de façon systématique le comportement électrochimique de 6 en présence de diverses quantités d'eau.

En présence d'un grand excès d'eau – au minimum 20 % –, la formation du dérivé 7 est favorisée, mais le processus d'électroréduction atteint 6,5 F.mol<sup>-1</sup> (Équation (4)).

Il n'a cependant pas été possible de préciser les intermédiaires mis en jeu dans ce processus vraisemblablement catalytique.



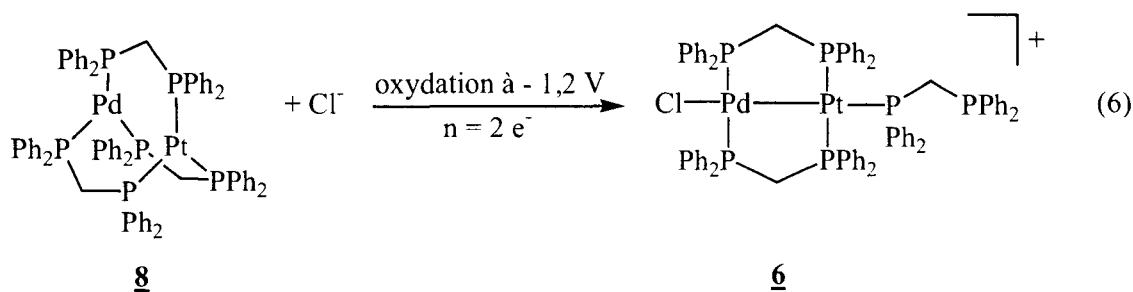
Si la réduction est effectuée à -1,2 V en présence de 4,7 équivalents de HCO<sub>2</sub>H, on obtient également le dérivé 7 mais contrairement au cas précédent la quantité d'électricité consommée est de 2 F.mol<sup>-1</sup> (n<sub>exp</sub> = 1,99) :



La réduction de **7** au potentiel de la vague **B**, en présence de 28 équivalents de HCO<sub>2</sub>H, conduit au complexe **8** caractérisé par sa vague d'oxydation **E'**, mais après transfert de près de 30 F.mol<sup>-1</sup>.

Ce résultat suggère une réduction catalytique de HCO<sub>2</sub>H sous l'influence du pré-catalyseur **7**.

Le complexe **8** est oxydable au potentiel de la vague **E'** et son oxydation en présence d'ions chlorures redonne le complexe cationique **6** (Équation (6)) ; en effet, comme nous l'avons indiqué précédemment, **8** présente par voltammétrie cyclique le système **E'/C**.



L'addition d'acide formique – 2 équivalents – au complexe **8** caractérisé par la vague d'oxydation **E'** se traduit par la disparition totale de cette vague et l'apparition des vagues **B** et **F'** caractéristiques de la formation du complexe **7** (Figure 4), dont les hauteurs sont sensiblement égales.

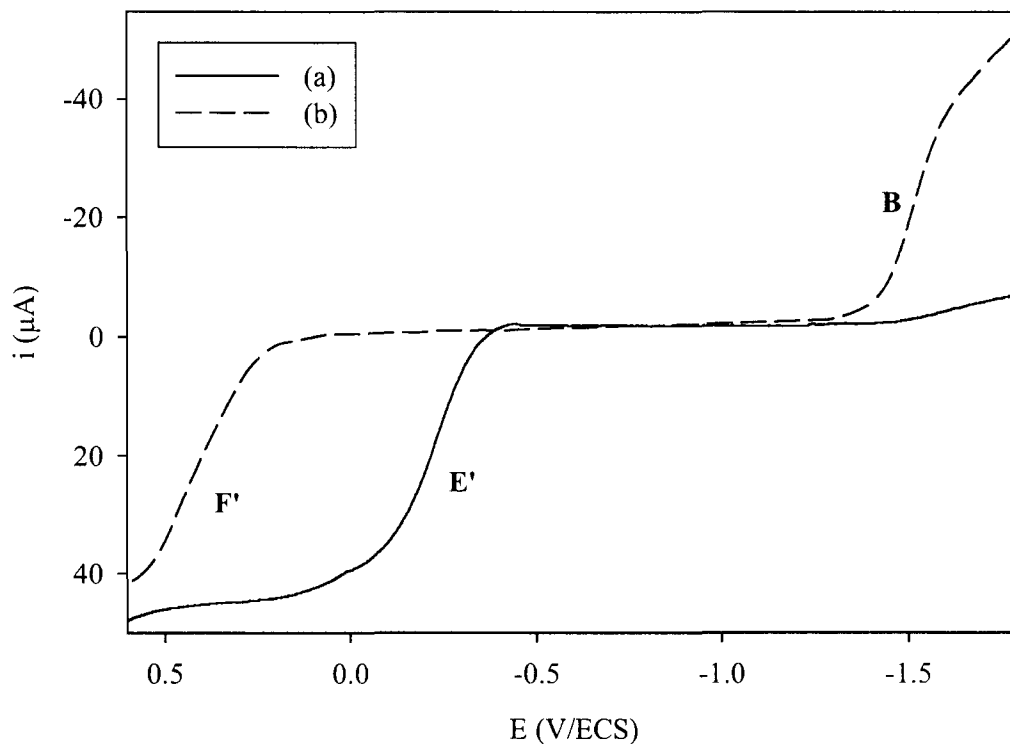
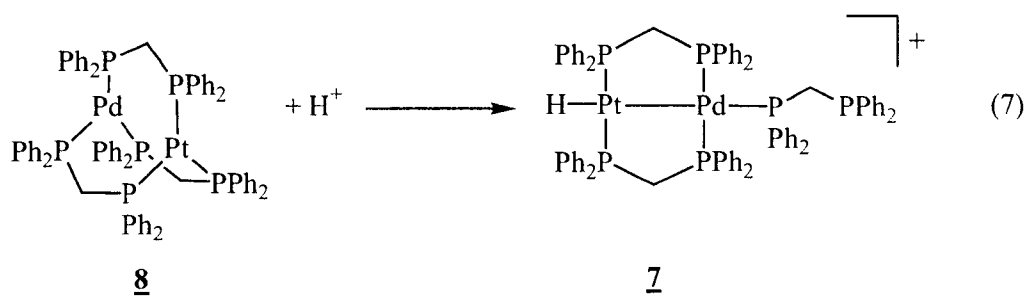


Figure 4 : Voltammogramme sur électrode tournante de carbone vitreux dans le THF en présence de 0,2 mol.L<sup>-1</sup> de Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> comme électrolyte support de **8**. Vitesse de balayage : 20 mV.S<sup>-1</sup>. (a) **8** seul ; (b) **8** en présence de 2 équivalents de HCO<sub>2</sub>H.



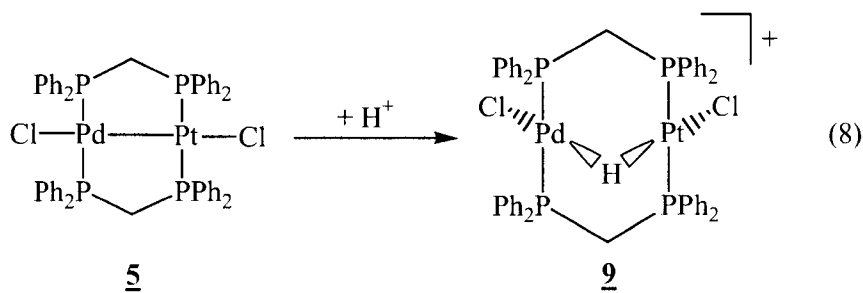
Un résultat similaire est obtenu en présence d'acide oxalique. Par contre, aucune réactivité ne se manifeste lorsque l'on opère en présence d'acide acétique.

Cette différence de réactivité peut aisément s'expliquer par le caractère acide plus ou moins marqué des différents acides utilisés (Tableau 1) : le caractère acide de l'acide acétique n'est pas suffisamment marqué pour autoriser la protonation.

acide	pK
HCOO-COOH	1,23
HCOOH	3,75
CH <sub>3</sub> COOH	4,75

Tableau 1 : pK des différents acides utilisés pour tenter de protoner **8**.

L'addition de HPF<sub>6</sub> – 1,7 équivalent – sur **5** se traduit par le remplacement de la vague **A** par deux vagues **H<sub>1</sub>** et **H<sub>2</sub>** situées respectivement à -0,25 et -0,72 V attribuables à la réduction du complexe **9** (Figure 5).



Il est intéressant de préciser que Pd<sub>2</sub>(dppm)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ne réagit pas sur HPF<sub>6</sub> alors que Pt<sub>2</sub>(dppm)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> réagit d'une manière similaire à celle du complexe **5** – la vague de réduction à -1,65 V est remplacée par 2 vagues à -0,72 et -1,25 V.

Comme la somme des hauteurs des vagues **H<sub>1</sub>** et **H<sub>2</sub>** est sensiblement égale à celle de la vague initiale **A**, la réduction au niveau de chacun de ces processus correspond à un transfert mono-électronique (cf. Figure 5).

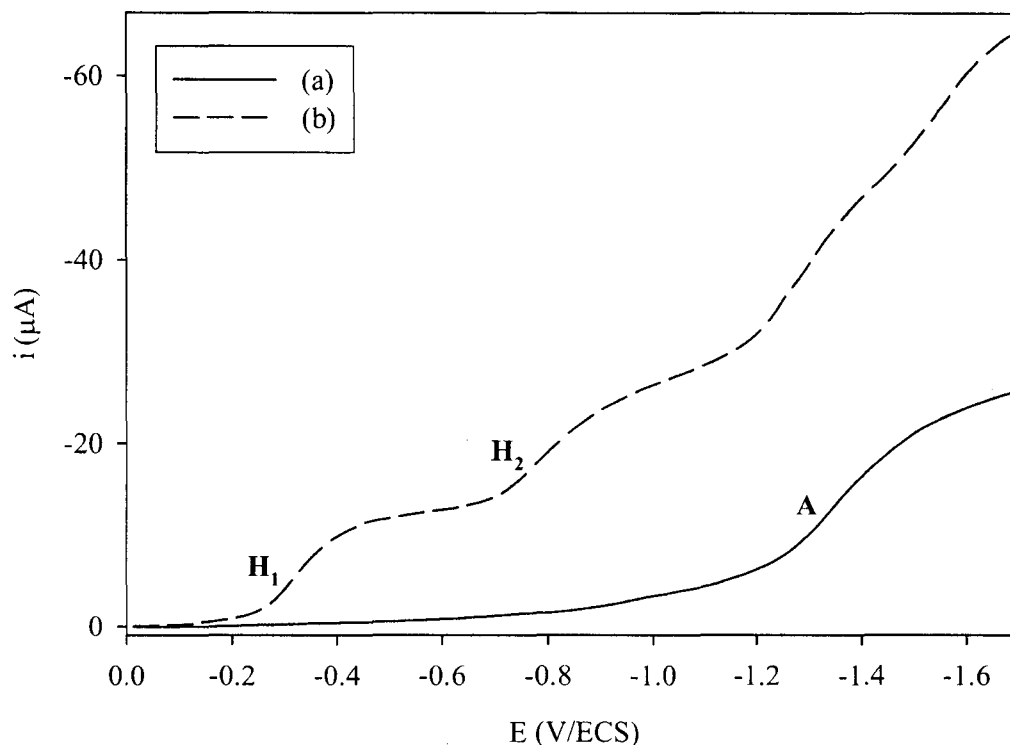


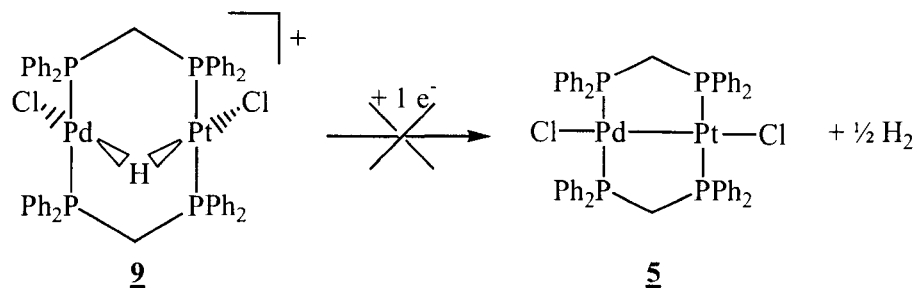
Figure 5 : Voltammogramme sur électrode tournante de carbone vitreux dans le THF en présence de 0,2 mol.L<sup>-1</sup> de Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> comme électrolyte support de **5**. Vitesse de balayage : 20 mV.S<sup>-1</sup>. (a) **5** seul ; (b) **5** en présence de 1,7 équivalent de HPF<sub>6</sub>.

Par spectroscopie UV-visible, on observe le déplacement de la bande à 374 nm vers 383 nm.

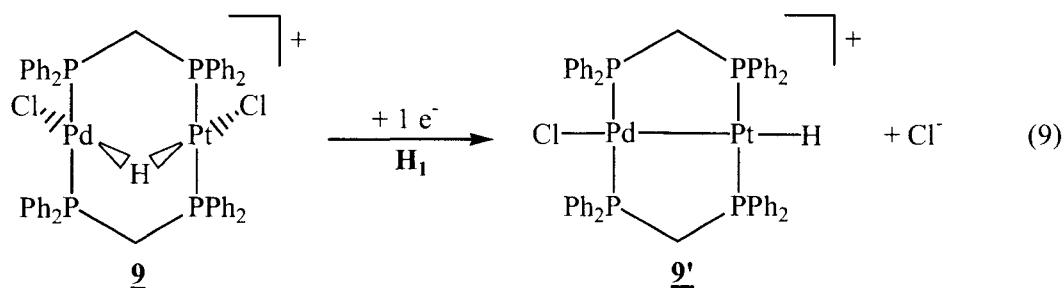
Le complexe **9** a été caractérisé sur la base des données de RMN <sup>1</sup>H et <sup>31</sup>P et par spectrométrie de masse LSIMS.

Le comportement électrochimique du dérivé **9** est singulier – deux vagues de réduction monoélectroniques **H**<sub>1</sub> et **H**<sub>2</sub> –, et ne conduit pas après transfert du premier électron au complexe initial, incompatible avec la réaction suivante :



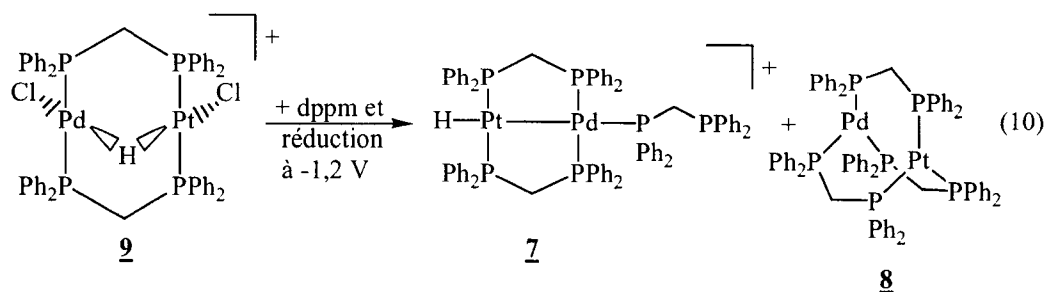


Comme hypothèse vraisemblable, on peut admettre que, après réduction mono-électronique au potentiel de la vague **H<sub>1</sub>**, on obtient le produit réductible en **H<sub>2</sub>** selon l'équation (9) :



En effet, le potentiel de réduction du complexe obtenu milite là encore en faveur de la formation du complexe cationique **9'**, qui, instable, n'a pu être cependant caractérisé *in situ*.

Le complexe **9**, en présence de 3 équivalents de dppm, conduit après réduction à -1,2 V à la formation du dérivé **7** (vagues **B** et **F'**) majoritaire et à celle du complexe **8** (vague **E'**) :



### II.3 – Réactivité chimique de PdPt(dppm)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

La réduction électrochimique du d<sup>9</sup>-d<sup>9</sup> **5** permettant d'accéder à de nouveaux dérivés hétérobimétalliques, nous avons étudié les possibilités de réduction chimique de ce complexe.

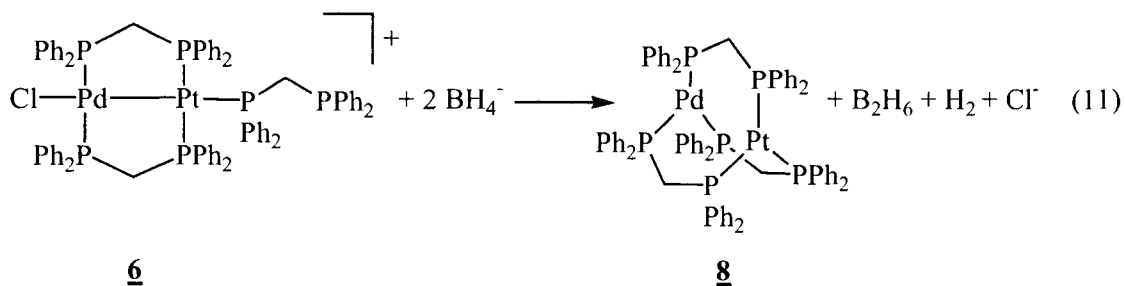
Comme toutes les réductions de **5** ont été effectuées en présence de dppm, elles s'appliquent au composé cationique **6**.

Différents agents de réduction chimique ont été testés et le processus a été contrôlé par voltammétrie sur électrode tournante de carbone vitreux.

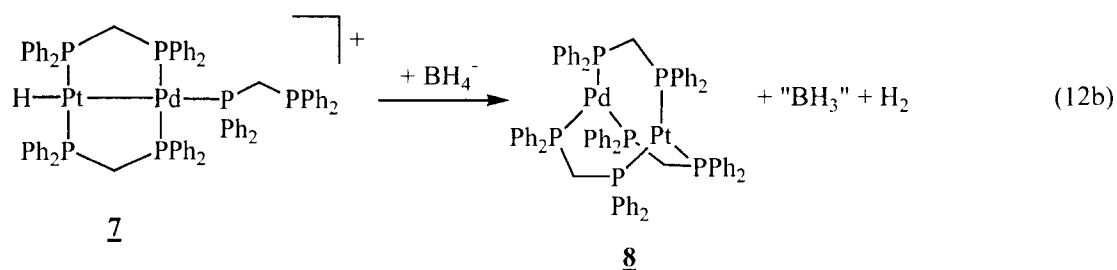
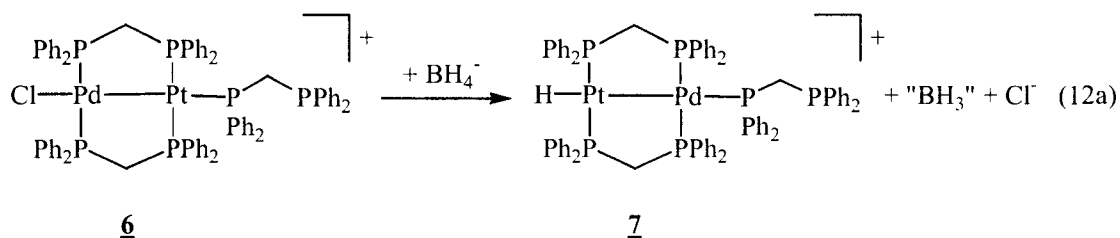
Parmi les six réducteurs retenus (Li, Na, Zn, Na/Hg, NH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, NaBH<sub>4</sub>), seul le borohydrure de sodium a donné des résultats satisfaisants.

Pour les autres réducteurs on observe soit une absence de réactivité (Li, Zn, NH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>), soit une décomposition partielle ou totale (Na, Na/Hg) selon la quantité de réducteur mise en œuvre.

L'addition de 10 équivalents de NaBH<sub>4</sub> à **6** – ou à **5** + dppm – se traduit par la disparition immédiate de la vague de réduction C et l'apparition de la vague d'oxydation E' caractéristique de la formation du complexe **8** PdPt(dppm)<sub>3</sub> (Figure 6b) :



En présence d'un seul équivalent de NaBH<sub>4</sub> la réduction de **6** conduit intermédiairement au complexe **7** (réaction (12a)), lequel en présence d'un excès de NaBH<sub>4</sub> permet l'obtention quantitative de **8** (réaction (12b)) :



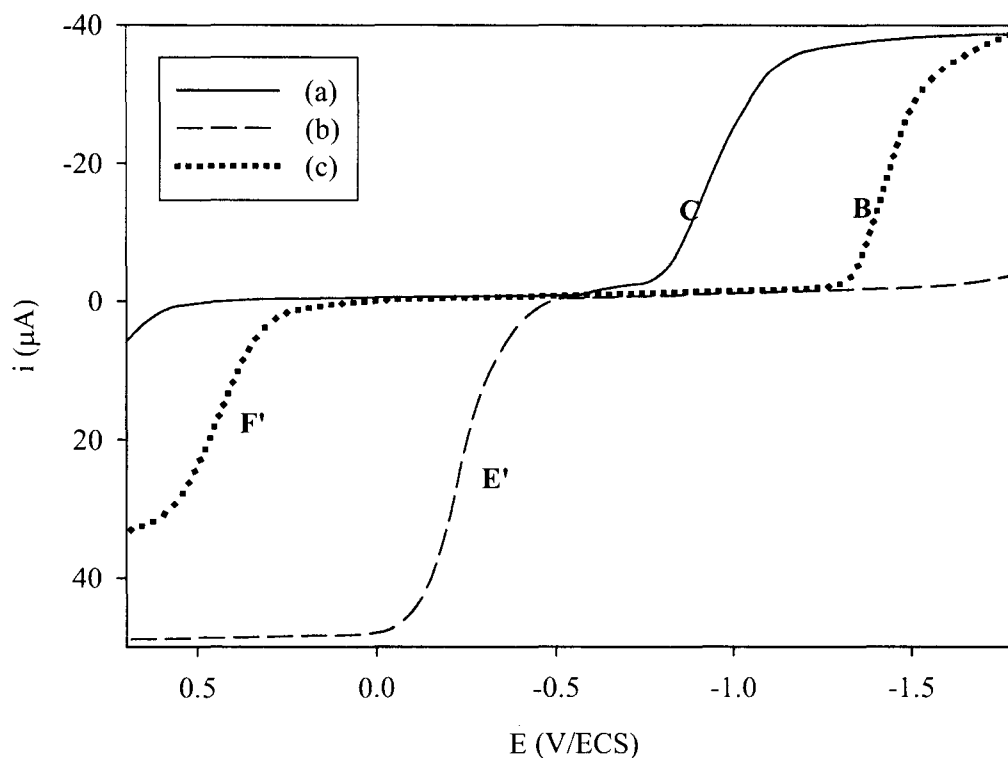


Figure 6 : Voltammogramme sur électrode tournante de carbone vitreux dans le THF en présence de 0,2 mol.L<sup>-1</sup> de Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> comme électrolyte support de **6**. Vitesse de balayage : 20 mV.S<sup>-1</sup>. (a) **6** seul ; (b) après ajout de 10 équivalents de NaBH<sub>4</sub> ; (c) après ajout de 10 équivalents de HCO<sub>2</sub>H.

L'addition sur **8** de 10 équivalents d'acide formique conduit à la formation quantitative du complexe **7** qui présente par voltammétrie sur électrode tournante les vagues **B** et **F'** de même hauteur (cf. Équation (7)).

L'ensemble des résultats obtenus chimiquement et électrochimiquement peut être décrit par le schéma suivant :

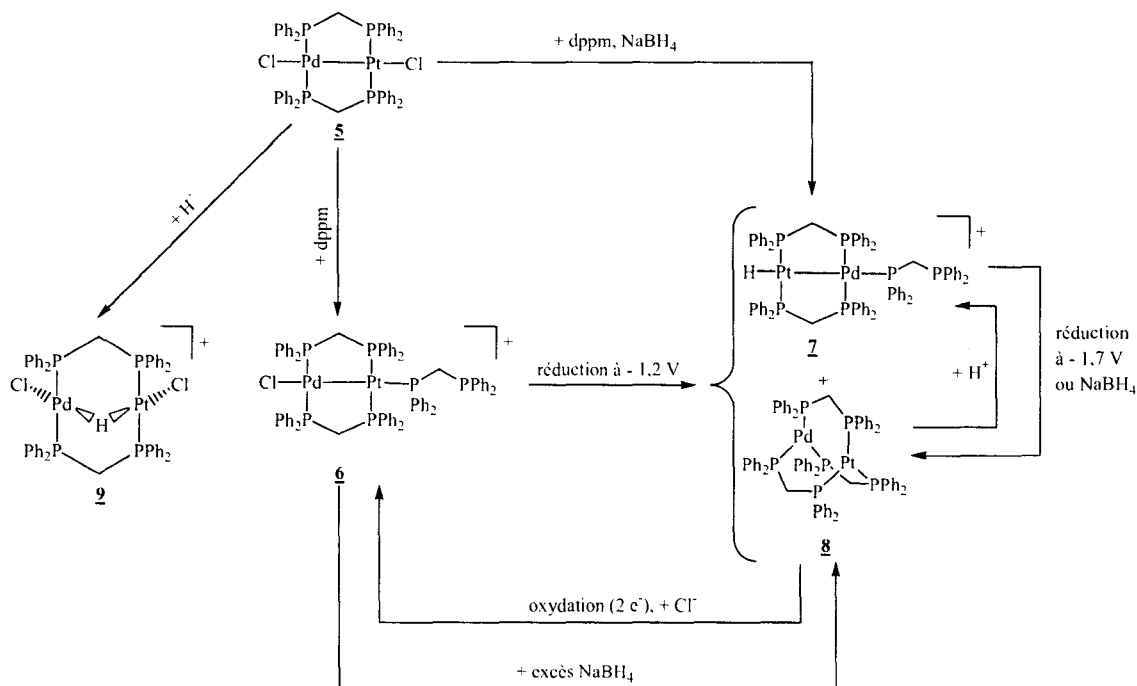


Schéma 1 : Schéma récapitulatif de la réactivité chimique et électrochimique du complexe **5** et de ses dérivés.

## II.4 – Conclusion

La réactivité électrochimique de **5** nous a permis de mettre en évidence de nouveaux dérivés hétérobimétalliques et de mettre au point des procédés de synthèse chimique de ces dérivés. Le mécanisme global de la réduction de **5** a pu être établi grâce à un ensemble de données spectroscopiques (RMN, UV-visible) et électrochimiques (voltammétrie cyclique et voltammétrie sur électrode tournante, coulométrie). Le comportement de **5** vis-à-vis de la réduction électrochimique est relativement proche de celui de ses analogues homobimétalliques Pd<sub>2</sub>(dppm)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et Pt<sub>2</sub>(dppm)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, puisqu'il conduit à la formation d'un dimère d<sup>10</sup>-d<sup>10</sup>.

Toutefois, ce dimère n'avait jamais été préparé précédemment et constitue le premier exemple de complexe hétérobimétallique palladium-platine d<sup>10</sup>-d<sup>10</sup>.

En présence de dppm ou de protons, le comportement chimique de 5 est plus proche de celui de Pt<sub>2</sub>(dppm)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> que de celui de Pd<sub>2</sub>(dppm)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> qui lui ne réagit pas avec ces substrats.

## **Chapitre III :**

### **Structures cristallographiques de PdPt(dppm)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>**

### **et de [PdPt(μ-dppm)<sub>2</sub>(η<sup>1</sup>-dppm=O)Cl](BF<sub>4</sub>)**

III.1 – Structure de PdPt(dppm) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> .....	130
III.2 – Structure de [PdPt(μ-dppm) <sub>2</sub> (η <sup>1</sup> -dppm=O)Cl](BF <sub>4</sub> ).....	134
III.3 – Conclusion .....	138

### III.1 – Structure de $\text{PdPt}(\text{dppm})_2\text{Cl}_2$

Des cristaux de ce complexe **5** de qualité suffisante pour analyse de diffraction des rayons X ont été obtenus par diffusion lente d'une solution de dichlorométhane contenant **5** dans l'heptane.

La vue ORTEP correspondante est représentée à la figure 1.

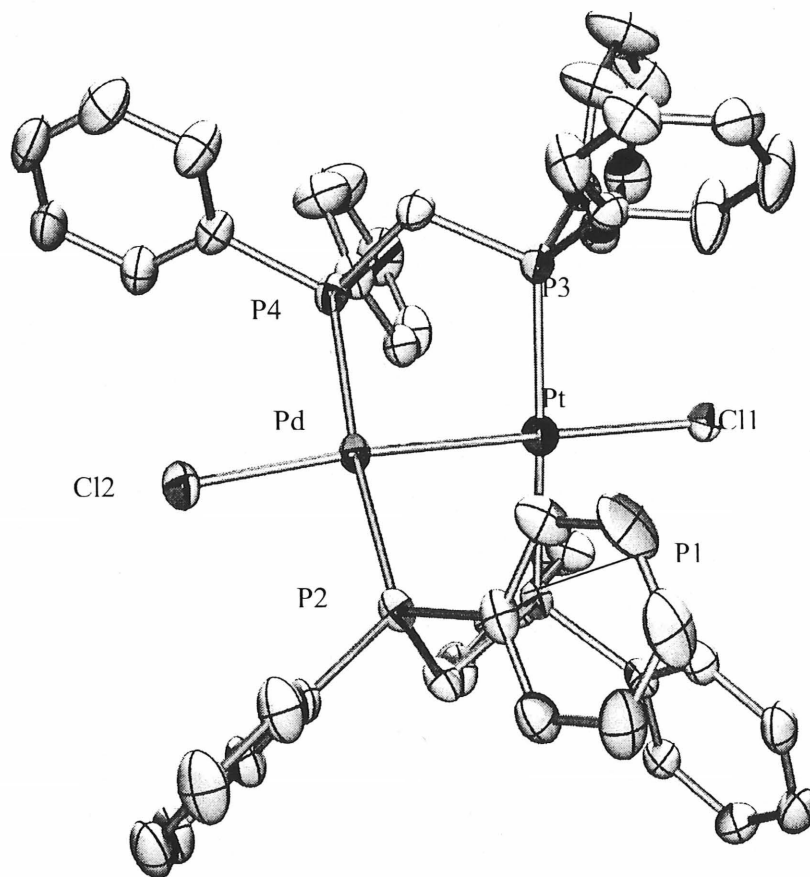


Figure 1 : Vue ORTEP de **5** avec la numérotation utilisée pour les différents atomes. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté.



*Troisième partie : Complexes hétéronucléaires du palladium et du platine contenant le ligand dppm : synthèse, électrosynthèse et réactivité - Chapitre 3 : Structures cristallographiques de PdPt(dppm)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et de PdPt(dppm)<sub>2</sub>(η<sup>1</sup>-dppm=O)Cl<sup>+</sup>*

---

Les cristaux sont monocliniques et appartiennent au groupe d'espace P2(1)/c, et chaque unité cristallographique contient une demi molécule de dichlorométhane.

Le tableau 1 résume les données cristallographiques.

formule chimique	C <sub>50</sub> H <sub>44</sub> Cl <sub>2</sub> P <sub>4</sub> PdPt • ½ CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	1183,58
température (K)	198(1)
longueur d'onde (Å)	0,71073
taille du cristal (mm)	0,075 × 0,4 × 0,4
système cristallin	monoclinique
groupe spatial	P2(1)/c
a ; b ; c (Å)	13,5065(7) ; 16,3073(8) ; 21,4501(12)
α ; β ; γ (°)	90 ; 105,891(1) ; 90
volume (Å <sup>3</sup> )	4543,9(4)
Z ; densité calculée (mg.m <sup>-3</sup> )	4 ; 1,730
coefficient d'absorption (mm <sup>-1</sup> )	3,824
F(000)	2332
réflexions totales	31120
réflexions indépendantes	10206 [R(int) = 0,0334]
rapport de transmission Min/Max	0,599
méthode d'affinement	méthode des moindres carrés sur F <sup>2</sup>
données/retirées/paramètres	10206/0/542
qualité de fit sur F <sup>2</sup>	1,143
R1 ; wR2 [I > 2σ(I)]	0,0522 ; 0,1492
R1 ; wR2 (total)	0,0704 ; 0,1598
Δρ <sub>min</sub> ; Δρ <sub>max</sub> (e.Å <sup>-3</sup> )	6,093 ; -3,021

Tableau 1 : Données cristallographiques pour la structure de 5.

Il n'existe qu'un seul autre dérivé hétérobimétallique palladium-platine dont la structure cristallographique pourrait être mise en corrélation avec celle de 5<sup>[246]</sup>.

Toutefois, la comparaison entre cette dernière et la structure de plusieurs entités homobimétalliques fournit d'intéressantes informations.

La comparaison des distances métal-métal pour ces divers composés, qui comportent tous une liaison métal-métal effective, est donnée dans le tableau 2.

complexe	d(M-M') (Å)	Φ (°)	références
PdPt(dppm) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2,6487(4)	38,6	ce travail
ClPt(dppm) <sub>2</sub> Pd(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )	2,643(1)	37,6	[246]
Pd <sub>2</sub> (dppm) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2,667(1)	38,7	[45]
Pd <sub>2</sub> (dppm) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	2,699(5)	39	[37, 38]
Pt <sub>2</sub> (dppm) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2,651(1)	38,6	[43, 259]
<i>syn</i> -Pd <sub>2</sub> (dppmMe) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2,569(1)	49,1	[45]
<i>anti</i> -Pd <sub>2</sub> (dppmMe) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2,664(1)	37,4	[35, 45]

Tableau 2 : Comparaison des distances métal-métal pour différents complexes du type MM'(dppm)<sub>2</sub>. Φ désigne l'angle dièdre entre les deux plans approximatifs P-M-P et P-M'-P.

La distance métal-métal dans 5 est relativement proche de celle du seul autre dérivé hétérobimétallique de ce type reporté dans la littérature, le dimère d<sup>9</sup>-d<sup>9</sup> ClPt(dppm)<sub>2</sub>Pd(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>), qui porte quant à lui deux ligands différents en positions *trans*.

Il est également intéressant de noter que pour les trois complexes MM'(dppm)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> les distances entre les centres métalliques varient très peu.

En outre, elles ne suivent pas l'ordre auquel on aurait pu logiquement s'attendre au seul vu des deux structures des complexes homobimétalliques, soit d(Pd-Pd) > d(Pd-Pt) > d(Pt-Pt).

En effet, c'est dans le dimère hétérobimétallique que la distance entre les deux métaux est la plus faible, traduisant une plus forte interaction entre ceux-ci que dans les deux analogues homobimétalliques.

Les halogènes portés par les entités métalliques étant les mêmes – des chlores en l'occurrence –, on ne peut pas invoquer une différence dans les effets *trans* induits par ces substituants, comme c'est par exemple le cas entre les structures de Pd<sub>2</sub>(dppm)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et Pd<sub>2</sub>(dppm)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> où les bromes, qui génèrent un effet *trans* plus fort que les chlores, induisent un allongement de la distance métal-métal.

La présence de deux entités métalliques différentes n'affecte pas l'angle dièdre Φ entre les plans approximatifs P-M-P et P-M'-P, traduisant le fait que la dppm ne subit pas de déformation supplémentaire engendrée par la perte de symétrie dans 5.

Les distances Pd-Cl et Pd-P sont toujours légèrement plus longues que les liaisons Pt-Cl et Pt-P, et sont comparables à celles observées dans des structures telles que celles des complexes reportés dans le tableau 2.

Le tableau 3 donne les principales distances et les principaux angles de la structure cristallographique de 5.

Pt(1)-Pd(2)	2,6487(4)	Pt(1)-P(3)	2,2587(16)
Pt(1)-Cl(1)	2,4152(16)	Pd(2)-P(2)	2,2890(16)
Pd(2)-Cl(2)	2,4300(15)	Pd(2)-P(4)	2,3006(15)
Pt(1)-P(1)	2,2754(16)		
Cl(1)-Pt(1)-Pd(2)	174,56(4)	P(1)-Pt(1)-Cl(1)	94,59(6)
Cl(2)-Pd(2)-Pt(1)	178,34(4)	P(3)-Pt(1)-Cl(1)	91,55(6)
P(3)-Pt(1)-P(1)	172,66(5)	P(2)-Pd(2)-Cl(2)	89,60(5)
P(2)-Pd(2)-P(4)	175,06(5)	P(4)-Pd(2)-Cl(2)	91,28(5)

Tableau 3 : Distances (Å) et angles (°) principaux de la structure cristallographique de 5.

### III.2 – Structure de $[\text{PdPt}(\mu\text{-dppm})_2(\eta^1\text{-dppm}=\text{O})\text{Cl}](\text{BF}_4)$

Un essai de cristallisation du complexe **6** a été réalisé en suivant le même protocole que pour les cristaux du complexe **5**, c'est-à-dire au moyen d'un système biphasique dichlorométhane/heptane.

Des cristaux de qualité suffisante pour analyse par diffraction des rayons X ont été obtenus, mais cette analyse a démontré que le phosphore libre de la dppm mono-coordinée s'est oxydé pendant le processus de cristallisation. Un tel phénomène d'oxydation de phosphine a déjà été reporté dans la littérature<sup>[260]</sup>.

La vue ORTEP de la structure cristallographique de **6=O** est représentée à la figure 2.

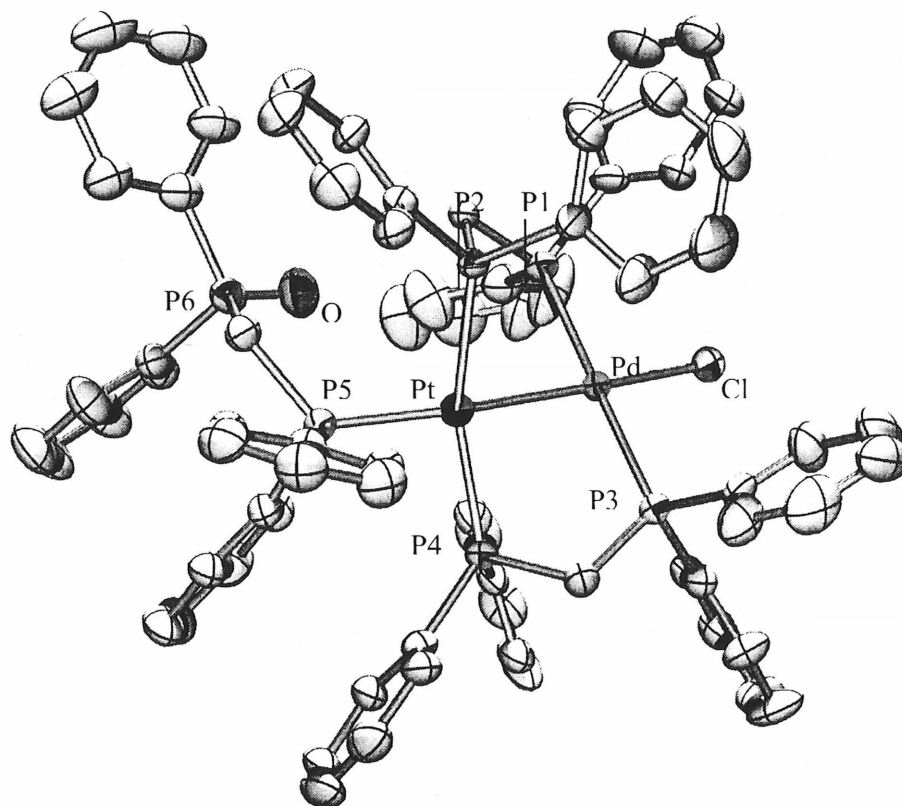


Figure 2 : Vue ORTEP de la structure cristallographique du complexe **6=O** avec la numérotation utilisée pour les différents atomes. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté.

*Troisième partie : Complexes hétéronucléaires du palladium et du platine contenant le ligand dppm : synthèse, électrosynthèse et réactivité - Chapitre 3 : Structures cristallographiques de PdPt(dppm)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et de PdPt(dppm)<sub>2</sub>(η<sup>1</sup>-dppm=O)Cl<sup>+</sup>*

---

Les cristaux sont monocliniques et appartiennent au groupe d'espace P2(1)/n, et chaque unité cristallographique contient une molécule de dichlorométhane.

Le tableau 4 résume les données cristallographiques.

formule chimique	[C <sub>75</sub> H <sub>66</sub> ClO <sub>6</sub> PdPt][BF <sub>4</sub> ] • CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	1677,77
température (K)	198(1)
longueur d'onde (Å)	0,71073
taille du cristal (mm)	0,175 × 0,275 × 0,3
système cristallin	monoclinique
groupe spatial	P2(1)/n
a ; b ; c (Å)	13,4120(8) ; 24,5549(15) ; 23,8872(14)
α ; β ; γ (°)	90 ; 105,144(1) ; 90
volume (Å <sup>3</sup> )	7593,6(8)
Z ; densité calculée (mg.m <sup>-3</sup> )	4 ; 1,468
coefficient d'absorption (mm <sup>-1</sup> )	2,361
F(000)	3352
réflexions totales	51437
réflexions indépendantes	17013 [R(int) = 0,0315]
rapport de transmission Min/Max	0,824
méthode d'affinement	méthode des moindres carrés sur F <sup>2</sup>
données/retirées/paramètres	17013/0/824
qualité de fit sur F <sup>2</sup>	1,091
R1 ; wR2 [I > 2σ(I)]	0,0615 ; 0,2045
R1 ; wR2 (total)	0,0836 ; 0,2159
Δρ <sub>min</sub> ; Δρ <sub>max</sub> (e.Å <sup>-3</sup> )	2,838 ; -1,773

Tableau 4 : Données cristallographiques pour la structure de 6=O.

Comme dans le cas du composé **5**, il n'existe pas dans la littérature de travaux se rapportant à des espèces hétérobiméalliques palladium-platine du même type que **6**=O, à notre connaissance tout au moins.

Aussi comparerons-nous principalement cette structure à des exemples judicieux de complexes homobiméalliques.

Le tableau 5 offre une comparaison des distances métal-métal pour différents complexes homo- et hétérobiméalliques puisées dans la littérature.

complexe	d(M-M') (Å)	Φ (°)	références
PdPt(μ-dppm) <sub>2</sub> (η <sup>1</sup> -dppm)Cl <sup>+</sup>	2,6969(6)	41,1	ce travail
PdPt(dppm) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2,6487(4)	38,6	ce travail
ClPt(dppm) <sub>2</sub> Pd(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )	2,643(1)	37,6	[246]
Pt <sub>2</sub> (μ-dppm) <sub>2</sub> (η <sup>1</sup> -dppm)H <sup>+</sup>	2,769(1)	33,5	[229]
Pt <sub>2</sub> (dppm) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> )Cl <sup>+</sup>	2,665(2)	42	[234]

Tableau 5 : Comparaison des distances métal-métal de différents complexes du type MM'(dppm)<sub>2</sub> avec **6**=O. Φ désigne l'angle dièdre entre les deux plans approximatifs P-M-P et P-M'-P.

La première remarque concernant cette comparaison est que la distance Pd-Pt est sensiblement plus longue dans **6**=O que dans **5** et dans le complexe ClPt(dppm)<sub>2</sub>Pd(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>) : ceci montre clairement que l'effet *trans* exercé par la dppm est plus fort que celui d'un atome de chlore ou d'un groupe C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>.

Cette tendance a déjà été observée dans la série Pt<sub>2</sub>, en comparant les distances Pt-Pt dans Pt<sub>2</sub>(dppm)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2,651(1) Å) et dans Pt<sub>2</sub>(dppm)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)Cl<sup>+</sup> (2,665(2) Å).

En revanche, la distance Pd-Cl est plus courte dans **6**=O (2,4087(18) Å) que dans **5** (2,4300(15) Å).

La distance métal-métal dans **6**=O est plus courte que celle observée dans le complexe Pt<sub>2</sub>(μ-dppm)<sub>2</sub>(η<sup>1</sup>-dppm)H<sup>+</sup>, qui comporte lui-aussi une dppm mono-coordinée, et plus longue que dans Pt<sub>2</sub>(dppm)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)Cl<sup>+</sup> où cette fois l'un des atomes de platine porte une monophosphine.

L'angle dièdre observé dans **6** est plus grand que dans **5** : il faut voir ici un effet stérique dû à l'augmentation de l'encombrement autour du platine générée par le remplacement d'un atome de chlore par une dppm dont chacun des phosphores porte deux groupes phényles.

On observe le même effet stérique lorsque l'on compare les angles dièdres dans Pt<sub>2</sub>(dppm)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (38,6 °) et dans Pt<sub>2</sub>(dppm)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)Cl<sup>+</sup> (42 °) où un des deux chlores est remplacé par le groupe PPh<sub>3</sub> stériquement plus encombrant.

Les moyennes des distances Pd-P (2,292 Å) et Pt-P (2,298 Å) pour les deux dppm pontantes sont pratiquement identiques et sensiblement plus courtes que la distance Pt-P du phosphore de la diphosphine mono-coordinée (2,3433(18) Å).

Cette tendance est également observée dans le cas du complexe Pt<sub>2</sub>(μ-dppm)<sub>2</sub>(η<sup>1</sup>-dppm)H<sup>+</sup>.

Le tableau 6 donne un résumé des principales caractéristiques cristallographiques de **6**=O.

Pd-Pt	2,6969(6)	Pt-P(4)	2,3095(17)
Pd-P(1)	2,2945(18)	Pd-Cl	2,4087(18)
Pd-P(3)	2,2895(18)	Pt-P(5)	2,3433(18)
Pt-P(2)	2,2856(18)	P(6)-O	1,422(7)
Cl-Pd-Pt	175,71(6)	P(1)-Pd-Cl	88,96(7)
P(5)-Pt-Pd	170,61(5)	P(3)-Pd-Cl	90,34(7)
P(3)-Pd-P(1)	179,03(7)	P(2)-Pt-P(5)	98,17(6)
P(2)-Pt-P(4)	163,04(6)	P(4)-Pt-P(5)	97,91(6)

**Tableau 6 :** Distances (Å) et angles (°) principaux de la structure cristallographique de **6**=O.

### **III.3 – Conclusion**

Les structures cristallographiques des complexes **5** et **6=O** obtenues présentent un grand intérêt structural puisque relativement peu d'autres structures de complexes hétérobimétalliques palladium-platine comportant une liaison métal-métal ont été reportées dans la littérature<sup>[246]</sup>.

En particulier, **5** constitue le plus simple exemple de ce type de complexes.

Il fournit de plus une comparaison assez surprenante avec les structures des complexes homobimétalliques Pd<sub>2</sub>(dppm)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et Pt<sub>2</sub>(dppm)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, puisque la longueur de sa liaison Pd-Pt est plus courte que les liaisons Pd-Pd et Pt-Pt.

**6=O** illustre quant à lui l'influence d'un ligand stériquement encombrant sur la longueur de la liaison métal-métal ainsi que sur l'angle dièdre qui caractérise la torsion sur les ligands dppm pontants.



## Chapitre IV :

### Caractérisation spectroscopique des complexes hétérobimétalliques

IV.1 – [PdPt( $\mu$ -dppm) <sub>2</sub> ( $\eta^1$ -dppm)Cl] <sup>+</sup> .....	140
IV.2 – [PdPt( $\mu$ -dppm) <sub>2</sub> ( $\eta^1$ -dppm)H] <sup>+</sup> .....	146
IV.3 – PdPt( $\mu$ -dppm) <sub>3</sub> .....	149
IV.4 – [PdPt( $\mu$ -dppm) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ( $\mu$ -H)] <sup>+</sup> .....	150
IV.5 – Conclusion .....	154

#### IV.1 – [PdPt( $\mu$ -dppm)<sub>2</sub>( $\eta^1$ -dppm)Cl]<sup>+</sup>

Le complexe **6** a été caractérisé sur la base des données de spectrométrie de masse FAB.

L'attribution des pics est résumée dans le tableau 1 :

M/z exp	M/z th	attribution
1505,5	1506,1	PdPt(dppm) <sub>3</sub> ClO
1489,9	1490,2	PdPt(dppm) <sub>3</sub> Cl
1470,0	1470,7	PdPt(dppm) <sub>3</sub> O
1454,0	1454,7	PdPt(dppm) <sub>3</sub>
1104,9	1105,8	PdPt(dppm) <sub>2</sub> Cl
1070,0	1070,3	PdPt(dppm) <sub>2</sub>

Tableau 1 : Attribution des pics du spectre de masse FAB du complexe **6**.

Le spectre de masse FAB est cohérent avec la structure cristallographique obtenue et l'interprétation RMN, puisque l'on observe un ion moléculaire à m/z = 1490,2.

Des pics à M + 16 sont également observés pour certains fragments, en accord avec une oxydation du phosphore de la dppm mono-coordinée ayant son doublet n libre. Cette observation est elle-aussi confortée par la structure cristallographique.

Le spectre RMN <sup>31</sup>P de **6** dans CDCl<sub>3</sub> montre plusieurs groupes de pics de différentes intensités, qui peuvent être interprétés comme 4 signaux distincts, correspondants aux 4 groupes de phosphores non-équivalents dans la molécule (Figure 1).

Les constantes de couplages <sup>1</sup>J<sub>Pt-P</sub> des deux groupes de phosphores liés directement à l'atome de platine sont en accord avec les données de la littérature pour les valeurs de constantes de ce type (<sup>1</sup>J<sub>Pt-PA</sub> = 2870,4 Hz ; <sup>1</sup>J<sub>Pt-PC</sub> = 2137,0 Hz)<sup>[238]</sup>.

Le spectre a été simulé grâce au logiciel gNMR, et cette simulation montre que les deux atomes de phosphore de chacun des groupes A et B sont non-équivalents : **6** présente donc, au niveau des phosphores, non pas un système A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>, mais un système AA'BB'.

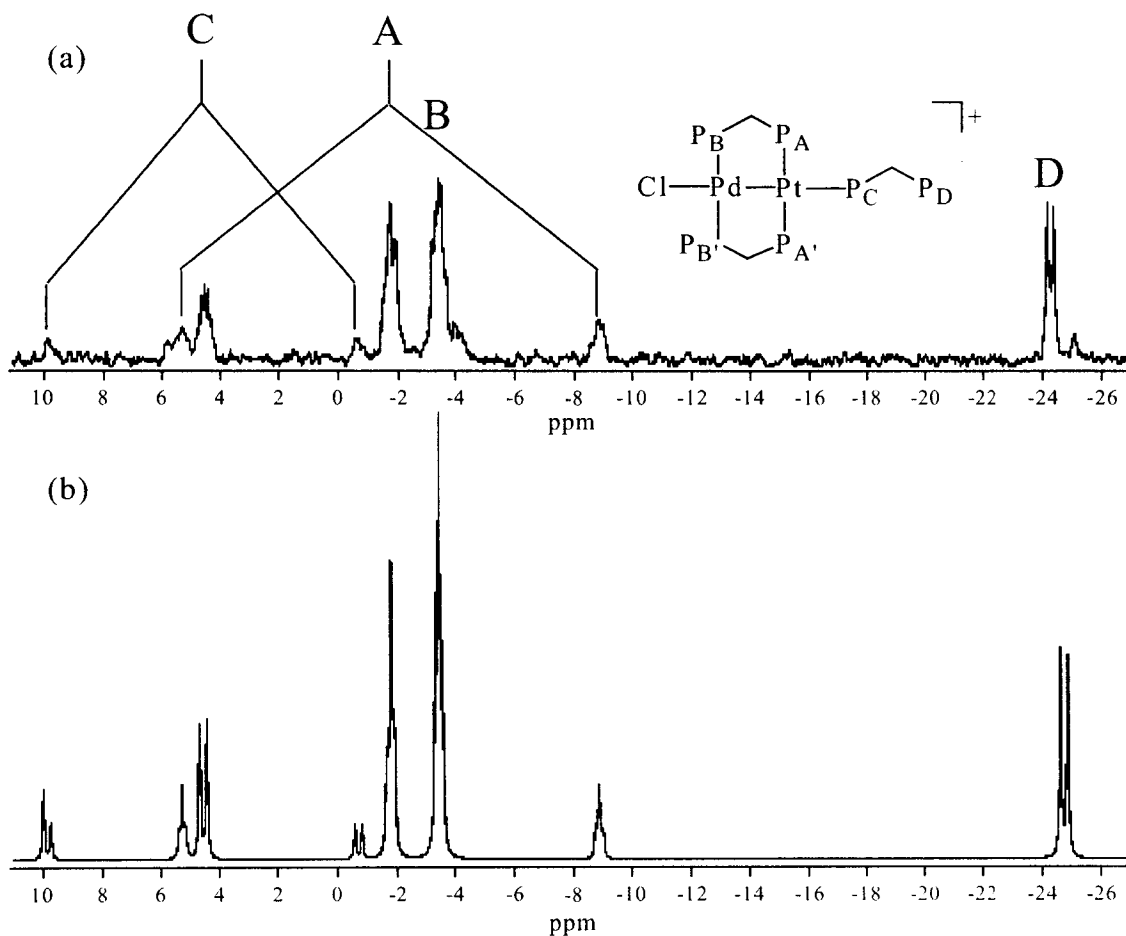


Figure 1 : Spectre RMN <sup>31</sup>P (500 MHz) de **6** dans CDCl<sub>3</sub> montrant les 4 groupes de phosphores non-équivalents. (a) spectre expérimental ; (b) spectre simulé.

La présence d'un doublet dans la région de la dppm libre ( $\delta = -24,5$  ppm dans CDCl<sub>3</sub>) attribué à l'atome de phosphore du groupe D est le fait d'un coupage <sup>2</sup>J<sub>P,P</sub> entre les phosphores C et D.

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  est quant à lui plus délicat à interpréter en raison de la relative complexité des signaux correspondant aux protons méthyléniques des trois ligands dppm : les trois se présentent sous la forme de multiplets à 5,27, 4,14 et 4,11 ppm avec des satellites dus au couplage  $^3J_{\text{Pt-H}}$ , et des constantes de couplage valant respectivement 45,1, 123,4 et 112,6 Hz. Chacun de ces signaux intègre pour deux protons.

Le fait que les protons méthyléniques de la dppm monocoordinée aient un déplacement chimique différent des protons méthyléniques des dppm pontantes s'explique de lui même. La raison pour laquelle les protons méthyléniques des dppm pontantes donnent lieu à deux signaux est plus subtile : pour chaque groupe  $\text{CH}_2$ , un proton est en position axiale et l'autre est en position équatoriale par rapport à la liaison Pt-P correspondante (Figure 2).

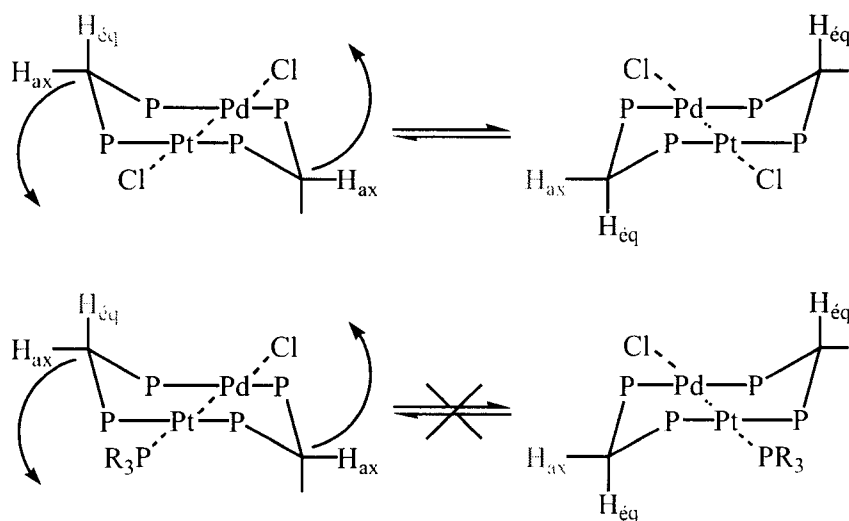


Figure 2 : Schéma illustrant le processus fluxionnel possible dans le cas de **5**, mais plus difficile dans le cas de **6**.

Dans une structure comme celle de **5**, un processus fluxionnel permet à ces protons d'échanger leur position, les rendant ainsi isochrones en RMN. En revanche, dans le cas du composé **6**, la présence d'un ligand dppm plus encombrant que le chlore sur l'atome de platine ralentit ce processus fluxionnel, et les deux types de protons deviennent non équivalents. Un tel phénomène a déjà été reporté dans la littérature pour l'analogie diplatiné de **6**<sup>[241]</sup> et pour  $\text{Pt}_2(\mu-$

$\text{dppm})_2(\text{PPh}_3)\text{Cl}^{+[\text{234}]}$ , mais dans le cas présent nous n'avons pu attribuer avec certitude les signaux à un groupe de protons donné.

Le spectre FT-Raman de **6** – ainsi que celui de **5**, qui fournit une excellente comparaison – a été tracé afin de mieux caractériser la liaison métal-métal dans ces dérivés (Figure 3).

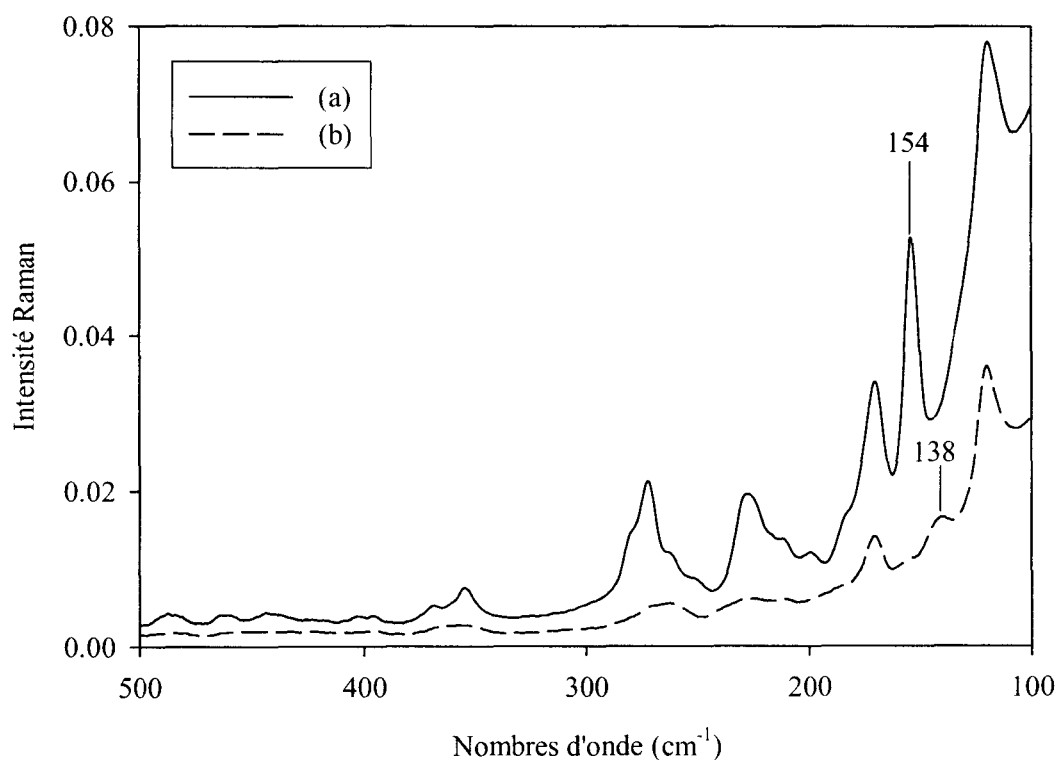


Figure 3 : Spectre FT-Raman des complexes **5** (a) et **6** (b) à l'état solide dans la région 100-500  $\text{cm}^{-1}$ . Résolution : 2  $\text{cm}^{-1}$  ; 10000 scans. Les deux spectres sont à la même échelle.

Les bandes associées aux vibration de la liaison Pd-Pt ont été identifiées comme étant les bandes à  $\sigma(\text{PdPt}) = 154$  et  $138 \text{ cm}^{-1}$  pour les complexes **5** et **6** respectivement.

Dans le cas du composé **5**, on peut noter que cette bande est particulièrement intense.

Le tableau 2 donne une comparaison entre les distances métal-métal et le nombre d'onde de la vibration associée pour différents dimères d<sup>0</sup>-d<sup>0</sup> de type Pd<sub>2</sub>, Pt<sub>2</sub>, et PdPt – ces complexes comportant tous une liaison métal-métal effective.

dimère	d(M-M') (Å)	σ(M-M') (cm <sup>-1</sup> )	références
PdPt(dppm) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2,6487(4)	154	cette étude
PdPt(dppm) <sub>2</sub> (η <sup>1</sup> -dppm)Cl <sup>+</sup>	2,6969(6)	138	cette étude
PdPt(CNMe) <sub>6</sub> <sup>2+</sup>	-	160	[261]
Pd <sub>2</sub> (dppm) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2,667(1)	152	[45, 47]
Pd <sub>2</sub> (CNMe) <sub>6</sub> <sup>2+</sup>	2,531(1)	163	[261-264]
Pt <sub>2</sub> (dppm) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2,651(1)	150	[43, 47, 259]
Pt <sub>2</sub> (CNMe) <sub>6</sub> <sup>2+</sup>	-	153	[261]

Tableau 2 : Comparaison des distances et des nombres d'onde pour diverses liaisons métal-métal dans des dimères de type Pd<sub>2</sub>, Pt<sub>2</sub> et PdPt.

Tous ces nombres d'onde sont relativement comparables.

En particulier, la valeur obtenue pour le complexe **5** – 154 cm<sup>-1</sup> – est fortement similaire à celles reportées pour les complexes homobimétalliques M<sub>2</sub>(dppm)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (M = Pd, σ = 152 cm<sup>-1</sup> ; M = Pt, σ = 150 cm<sup>-1</sup>).

En revanche, la valeur obtenue pour **6** est significativement plus basse. Ce phénomène est tout à fait en accord avec une augmentation de la masse le long de l'axe X-M-M'-Y, dans lequel les modes de vibration σ(MM'), σ(MX) et σ(M'Y) sont fortement couplés<sup>[265]</sup>.

L'exemple des trois séries suivantes illustre parfaitement cet effet :

- Pd<sub>2</sub>(dmb)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (dmb = 1,8-diisocyno-p-menthane ; σ = 171 cm<sup>-1</sup><sup>[266]</sup>) = Pd<sub>2</sub>(CN-*t*-Bu)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub><sup>[267, 268]</sup> (σ = 170 cm<sup>-1</sup><sup>[269]</sup>) > Pd<sub>2</sub>(CNMe)<sub>6</sub><sup>2+</sup><sup>[262, 263]</sup> (σ = 163 cm<sup>-1</sup><sup>[264]</sup>).

-  $\text{Pd}_2(\text{dppm})_2\text{Cl}_2$ <sup>[45]</sup> (152) >  $\text{Pd}_2(\text{dppm})_2(\text{SnCl}_3)\text{Cl}$ <sup>[270]</sup> (147) >  $\text{Pd}_2(\text{dppm})_2(\text{SnCl}_3)_2$ <sup>[47]</sup> (140  $\text{cm}^{-1}$ ).

-  $\text{Pd}_3(\text{CNMe})_8$ <sup>2+</sup> (114  $\text{cm}^{-1}$ ) >  $\text{Pd}_3(\text{CNMe})_6(\text{PPh}_3)_2$ <sup>2+</sup><sup>[271]</sup> (90  $\text{cm}^{-1}$ <sup>[272]</sup>).

Le schéma 1 illustre quelques-unes de ces molécules :

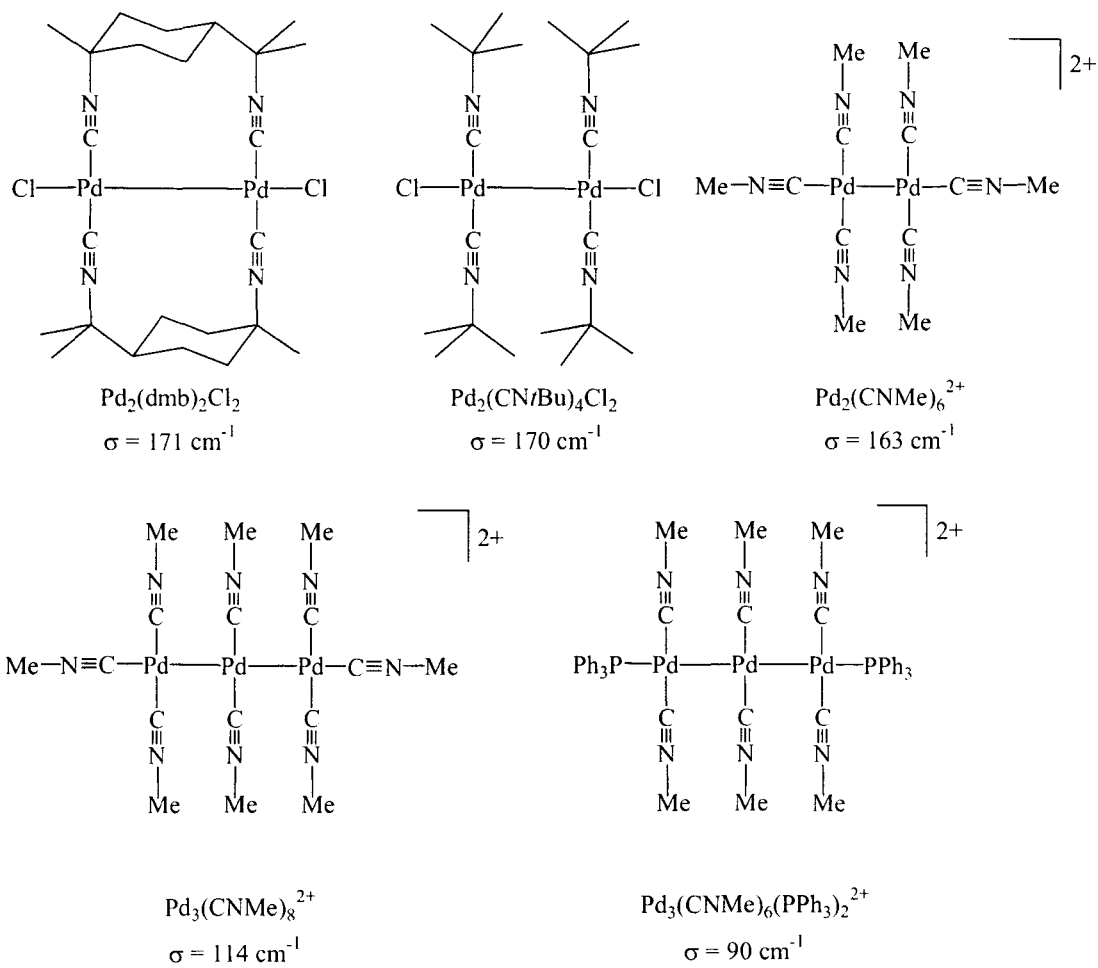


Schéma 1 : Formules des diverses molécules citées pour comparaison.

D'autres exemples de systèmes d<sup>9</sup>-d<sup>9</sup> impliquant un axe X-M-M'-Y ont été reportés dans la littérature, comme par exemple les complexes Pd<sub>2</sub>(diphos)<sub>2</sub>X<sub>2</sub> (diphos = dppm<sup>[47, 273]</sup>, dmpm<sup>[48]</sup>), Pd<sub>2</sub>(dmb)<sub>2</sub>X<sub>2</sub><sup>[266]</sup>, et Pt<sub>2</sub>(dppm)<sub>2</sub>X<sub>2</sub> (X = Cl, Br, I)<sup>[47, 274]</sup>.

#### IV.2 – [PdPt(μ-dppm)<sub>2</sub>(η<sup>1</sup>-dppm)H]<sup>+</sup>

La formulation proposée pour le complexe **7** est en accord avec les données de la littérature concernant son analogue diplatiné [Pt<sub>2</sub>(μ-dppm)<sub>2</sub>(dppm)H]<sup>+</sup><sup>[227, 230, 231, 235]</sup>.

En particulier, le spectre RMN <sup>1</sup>H de **7** dans CDCl<sub>3</sub> montre un signal hydrure centré à -6,45 ppm, avec une constante de couplage <sup>1</sup>J<sub>Pt-H</sub> = 706,6 Hz (Figure 4).

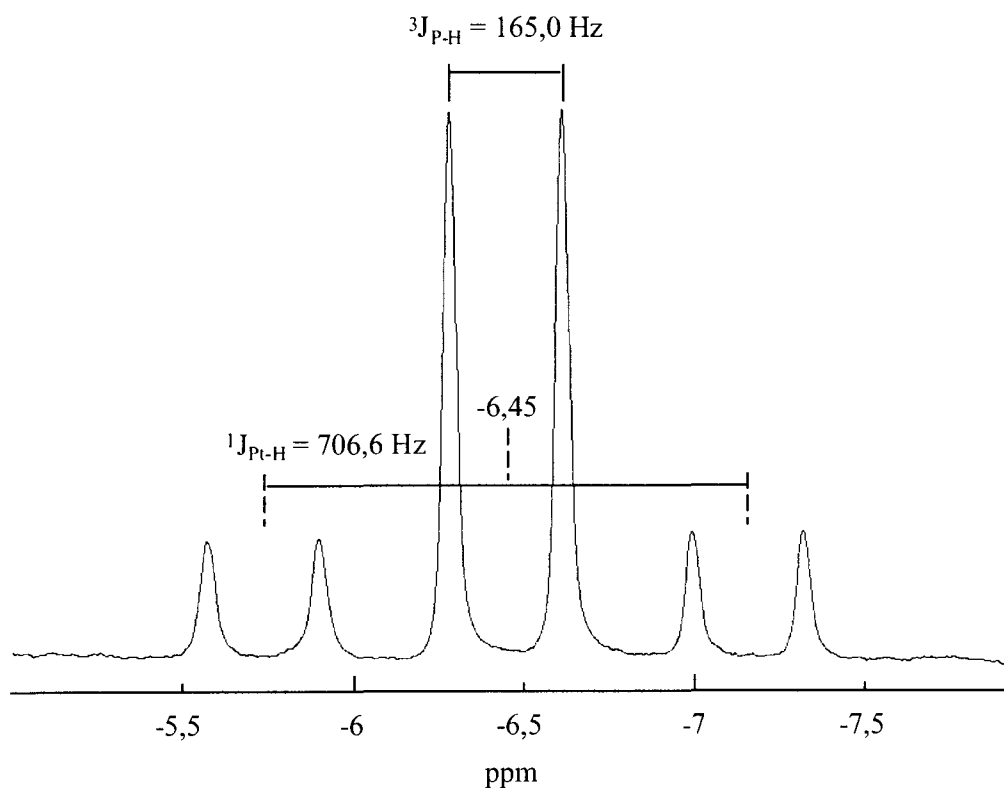


Figure 4 : Spectre RMN <sup>1</sup>H (500 MHz) de **7** dans CDCl<sub>3</sub> : agrandissement du signal hydrure observé.



Contre toute attente, le signal hydrure se présente sous la forme d'un doublet ( ${}^nJ_{H-X} = 165,0$  Hz) et aucun autre signal hydrure n'est détecté pour **7**, ce qui exclut toute possibilité de couplage entre cet hydrure et un autre situé par exemple en pont entre les deux centres métalliques dans une conformation en livre ouvert.

Ceci nous amène à proposer un couplage entre l'hydrure et un des atomes de phosphore de la molécule.

Un tel type de couplage a déjà été reporté dans la littérature pour un dérivé diplatiné de structure proche de celle de **7** – son analogue en série  $Pt_2 [Pt_2(\mu-dppm)_2(\eta^1-dppm)H]^+ [235]^-$ , mais dans ce cas il n'est observé qu'à  $-30$  °C et à température ambiante le signal hydrure se présente sous la forme d'un singulet.

Si l'on examine plus attentivement la structure de la molécule **7** (cf. Schéma 2), on constate que la multiplicité du signal observée ne peut pas être imputée à un couplage entre l'hydrure et les phosphores des groupes A ou B.

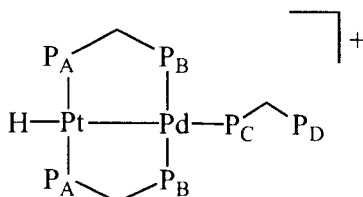


Schéma 2 : Formule développée de **7**.

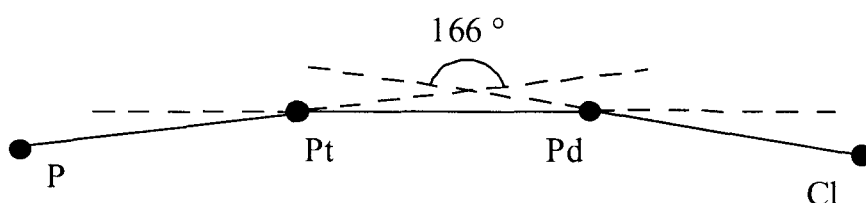
En effet, dans les deux cas, le signal résultant d'un tel couplage serait un triplet puisque les groupes A et B sont constitués par deux atomes de phosphore équivalents du point de vue de l'hydrure.

De plus, les orbitales impliquées sont orientées perpendiculairement les unes par rapport aux autres, ce qui défavorise nettement un couplage de ce type.

L'unique atome de phosphore qui constitue le groupe D est quant à lui trop éloigné pour engendrer un couplage avec l'hydrure.

Ainsi, le doublet observé en RMN  $^1\text{H}$  provient d'un couplage de l'hydrure avec l'atome de phosphore noté C par le biais de la liaison métal-métal.

En outre, si l'on suppose que la structure de **7** et celle de **6** sont relativement proches, on peut ajouter qu'un simple calcul de trigonométrie à partir des données cristallographiques de **6** indique un angle de  $166^\circ$  - soit pratiquement un angle plat - entre les liaisons Pd-Cl et Pt-P( $\eta^1$ -dppm) : un tel angle est favorable au couplage observé (cf. Schéma 3).



**Schéma 3** : Schéma du calcul d'angles entre les liaisons Pd-Cl et Pt-P( $\eta^1$ -dppm) de la structure cristallographique de **6**. Les angles ont été volontairement exagérés pour clarifier le dessin.

La simulation PC-Model de **7** indique quant à elle un angle de  $163^\circ$  entre les liaisons Pt-H et Pd-P( $\eta^1$ -dppm) (Figure 5) :

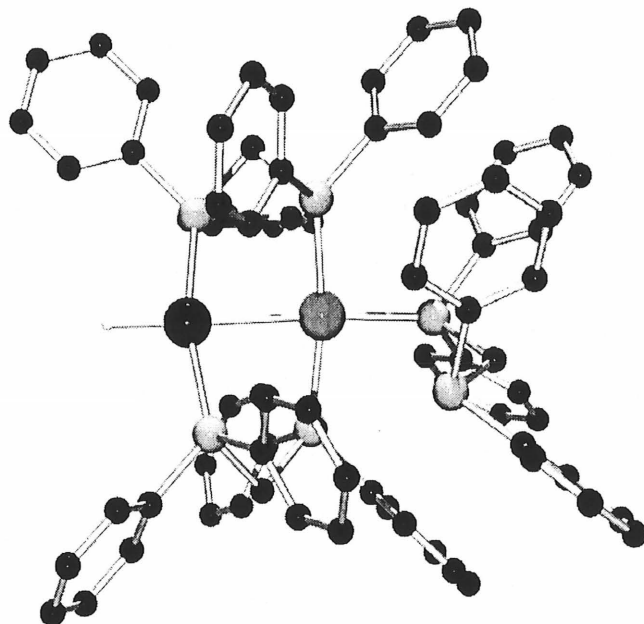


Figure 5 : Simulation PC-Model de **7**. Le palladium est en rose, le platine en bleu, les phosphores en orange, les carbones en noir et l'hydrure en blanc. Afin d'alléger l'image, les autres atomes d'hydrogène ne sont pas représentés.

Il est intéressant de noter que, contrairement à l'analogue diplatiné, ce couplage est observé à température ambiante : on peut donc penser que la liaison Pd-P( $\eta^1$ -dppm) dans **7** est plus forte que la liaison Pt-P( $\eta^1$ -dppm) et empêche le processus dynamique d'échange des deux atomes de phosphore, autorisant ainsi un couplage  $^3J_{P-H}$  quelle que soit la température d'enregistrement du spectre.

#### IV.3 – PdPt( $\mu$ -dppm)<sub>3</sub>

Ce complexe **8** a été caractérisé par spectroscopie de masse FAB. L'attribution des pics est détaillée dans le tableau 3.

M/z exp	M/z th	attribution
1453,0	1454,7	PdPt(dppm) <sub>3</sub>
1070,0	1070,3	PdPt(dppm) <sub>2</sub>

Tableau 3 : Attribution des pics du spectre de masse FAB du complexe **8**.

Le spectre UV-visible de **8** fournit également une donnée intéressante puisque l'on observe une bande à 460 nm.

La comparaison avec les données de la littérature<sup>[55, 226]</sup> pour les analogues Pd<sub>2</sub>(dppm)<sub>3</sub> et Pt<sub>2</sub>(dppm)<sub>3</sub> est en accord avec la formulation PdPt(dppm)<sub>3</sub> proposée pour le dérivé **8** et corrobore les résultats de la spectrométrie de masse FAB (Tableau 4).

complexe	$\nu$ (nm)
Pd <sub>2</sub> (dppm) <sub>3</sub>	440
PdPt(dppm) <sub>3</sub>	460
Pt <sub>2</sub> (dppm) <sub>3</sub>	479

Tableau 4 : Comparaison des bandes UV-visibles dues à la transition  $d\sigma^*-p\sigma$  pour les trois complexes d<sup>10</sup>-d<sup>10</sup> M<sub>2</sub>(dppm)<sub>3</sub>.

#### IV.4 – [PdPt( $\mu$ -dppm)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>( $\mu$ -H)]<sup>+</sup>

**9** a été caractérisé par spectrométrie de masse LSIMS.

L'attribution des pics est détaillée dans le tableau 5 :

M/z exp	M/z th	attribution
1142,5	1142,2	PdPt(dppm) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> H <sup>+</sup>
1141,5	1141,2	PdPt(dppm) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
1105,8	1106,8	PdPt(dppm) <sub>2</sub> ClH
1103,8	1105,8	PdPt(dppm) <sub>2</sub> Cl
1069,8	1070,3	PdPt(dppm) <sub>2</sub>

Tableau 5 : Attribution des pics du spectre de masse FAB du complexe **9**.

Le spectre RMN <sup>1</sup>H dans (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO indique que les protons méthyléniques sont légèrement plus déblindés que dans le cas du complexe **5**. La constante de couplage <sup>3</sup>J<sub>Pt-H</sub> est en outre légèrement plus faible (53,4 Hz contre 69,8 dans **5**).

On observe également un signal hydrure à -15,56 ppm (Figure 6), avec une constante de couplage <sup>1</sup>J<sub>Pt-H</sub> caractéristique (<sup>1</sup>J<sub>Pt-H</sub> = 884,0 Hz).

Un signal hydrure avec une morphologie et un déplacement chimique comparables a déjà été observé dans le cas de l'analogue diplatiné de **9** Pt<sub>2</sub>(dppm)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>H<sup>+</sup> [220, 237], pour lequel on a alors δ<sub>H</sub> = -16,60 ppm et <sup>1</sup>J<sub>Pt-H</sub> = 810,0 Hz.

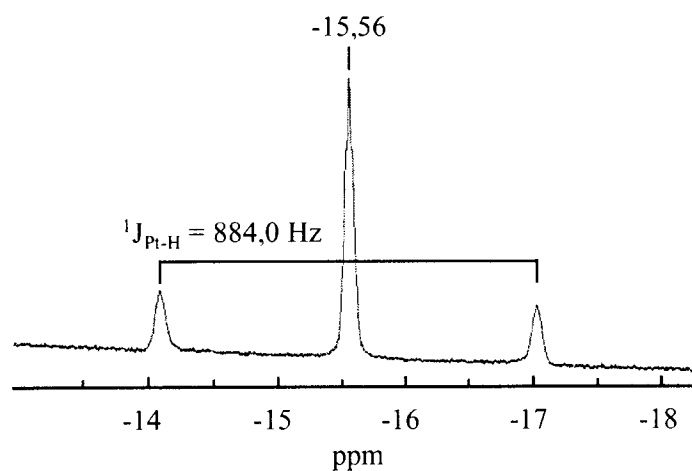


Figure 6 : Spectre RMN <sup>1</sup>H (300 MHz) de **9** dans (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO : agrandissement du signal hydrure observé.

Le spectre RMN  $^{31}\text{P}$  de **9** a été simulé grâce au logiciel gNMR (Figure 7).

On note sur ce spectre une constante de couplage  $^1J_{\text{Pt-PA}} = 2294,8$  Hz en accord avec celle relevée dans la littérature pour l'analogie diplatiné de **9**<sup>[220, 237]</sup>.

La comparaison entre les déplacements chimiques de ces deux espèces est d'ailleurs extrêmement intéressante, tant les valeurs sont proches (Tableau 6).

Complexe	$\delta_{\text{H}}$	$^1J_{\text{Pt-H}}$	$\delta_{\text{P}}$	$^1J_{\text{Pt-P}}$	$^2J_{\text{Pt-P}}$
$\text{Pt}_2(\text{dppm})_2\text{Cl}_2(\mu\text{-H})^+$	-16,60	810	6,60	2317	-40,4
$\text{PdPt}(\text{dppm})_2\text{Cl}_2(\mu\text{-H})^+$	-15,56	884	+13 +11,06	2294,8	-50

**Tableau 6 :** Comparaison des déplacements chimiques et des constantes de couplage pour **9** et son analogue diplatiné  $\text{Pt}_2(\text{dppm})_2\text{Cl}_2\text{H}^+$ .

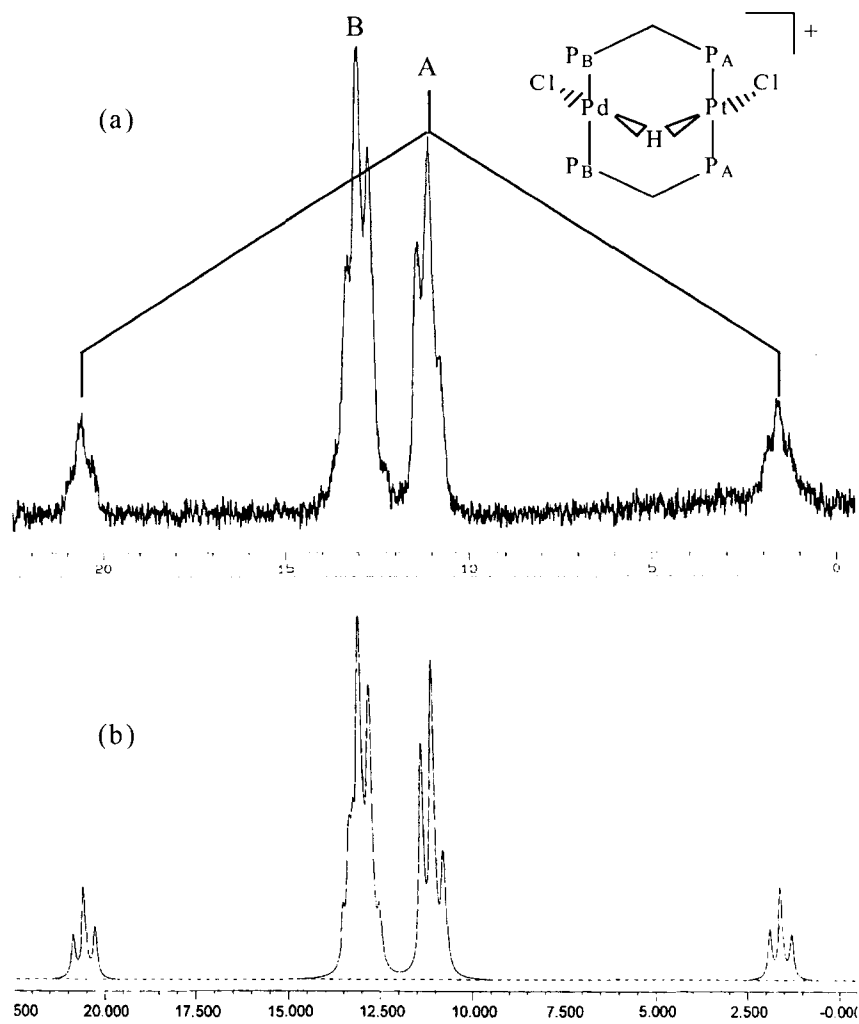


Figure 7 : Spectre RMN  $^{31}\text{P}$  de **9** dans  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ . (a) spectre réel ; (b) spectre simulé.

Contrairement au cas du complexe **6**, qui présente au niveau des phosphores un système de type  $\text{AA}'\text{BB}'$ , **9** possède quant à lui un système  $\text{A}_2\text{B}_2$ .

#### **IV.5 – Conclusion**

La caractérisation spectroscopique de l'ensemble des nouveaux dérivés hétérobimétalliques palladium-platine préparés a été réalisée.

En particulier, un cas de couplage longue distance particulièrement original a pu être mis en évidence pour le complexe **7**.

La formulation proposée pour **8** – PdPt(dppm)<sub>3</sub> – a pu être prouvée par spectroscopie de masse FAB. **8** constitue le premier exemple de complexe d<sup>10</sup>-d<sup>10</sup> hétérobimétallique de palladium-platine.



**CONCLUSION GÉNÉRALE**

**ET PERSPECTIVES**

Au cours de ce travail, nous avons préparé de nouveaux dérivés homo- et hétéropolymétalliques à base de palladium et mis en évidence des réactivités intéressantes dont certaines ouvrent la voie à des processus catalytiques.

Pour certains de ces dérivés, des structures cristallographiques qui présentent une originalité certaine ont été obtenues.

- Dans la première partie de ce mémoire, nous avons mis en évidence une réactivité originale de l'iodométhane sur le dimère d<sup>8</sup>-d<sup>8</sup> de type face-à-face Pd<sub>2</sub>(dppm)<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> **1**.

Le complexe en livre ouvert résultant de cette réactivité, [Pd<sub>2</sub>(dppm)<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>(μ-I)]I **2**, a été entièrement caractérisé et sa structure cristallographique résolue. Cette dernière constitue le premier exemple de composé en livre ouvert symétrique comportant un atome d'iode pontant.

Ce complexe active le dioxyde de carbone et catalyse la réduction de l'iodométhane, mais ce processus d'activation n'a pas été quantifié.

Comme perspective à ce travail, et à la vue des résultats obtenus, il s'avère important de poursuivre l'étude électrochimique des complexes en livre ouvert tels que **2**, et en particulier celle de la série de ses analogues Pd<sub>2</sub>(dppm)<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>(μ-X)<sup>+</sup> (X = Cl, Br, H), et de préciser la réactivité électrochimique observée en présence de dioxyde de carbone. Une variation des groupes alkyles portés par le complexe Pd<sub>2</sub>(dppm)<sub>2</sub>R<sub>2</sub>(μ-X)<sup>+</sup> pourrait également être envisagée.

- Dans la deuxième partie de ce travail, nous avons obtenu la structure cristallographique du cluster monohydrure Pd<sub>4</sub>(dppm)<sub>4</sub>H<sup>+</sup> **4**, relativement proche de celle attendue pour le cluster dihydrure correspondant Pd<sub>4</sub>(dppm)<sub>4</sub>H<sub>2</sub><sup>2+</sup> **3**.

Pour cette structure, nous avons démontré la présence de l'hydrure – invisible par diffraction des rayons X – par spectroscopie RMN <sup>31</sup>P et par calculs EHMO.

Nous avons également précisé les caractéristiques électrochimiques et les propriétés du cluster **3** vis-à-vis de l'hydrogénation catalytique de substrats insaturés. Ce cluster, au vu des données de la littérature, est l'un des meilleurs catalyseurs connus à ce jour. Il réalise en effet

l'hydrogénation des alcynes et des alcènes dans des conditions douces, dès 25 °C et sous 1 atmosphère de dihydrogène. L'augmentation de la pression de dihydrogène n'entraîne pas de perte de la sélectivité, une majorité de *cis*-alcènes étant toujours intermédiairement formée par rapport aux *trans*-alcènes. Lorsque l'on fait varier les conditions expérimentales, et en particulier lorsque l'on change de solvant, il est possible de moduler les propriétés catalytiques de **3** et d'arrêter la catalyse au stade de la semi-hydrogénation, c'est-à-dire des alcènes. C'est notamment le cas lorsque la catalyse est réalisée dans la pyridine.

Le mécanisme de ce système catalytique a été élucidé et la loi cinétique a été établie en modulant les conditions opératoires (pression de dihydrogène, nature du solvant, concentration en substrat et en cluster). Nous avons en particulier pu montrer que **3** agit en tant que pré-catalyseur et que lors de la première étape du mécanisme il se dissocie en dimère  $\text{Pd}_2(\mu\text{-dppm})_2\text{H}(\text{solvant})^+$  qui constitue l'espèce active du système.

Une perspective à ce travail serait d'étudier une gamme plus étendue de substrats acétyléniques contenant éventuellement des insaturations autres que carbone-carbone.

On pourrait également envisager de tester le cluster **3** dans le cadre d'autres réactions catalytiques, comme par exemple l'hydroformylation.

- Dans la dernière partie, nous avons étudié le comportement électrochimique du complexe hétérobimétallique  $\text{PdPt}(\text{dppm})_2\text{Cl}_2$  **5** seul et en présence de la diphosphine dppm. L'influence des protons a également été examinée.

Nous avons pu établir grâce à un ensemble de données spectroscopiques (RMN, UV-visible) et électrochimiques (voltammétrie cyclique et voltammétrie sur électrode tournante, coulométrie) le mécanisme global de réduction de **5**.

Cette étude nous a permis de synthétiser toute une série de dérivés hétérobimétalliques palladium-platine originaux qui ont été caractérisés, dont  $\text{PdPt}(\text{dppm})_3$  **8** qui constitue le premier exemple de complexe  $d^{10}\text{-}d^{10}$  de ce type.

Les structures cristallographiques de **5** et de  $\text{PdPt}(\text{dppm})_2(\eta^1\text{-dppm})\text{Cl}^+$  **6** ont été résolues. A ce jour, relativement peu d'exemples de structures de dimères palladium-platine comportant une liaison métal-métal sont reportés dans la littérature.

L'ensemble du travail reporté dans cette dernière partie nous a permis de montrer que la méthode électrochimique est particulièrement bien adaptée pour l'étude du comportement de complexes hétéropolymétalliques en présence de différents substrats.

Cette étude démontre à nouveau que la sélectivité de la méthode électrochimique autorise la synthèse de complexes originaux par le biais du potentiel de la cathode et des conditions opératoires.

En outre, nous avons pu mettre en évidence une régiosélectivité tout à fait intéressante de la liaison métal-métal de **5** et de ses dérivés, certaines réactions mettant en effet uniquement en jeu le platine sans affecter l'autre centre métallique.

Cette différence de réactivité importante entre les deux liaisons Pt-Cl et Pd-Cl dans le complexe initial et le complexe réduit laisse entrevoir des applications intéressantes sur le plan synthétique et constitue donc une perspective à retenir.

L'étude du complexe  $\text{PdPt}(\text{dppm})_2(\eta^1\text{-dppm})\text{H}^+$  **7** devrait donner lieu à d'intéressantes propriétés : tout porte à croire que ce complexe – de structure relativement proche de celle des intermédiaires proposés dans le cycle d'hydrogénation catalytique de la deuxième partie – possédera des propriétés de catalyseur d'hydrogénation.

# **PARTIE EXPÉRIMENTALE**

## **I - Techniques expérimentales**

La plus grande partie des complexes et clusters organométalliques étudiés lors de ce travail étant instables à l'air – instabilité due à leur grande réactivité vis-à-vis du dioxygène – toutes les manipulations ont été effectuées au moyen des techniques de Schlenk sur rampe à vide et sous atmosphère d'argon (qualité Argon U). À Sherbrooke, certaines expériences ont été réalisées en boîte à gants.

La verrerie employée (schlenks, ballons, cellules électrochimiques, tubes RMN, ...) est séchée à +100 °C puis dégazée par purges vide/argon successives avant chaque utilisation.

Le transfert des solvants depuis les bains de distillation est réalisé au moyen de seringues hermétiques préalablement purgées à l'argon ou de canules.

## **II – Conditionnement des solvants et des électrolytes support**

### *II.1 – Conditionnement des solvants*

Le THF est purifié par distillation sur sodium-benzophénone sous atmosphère d'argon.

Le DMF, le chloroforme, l'éthanol et la pyridine sont simplement purifiés par passage sur une courte colonne d'alumine et dégazés par congélation/décongélation sous vide (méthode « freeze-pump-thaw »).

Le dichlorométhane est purifié par distillation sur P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sous atmosphère d'argon.

L'acétonitrile et le méthanol sont purifiés par distillation sur CaH<sub>2</sub> sous atmosphère d'argon.

Les solvants deutérés (CDCl<sub>3</sub>, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, THF-d<sub>8</sub>, acétone-d<sub>6</sub>, DMF-d<sub>7</sub>, acétonitrile-d<sub>3</sub>, D<sub>2</sub>O) ont été utilisés sans purification. Ils sont dégazés en tubes de schlenk par congélation/décongélation sous vide (méthode « freeze-pump-thaw »).

## *II.2 – Conditionnement des électrolytes support*

Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> est l'électrolyte support le plus fréquemment utilisé dans ce travail. Il est synthétisé en associant dans un litre d'eau des quantités équimolaires de Bu<sub>4</sub>NOH et de HPF<sub>6</sub> puis recristallisé deux fois dans l'éthanol absolu avant d'être séché à l'étuve (+100 °C) pendant 72 heures minimum.

NaBPh<sub>4</sub> et Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> sont utilisés sans plus de purification.

## **III – Techniques électrochimiques**

### *III.1 – Voltammétries cyclique et sur électrode tournante*

La concentration des espèces étudiées est voisine de  $2 \times 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>, celle de l'électrolyte support étant toujours de 0,2 mol.L<sup>-1</sup>.

Les analyses voltammétriques sont réalisées dans une cellule standard à trois électrodes à l'aide d'une unité Tacussel UAP4 reliée à une table traçante Sefram TGM 101.

Tous les potentiels sont donnés par rapport à l'électrode au calomel saturé (-0,2412 V/ENH à 25 °C), celle-ci étant séparée de la solution étudiée par une allonge de verre comportant un disque de verre fritté poreux à son extrémité. Un fil de platine est utilisé comme contre-électrode. L'électrode de travail est quant à elle une électrode de carbone vitreux de surface  $A = 3$  mm<sup>2</sup>.

Pour les voltammétrie sur électrode tournante, les mêmes électrodes que précédemment sont utilisées, mais cette fois l'électrode de travail est montée sur un moteur rotatif Bioblock Scientific RZR50.

### *III.2 – Électrolyses à potentiel contrôlé*

Les électrolyses à potentiel contrôlé sont réalisées sur toile de carbone – en oxydation comme en réduction – en tant qu'électrode de travail. Un fil de platine ou de carbone est utilisé comme contre-électrode et est séparé de la solution d'électrolyse par le même système d'allonge que l'électrode de référence.

Le potentiel d'électrolyse est appliqué au moyen d'un potentiostat Amel 552 couplé à un intégrateur Tacussel IG5-N pour la mesure de la quantité d'électricité consommée.

## **IV – Techniques spectroscopiques**

### *IV.1 – Résonance Magnétique Nucléaire*

Les spectres de RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$ , et  $^{195}\text{Pt}$  réalisés à Dijon ont été enregistrés sur des appareils Bruker DRX 300 et DRX 500 opérant respectivement à 300,13 et 500,13 MHz pour le proton du Centre de Spectroscopie Moléculaire de l'Université de Bourgogne.

Les mesures ont été effectuées sur des échantillons de 10 mg (RMN  $^1\text{H}$ ) ou 30 mg (RMN  $^{31}\text{P}$ , et  $^{195}\text{Pt}$ ) environ pour 0,8 mL de solvant deutéré.

Les déplacements chimiques sont donnés par rapport au TMS (RMN  $^1\text{H}$ ), à  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (RMN  $^{31}\text{P}$ ), et à  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  (RMN  $^{195}\text{Pt}$ ).

Les spectres de RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$ , et  $^{195}\text{Pt}$  réalisés à Sherbrooke ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker WM 300 opérant à 300,15 MHz pour le proton (RMN  $^{31}\text{P}$  : 121,497 MHz).

### *IV.2 – Résonance Paramagnétique Électronique*

Les spectres RPE ont été obtenus à l'Université de Bourgogne à l'aide d'un appareil Bruker ESP 300 piloté par un ordinateur Microware et équipé d'une cavité de résonance double



Bruker ER 4105 DR et d'une unité de température variable Bruker ER 4111 VT fonctionnant à l'azote liquide.

#### *IV.3 – UV-visible*

Les spectres UV-visible réalisés à Dijon ont été relevés sur un appareil Varian CARY 1 dans une cellule en quartz de 0,5 cm de largeur équipée d'un rôdage et d'un sas pour le maintien sous argon des échantillons en solution.

Les spectres UV-visible obtenus à Sherbrooke ont été enregistrés sur un spectromètre Hewlett-Packard HP 8452A dans une cellule en quartz de 1 cm de largeur équipée d'un septum pour le maintien sous argon des échantillons en solution.

#### *IV.4 – Raman*

Les spectres Raman ont été obtenus à l'Université de Sherbrooke sur un spectromètre Bruker RFS 100/S à partir d'échantillons en poudre.

#### *IV.5 Spectrométrie de masse*

Les spectres de masse FAB ont été réalisés à l'Université de Montréal sur un spectromètre Kratos MS-50 TCTA équipé d'une source Iontech FAB 11 NF opérant à 70 kV avec un courant de 2 mA.

Les spectres de masse LSIMS (Liquid Secondary Ionization Mass Spectrometry) ont été obtenus à l'Université de Bourgogne sur un appareil Kratos CONCEPT 32S du Centre de Spectroscopie Moléculaire.

## **V – Diffraction des rayons X**

Les données concernant la structure cristallographique du complexe **2** ont été collectées à l'Université de Sherbrooke par M. Marc Drouin sur un diffractomètre automatique Enraf-Nonius CAD-4 à 293(1) K.

Le programme CAD4-PC<sup>[275]</sup> a été utilisé pour le centrage, l'indexation et la collection des données.

La résolution de la structure a été effectuée grâce au programme NRCVAX<sup>[276]</sup> par application des méthodes directes. Elle a ensuite été affinée par application de la méthode des moindres carrés au moyen du programme SHELXL-97<sup>[277]</sup>.

Les coefficients d'extinction isotropes ont été inclus lors de l'affinement de la structure de façon à prendre en compte les effets d'extinction secondaires<sup>[278]</sup>.

Les données concernant la structure cristallographique du complexe **4** ont quant à elles été collectées à l'Université de Montréal sur un diffractomètre automatique Bruker CCD de type SMART Model 2000 équipé d'une source de rayons X au cuivre émettant la radiation  $K\alpha$  ( $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$ ).

Le programme SHELXTL<sup>[279]</sup> a été utilisé pour le centrage, l'indexation et la collection des données.

La résolution de la structure a été effectuée grâce aux programmes NRCVAX<sup>[276]</sup> et SHELXL-97<sup>[277]</sup> par application des méthodes directes, puis a ensuite été affinée par application de la méthode des moindres carrés au moyen de ce dernier programme.

Les coefficients d'extinction isotropes ont été inclus lors de l'affinement de la structure de façon à prendre en compte les effets d'extinction secondaires<sup>[278]</sup>.

Les données relatives aux structures des complexes **5** et **6** ont été collectées à l'Université du New Brunswick (Fredericton, Canada) par le Docteur Andreas Decken sur un diffractomètre Bruker AXS P4/SMART 1000 en balayant l'espace selon les angles  $\omega$  et  $\theta$  tous les  $0,3^\circ$  avec des temps de scans de 10 s. Le détecteur était situé à 5 cm de distance.

La réduction des données a été réalisée grâce au logiciel SAINT<sup>[280]</sup> et les corrections d'absorption grâce au logiciel SADABS<sup>[281]</sup>.

Les structures ont été résolues par les méthodes directes puis affinées par application de la méthode des moindres carrés avec le programme SHELXTL<sup>[279]</sup>.

Pour ces quatre structures, les représentations structurales tridimensionnelles ont été générées en utilisant le logiciel ORTEP 32 version 1.076 pour Windows 2000<sup>[282]</sup> couplé au logiciel POV-Ray version 3.5 de la suite WinGX<sup>[283]</sup>.

## **VI – Analyse élémentaire**

Les analyses élémentaires ont été réalisées par M<sup>me</sup> Francine Bélanger-Gariépy de l'Université de Montréal sur un appareil Fisons Instruments SPA, modèle EA1108.

## **VII – GC/MS**

Les analyses GC/MS ont été réalisées sur un spectromètre Hewlett-Packard 5890 Series II couplé à un détecteur de masse sélectif HP 5971 Series et équipé d'un passeur automatique.

Les produits de catalyse ont été analysés avec un programme de température de 10 °C.min<sup>-1</sup> allant de 60 °C (palier de 3 minutes) jusqu'à 250 °C sur une colonne DB-5MS en utilisant un flux d'hélium de 0,9 mL.min<sup>-1</sup>.

## **VIII – Simulations et calculs**

### *VIII.1 – Modélisation moléculaire*

Les simulations moléculaires ont été réalisées grâce au logiciel commercial PC-Model 7.0 de Serena Inc. basé sur le modèle empirique MMX. Aucune contrainte particulière n'est appliquée ni sur les distances ni sur les angles lors de ces simulations mais des comparaisons avec des données de la littérature pour des molécules proches ont été réalisées afin de vérifier la pertinence des résultats. Lorsque cela est nécessaire, une charge électrique est appliquée aux atomes : dans le cas de la modélisation de **7** (p. 133), par exemple, l'atome de palladium porte la charge +1.

Les représentations structurales tridimensionnelles résultant de ces simulations ont été générées en utilisant les logiciels ORTEP 32 version 1.076 pour Windows 2000<sup>[282]</sup> et POV-Ray version 3.5 de la suite WinGX<sup>[283]</sup>.

### *VIII.2 – Calculs EHMO*

Tous les calculs relatifs aux orbitales moléculaires sont du type Hückel étendu et sont basés sur une version modifiée de l'équation de Wolfsberg-Helmholz<sup>[284-286]</sup>.

Les paramètres atomiques utilisés pour le carbone<sup>[287]</sup>, l'hydrogène<sup>[287]</sup>, le phosphore<sup>[284-286]</sup>, et le palladium<sup>[288, 289]</sup> proviennent de données de la littérature. A cause de la taille relativement importante des molécules étudiées, des groupes PH<sub>3</sub> ont été utilisés pour remplacer les ligands dp<sub>ppm</sub> afin de simplifier les diagrammes d'orbitales moléculaires, étant entendu que les fragments PPh<sub>2</sub> ne contribuent pas aux orbitales frontières. Cette méthodologie est standard<sup>[290]</sup>.

Les distances inter-atomiques ainsi que les angles ont été déduits des structures des composés étudiés ou de composés proches.

### *VIII.3 – Calculs de régression*

Les courbes de régression ont été réalisées avec le logiciel Sigma Plot 2001 (Version 7.0).

### *VIII.4 – Simulation RMN*

Les simulations des spectres RMN ont été réalisées grâce au logiciel gNMR version 5.0.1.0 de la compagnie IvorySoft.

## **IX – Catalyses**

### *IX.1 – Catalyses à pression atmosphérique et température variable*

Ces expériences sont réalisées à l'aide de deux ballons de 250 mL reliés l'un à l'autre *via* une canule. Le premier ballon contient 100 mL de THF et est relié au flux de H<sub>2</sub> afin de minimiser les effets de l'évaporation dans le deuxième ballon. Ainsi, le niveau de solvant dans le ballon n° 2 n'a jamais varié au cours de ces expériences.

Le deuxième ballon contient 50 mL de THF, 0,002 moles de substrat ( $[\text{substrat}] = 0,04 \text{ mol.L}^{-1}$ ) et 0,002 moles de méthylcyclohexane comme standard interne ( $[\text{méthylcyclohexane}] = 0,04 \text{ mol.L}^{-1}$ ).

Le système sous agitation est placé à la température désirée grâce à une mante chauffante et purgé par flux de H<sub>2</sub> pendant une heure avant d'ajouter  $2 \times 10^{-6}$  moles de Pd<sub>4</sub>(dppm)<sub>4</sub>H<sub>2</sub>(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ( $[\text{Pd}_4] = 4 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ).

Les échantillons pour analyse GC/MS sont prélevés au moyen d'une seringue préalablement purgée à l'argon afin de ne pas introduire d'air dans le système, dégazés par bullage d'argon et conservés dans le noir au réfrigérateur (-5 °C) jusqu'à l'analyse.

### *IX.2 – Catalyses à température ambiante et pression variable*

Les réactions d'hydrogénation sous haute pression de H<sub>2</sub> sont réalisées dans un autoclave Parr Instrument 4001 Model de 200 mL équipé d'une valve d'arrivée de gaz, d'une valve de dépressurisation et d'une valve pour le prélèvement d'échantillons liquides.

Une solution de 100 mL de THF contenant  $4 \times 10^{-6}$  moles de [Pd<sub>4</sub>(dppm)<sub>4</sub>H<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 0,004 moles de substrat et 0,004 moles de méthylcyclohexane comme standard interne est placée dans le réceptacle en verre du réacteur.

Le réacteur est purgé trois fois de suite par injection de H<sub>2</sub> à la pression désirée et sous agitation. Les échantillons pour analyse GC/MS sont recueillis grâce à la valve de prélèvement, dégazés par bullage d'argon et conservés dans le noir au réfrigérateur (-5 °C) jusqu'à l'analyse.

## **X – Synthèses**

La plupart des complexes préparés étant instables à l'air, toutes les synthèses décrites ci-dessous sont réalisées sous atmosphère d'argon.

### *X.1 – Pd<sub>2</sub>(dppm)<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>*

La première étape de cette synthèse consiste en la mono-méthylation du complexe Pd(COD)Cl<sub>2</sub><sup>[291]</sup> par le tétraméthylétain<sup>[292, 293]</sup> : à une solution de 80 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> contenant 100 mg de Pd(COD)Cl<sub>2</sub> (0,35 mmol) on ajoute à la micro-seringue 58 µL (0,42 mmol) de SnMe<sub>4</sub> après quoi on porte à reflux pendant 12 h. La solution incolore est filtrée sur un fritté pour éliminer la suspension noire de Pd<sub>m</sub>, concentrée et reprise à l'éther. On obtient 84,5 mg de poudre blanche de Pd(COD)ClMe (Rdt = 91 %).

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) : (ppm) 5,92 (t, 2 H, CH) ; 5,15 (t, 2 H, CH) ; 2,73-2,46 (m, 8 H, CH<sub>2</sub>) ; 1,18 (s, 3 H, Me).

La deuxième étape consiste à remplacer le ligand COD par la dppm, ce qui induit une dimérisation : à une solution de 60 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> contenant 100 mg (0,38 mmol) de Pd(COD)ClMe on ajoute 170 mg (0,44 mmol) de dppm. Après 3 h, la solution est concentrée et reprise à l'éther. On obtient 167 mg de poudre blanche de Pd<sub>2</sub>(dppm)<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (Rdt = 81,8 %).

RMN <sup>1</sup>H (CHCl<sub>3</sub>) : (ppm) 7,53-7,37 (m, 40 H, Ph) ; 3,90 (m, 4 H, PCH<sub>2</sub>P) ; 0,62 (m, 6 H, Me).

RMN <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>) : (ppm) 18,63 (s).

UV-visible (CHCl<sub>3</sub>) : 341 nm.

D'autres voies de synthèse sont décrites dans la littérature pour ce dérivé<sup>[59, 68, 69, 88]</sup>.

### X.2 – [Pd<sub>2</sub>(dppm)<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>(μ-I)]I

1<sup>ère</sup> méthode : à une solution de 50 mL de THF contenant 100 mg (0,092 mmol) de Pd<sub>2</sub>(dppm)<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> on ajoute à la micro-seringue 50 μL (0,803 mmol) de MeI. Après 12 h, on coupe l'agitation pour permettre la précipitation de [Pd<sub>2</sub>(dppm)<sub>2</sub>(Me)<sub>2</sub>I]I. Le précipité beige obtenu est filtré et lavé deux fois avec 20 mL d'éther. On obtient 112,7 mg de [Pd<sub>2</sub>(dppm)<sub>2</sub>(Me)<sub>2</sub>I]I (Rdt = 96,4 %).

2<sup>ème</sup> méthode : à une solution de 50 mL d'acétone contenant 100 mg (0,092 mmol) de Pd<sub>2</sub>(dppm)<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> on ajoute 150 mg (0,903 mmol) de KI. Après 12 h, la solution est concentrée et reprise à l'éther. Le solide beige obtenu est lavé deux fois avec 20 mL d'éther. On obtient 105,2 mg de [Pd<sub>2</sub>(dppm)<sub>2</sub>(Me)<sub>2</sub>I]I (Rdt = 90 %).

Analyse élémentaire calculée pour C<sub>52</sub>H<sub>50</sub>P<sub>4</sub>I<sub>2</sub>Pd<sub>2</sub> : C 49,35 % ; H 3,98 %. Trouvé : C 48,70 % ; H 3,99 %.

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) : (ppm) 7,53-7,40 (m, 40 H, Ph) ; 4,51 (m, 4 H, PCH<sub>2</sub>P) ; 0,81 (m, 6 H, Me).

RMN <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>) : (ppm) 17,85 (s).

UV-visible (CHCl<sub>3</sub>) : 347 nm.

FAB (NBA) : 1139 (100%) Pd<sub>2</sub>(dppm)<sub>2</sub>(Me)<sub>2</sub>I, 1251 (2%) Pd<sub>2</sub>(dppm)<sub>2</sub>(Me)I<sub>2</sub>, 1265 (1%) Pd<sub>2</sub>(dppm)<sub>2</sub>(Me)<sub>2</sub>I<sub>2</sub>.

FT-Raman (solide) : 500,7 (σ(PdC)) ; 161,3 (σ(PdP)) ; 118,8 cm<sup>-1</sup> (σ(PdI)).

Une troisième voie de synthèse est décrite dans la littérature<sup>[59]</sup>.

X.3 –  $Pd_4(dppm)_4H_2(BF_4)_2$  [52, 53, 128]

Dans un ballon de 50 mL, on place 100 mg (0,095 mmol) de  $Pd_2(dppm)_2Cl_2$ , 40 mg (1 mmol) de  $NaBH_4$  et 100 mg (0,91 mmol) de  $NaBF_4$ . On ajoute lentement 10 mL de MeOH à 0 °C. On laisse sous agitation à 0 °C pendant 30 minutes, puis on filtre sur fritté. La poudre violette obtenue est lavée avec 10 mL d'eau puis 10 mL d'éther. On obtient 76,8 mg de  $Pd_4(dppm)_4H_2(BF_4)_2$  (Rdt : 75,6 %).

Pour changer le contre-anion, il suffit d'utiliser  $NaBPh_4$  au lieu de  $NaBF_4$ .

RMN  $^1H$  ( $(CD_3)_2CO$ ) : (ppm) 7,79 (d), 7,39 (t), 7,14 (t), 6,90 (t), 6,62 (t), 6,42 (d) (80 H, Ph) ; 5,12 (nonuplet  $^2J_{P-H} = 13,5$  Hz, 2 H, Pd-H) ; 4,11 (m large, 8 H,  $PCH_2P$ ).

RMN  $^{31}P\{^1H\}$  ( $(CD_3)_2CO$ ) : (ppm) 0,44 (s).

UV-visible (THF) : 618 nm.

X.4 –  $Pd_4(dppm)_4H(BPh_4)_2$

On dissout 10 mg (0,004 mmol) de  $Pd_4(dppm)_4H_2(BPh_4)_2$  dans 2 mL de  $CH_2Cl_2$  sur lesquels on place environ 2 mL de pentane. Le système biphasique formé est laissé diffuser et évaporer lentement pendant plusieurs jours (durée variable). On obtient le cluster  $Pd_4(dppm)_4H(BPh_4)_2$  sous la forme de cristaux bordeaux-bruns.

RMN  $^1H$  ( $(CD_3)_2CO$ ) : (ppm) 7,84 (dd), 7,64 (d), 7,40 (m) (80 H,  $PC_6H_5$ ) ; 7,37 (m), 7,25 (t), 6,82 (m) (20 H, B  $C_6H_5$ ) ; 3,83 (t,  $^2J_{PH} = 13,7$  Hz, 8 H,  $PCH_2P$ ).

RMN  $^{31}P\{^1H\}$  et couplé ( $(CD_3)_2CO$ ) : (ppm) 29,6 (s,  $I_{mh} = 49,1$  et 16,5 Hz  $\{^1H\}$ ).

X.5 –  $PdPt(dppm)_2Cl_2$  [244, 245]

On dissout dans 30 mL de benzène 100 mg (0,087 mmol) de  $Pd(PPh_3)_4$  et 66 mg (0,173 mmol) de  $dppm$  auxquels on ajoute en une seule fois 37,6 mg (0,087 mmol) de  $Pt(PhCN)_2Cl_2$ . On chauffe à reflux pendant 3 h, on évapore la solution puis on reprend la poudre orange obtenue



avec le minimum de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et 100 mL d'éther. Le précipité est filtré sur fritté et lavé avec deux fois 20 mL d'éther. On obtient 88 mg de  $\text{PdPt}(\text{dppm})_2\text{Cl}_2$  (Rdt = 89 %).

Très souvent le complexe  $\text{PdPt}(\text{dppm})_2\text{Cl}_2$  est pollué par des quantités variables de  $\text{Pt}(\text{dppm})\text{Cl}_2$  et/ou de  $\text{Pd}_2(\text{dppm})_2\text{Cl}_2$ . Il peut alors être purifié par chromatographie sur colonne de silice avec comme éluant  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$  95/5.

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) : (ppm) 7,55-7,10 (m, 40 H, Ph) ; 4,27 (m, 4 H,  $\text{PCH}_2\text{P}$ ) ;  $^3\text{J}_{\text{Pt-H}} = 67$  Hz).

RMN  $^{31}\text{P}$  { $^1\text{H}$ } ( $\text{CDCl}_3$ ) : (ppm) 4,5 (m large,  $^1\text{J}_{\text{Pt-P}} = 2922$  Hz, Pt-P), -4,0 (m large,  $^2\text{J}_{\text{Pt-P}} = 78$  Hz, Pd-P).

UV-visible (THF) : 420 nm ( $\epsilon = 8627$  mol.L $^{-1}$ .cm $^{-1}$ ).

FT-Raman (solide) : 154 cm $^{-1}$  ( $\sigma(\text{PdPt})$ ).

#### X.6 – $[\text{PdPt}(\text{dppm})_2(\eta^1\text{-dppm})\text{Cl}](\text{BF}_4)$

Dans un ballon de 250 mL, on dissout 100 mg (0,088 mmol) de  $\text{PdPt}(\text{dppm})_2\text{Cl}_2$  dans 80 mL de THF. On ajoute successivement 100 mg (0,260 mmol) de dppm et 100 mg (0,911 mmol) de  $\text{NaBF}_4$ . Après 1 h d'agitation, on évapore et on lave le solide orange avec 10 mL de pentane. On obtient 125 mg de  $[\text{PdPt}(\text{dppm})_2(\eta^1\text{-dppm})\text{Cl}](\text{BF}_4)$  (Rdt = 91 %).

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) : (ppm) 8,55-6,29 (m, 60 H, Ph) ; 5,27 (m, 2 H,  $\text{PCH}_2\text{P}$ ,  $^3\text{J}_{\text{Pt-H}} = 45,1$  Hz) ; 4,14 (m, 2 H,  $\text{PCH}_2\text{P}$ ,  $^3\text{J}_{\text{Pt-H}} = 123,4$  Hz) ; 4,12 (m, 2 H,  $\text{PCH}_2\text{P}$ ,  $^3\text{J}_{\text{Pt-H}} = 112,6$  Hz).

RMN  $^{31}\text{P}$  { $^1\text{H}$ } ( $\text{CDCl}_3$ ) : (ppm) 4,52 (P coordiné de  $\eta^1\text{-dppm}$ ,  $^1\text{J}_{\text{Pt-P}} = 2137,0$  Hz) ; -1,78 (P de  $\mu\text{-dppm}$  coordiné au Pt,  $^1\text{J}_{\text{Pt-P}} = 2870,4$  Hz) ; -3,41 (P de  $\mu\text{-dppm}$  coordiné au Pd,  $^2\text{J}_{\text{Pt-P}}$  non résolue) ; -24,37 (P libre de  $\eta^1\text{-dppm}$ ).

FAB : 1505,5 (6 %)  $\text{PdPt}(\text{dppm})_3\text{ClO}$ , 1489,9 (12 %)  $\text{PdPt}(\text{dppm})_3\text{Cl}$ , 1470,0 (6 %)  $\text{PdPt}(\text{dppm})_3\text{O}$ , 1454,0 (9 %)  $\text{PdPt}(\text{dppm})_3$ , 1104,9 (100 %)  $\text{PdPt}(\text{dppm})_2\text{Cl}$ , 1070,0 (79 %)  $\text{PdPt}(\text{dppm})_2$ .

FT-Raman (solide) : 138 cm $^{-1}$  ( $\sigma(\text{PdPt})$ ).

UV-visible (acétone) :  $\nu = 366$  nm ( $\epsilon = 6274$  mol.L $^{-1}$ .cm $^{-1}$ ).

X.7 – PdPt(dppm)<sub>3</sub>

Dans 50 mL de THF on dissout 100 mg (0,088 mmol) de PdPt(dppm)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et on ajoute 250 mg (0,650 mmol) de dppm. On ajoute ensuite 10 équivalents de NaBH<sub>4</sub> en solution dans le méthanol (0,5 mL) et on agite pendant 15 minutes avant d'évaporer. La poudre orange obtenue est lavée avec 10 mL de pentane. On obtient 113 mg de PdPt(dppm)<sub>3</sub> (Rdt = 89 %).

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) : (ppm) 7,46-6,59 (m, 60 H, Ph) ; 4,04 (m, 6 H, PCH<sub>2</sub>P, <sup>3</sup>J<sub>Pt-H</sub> = 131,7 Hz).

RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>) : (ppm) -1,79 (Pt-P, <sup>1</sup>J<sub>Pt-P</sub> = 2855,8 Hz) ; -3,74 (Pd-P, <sup>2</sup>J<sub>Pt-P</sub> non résolue).

FAB : 1453,0 (17 %) PdPt(dppm)<sub>3</sub>, 1070,0 (100 %) PdPt(dppm)<sub>2</sub>.

UV-visible (THF) :  $\nu = 460$  nm ( $\epsilon = 10159$  mol.L<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>).

X.8 – [PdPt(dppm)<sub>2</sub>( $\eta^1$ -dppm)H]Cl

A une solution de 50 mL de THF contenant 100 mg (0,069 mmol) de PdPt(dppm)<sub>3</sub>, on ajoute à la micro-pipette 3  $\mu$ L (0,080 mmol) de HCO<sub>2</sub>H. La solution est évaporée et la poudre orange obtenue lavée avec 10 mL de pentane. On obtient 102 mg de [PdPt(dppm)<sub>2</sub>( $\eta^1$ -dppm)H]Cl (Rendement quantitatif).

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) : (ppm) 7,72-6,59 (m, Ph).

RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} : *en cours de réalisation*.

UV-visible (THF) :  $\nu = 428$  nm ( $\epsilon = 7308$  mol.L<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>).

X.9 – [PdPt(dppm)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>( $\mu$ -H)](PF<sub>6</sub>)

A une solution de 100 mg (0,088 mmol) de PdPt(dppm)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> dans 50 mL de CHCl<sub>3</sub> on ajoute à la micro-pipette 9  $\mu$ L (0,102 mmol) de HPF<sub>6</sub>. On laisse sous agitation pendant 30 minutes puis on évapore la solution. Rendement quantitatif.

RMN <sup>1</sup>H (acétone-d<sub>6</sub>) : (ppm) 7,76-7,12 (m, 40 H, Ph) ; 4,85 (m, 4 H, PCH<sub>2</sub>P, <sup>3</sup>J<sub>Pt-H</sub> = 53,4 Hz) ; -15,56 (m, 1 H,  $\mu$ -H, <sup>1</sup>J<sub>Pt-H</sub> = 884,0 Hz).

RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (acétone-d<sub>6</sub>) : (ppm) 13,02 (Pd-P, <sup>3</sup>J<sub>Pt-P</sub> = 157,5 Hz) ; 11,06 (Pt-P, <sup>1</sup>J<sub>Pt-P</sub> = 2294,8 Hz).

*Partie expérimentale*

---

LSIMS : 1142,5 (16 %) PdPt(dppm)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>H, 1141,5 (18 %) PdPt(dppm)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 1105,8 (56 %) PdPt(dppm)<sub>2</sub>ClH, 1103,8 (100 %) PdPt(dppm)<sub>2</sub>Cl, 1069,8 (16 %) PdPt(dppm)<sub>2</sub>.

UV-visible (THF) : 383 nm ( $\epsilon = 10030 \text{ mol.L}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ).

## **Bibliographie**

- [1] C. A. Tolman *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313-348.
- [2] C. A. Tolman *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2953-2956.
- [3] C. A. Tolman *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2956-2965.
- [4] J. A. Connor, J. P. Day, E. M. Jones, G. K. McEwen *J. C. S. Dalton Trans.* **1973**, 347-354.
- [5] A. J. Drakesmith, R. Whyman *J. C. S. Dalton Trans.* **1973**, 362-367.
- [6] P. W. Armit, A. S. F. Boyd, T. A. Stephenson *J. C. S. Dalton Trans.* **1975**, 1663-1672.
- [7] A. Poë, M. V. Twigg *J. C. S. Dalton Trans.* **1974**, 1860-1866.
- [8] R. Ugo, A. Pasini, A. Fusi, S. Cenini *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 7364-7370.
- [9] C. L. Hyde, D. J. Darensbourg *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 1286-1291.
- [10] C. W. Smith, G. W. Vanloon, M. C. Baird *J. Coord. Chem.* **1976**, *6*, 89-95.
- [11] F. L. Wimmer, M. R. Snow, A. M. Bond *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 1617-1623.
- [12] A. M. Bond, R. Colton, J. J. Jackowski *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 274-278.
- [13] Z. Freixa, P. W. N. M. van Leeuwen *J. C. S. Dalton Trans.* **2003**, 1890-1901.
- [14] C. P. Casey, G. T. Whiteker, M. G. Melville, L. M. Petrovitch, J. A. Gavney, D. R. Powell *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5535-5543.
- [15] M. Kranenburg, Y. E. M. van der Burgt, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen *Organometallics* **1995**, *14*, 3081-3089.
- [16] R. J. Puddephatt *Chem. Soc. Rev.* **1983**, *12*, 99-127.
- [17] B. Chaudret, B. Delavaux, R. Poilblanc *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *86*, 191-243.
- [18] F. A. Cotton, S. A. Duraj, W. J. Roth *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 4113-4115.
- [19] R. B. King, K. S. Raghuveer *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2482-2491.
- [20] M. Y. Darensbourg, R. El Mehdawi, T. J. Delord, F. R. Fronczek, S. F. Watkins *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2583-2591.
- [21] A. R. Chakravarty, F. A. Cotton, M. P. Diebold, D. B. Lewis, W. J. Roth *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 971-976.

- [22] G. Ferguson, W. J. Laws, M. Parvez, R. J. Puddephatt *Organometallics* **1983**, *2*, 276-280.
- [23] G. M. Dawkins, M. Green, J. C. Jeffery, C. Sambale, F. G. A. Stone *J. C. S. Dalton Trans.* **1983**, 499-506.
- [24] N. M. Doherty, G. Hogarth, S. A. R. Knox, K. A. McPherson, F. Melchior, A. G. Orpen *J. C. S. Chem. Commun.* **1986**, 540-542.
- [25] W. J. Laws, R. J. Puddephatt *J. C. S. Chem. Commun.* **1983**, 1020-1021.
- [26] H. H. Karsch, B. Milewski-Mahrla, J. O. Besenhard, P. Hofmann, P. Stauffert, T. A. Albright *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 3811-3821.
- [27] C. Woodcock, R. Eisenberg *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1285-1287.
- [28] D. L. DeLaet, D. R. Powell, C. P. Kubiak *Organometallics* **1985**, *4*, 954-957.
- [29] D. L. DeLaet, P. E. Fanwick, C. P. Kubiak *Organometallics* **1986**, *5*, 1807-1811.
- [30] J. M. Jenkins, J. G. Verkade *Inorg. Synth.* **1968**, *11*, 108-111.
- [31] G. J. Palenik, M. Mathew, W. L. Steffen, G. Beran *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1059-1066.
- [32] W. L. Steffen, G. J. Palenik *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 2432-2438.
- [33] K. A. Asker, A. M. Greenway, K. R. Seddon, A. A. Shimran *J. Organomet. Chem.* **1988**, *354*, 257-271.
- [34] Y. C. Park, Y. J. Cho *Bulletin of the Korean Chemical Society* **1989**, *10*, 220-222.
- [35] C.-L. Lee, Y.-P. Yang, S. J. Rettig, B. R. James, D. A. Nelson, M. A. Lilga *Organometallics* **1986**, *5*, 2220-2228.
- [36] R. Colton, R. H. Farthing, M. J. McCormick *Aust. J. Chem.* **1973**, *26*, 2607-2614.
- [37] R. G. Holloway, B. R. Penfold, R. Colton, M. J. McCormick *J. C. S. Chem. Commun.* **1976**, 485-486.
- [38] R. Colton, M. J. McCormick, C. D. Pannan *Aust. J. Chem.* **1978**, *31*, 1425-1438.
- [39] L. S. Benner, A. L. Balch *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6099-6106.
- [40] F. Glockling, R. J. I. Pollock *J. C. S. Chem. Commun.* **1972**, 467-468.
- [41] F. Glockling, R. J. I. Pollock *J. C. S. Dalton Trans.* **1974**, 2259-2261.
- [42] M. P. Brown, R. J. Puddephatt, M. Rashidi, K. R. Seddon *J. C. S. Dalton Trans.* **1977**, 951-955.

- [43] M. P. Brown, R. J. Puddephatt, M. Rashidi, L. J. Manojlovic-Muir, K. W. Muir, T. Solomun, K. R. Seddon *Inorg. Chim. Acta* **1977**, *23*, L33-L34.
- [44] T. Murahashi, H. Kurosawa *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *231*, 207-228.
- [45] G. Besenyeyi, L. Parkanyi, E. Gacs-Baitz, B. R. James *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *327*, 179-187.
- [46] T. E. Krafft, C. I. Hejna, J. S. Smith *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2682-2688.
- [47] O. L. Alves, M. C. Vitorge, C. Sourisseau *New J. Chem.* **1983**, *7*, 231-238.
- [48] M. L. Kullberg, F. R. Lemke, D. R. Powell, C. P. Kubiak *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 3589-3593.
- [49] C. T. Hunt, A. L. Balch *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1641-1644.
- [50] M. A. Khan, A. J. McAlees *Inorg. Chim. Acta* **1985**, *104*, 109-114.
- [51] I. Gauthron, Y. Mugnier, K. Hierso, P. D. Harvey *New J. Chem.* **1998**, *22*, 237-246.
- [52] I. Gauthron, J. Gagnon, T. Zhang, D. Rivard, D. Lucas, Y. Mugnier, P. D. Harvey *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1112-1115.
- [53] D. Meilleur, D. Rivard, P. D. Harvey, I. Gauthron, D. Lucas, Y. Mugnier *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2909-2914.
- [54] P. Pyykkö, N. Runeberg, F. Mendizabal *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1451-1457.
- [55] P. D. Harvey, H. B. Gray *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2145-2147.
- [56] Y. C. Park, Y. J. Cho, G. C. Kim *Taehan Hwahakhoe Chi* **1990**, *34*, 310-312.
- [57] P. D. Harvey, R. F. Dallinger, W. H. Woodruff, H. B. Gray *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3057-3059.
- [58] T. Tsubomura, K. Sakai *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *171*, 107-113.
- [59] A. L. Balch, C. T. Hunt, C.-L. Lee, M. M. Olmstead, J. P. Farr *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3764-3772.
- [60] C. T. Hunt, A. L. Balch *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 2267-2270.
- [61] C. P. Kubiak, R. Eisenberg *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6129-6131.
- [62] C. P. Kubiak, R. Eisenberg *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2726-2732.
- [63] R. J. Puddephatt, K. A. Azam, R. H. Hill, M. P. Brown, C. D. Nelson, R. P. Moulding, K. R. Seddon, M. C. Grossel *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5642-5646.
- [64] R. A. Stockland Jr., G. K. Anderson, N. P. Rath *Organometallics* **1997**, *16*, 5096-5101.

- [65] A. Mentès, R. D. W. Kemmitt, J. Fawcett, D. R. Russell *Polyhedron* **1999**, *18*, 1141-1145.
- [66] M. Janka, G. K. Anderson, N. P. Rath *Organometallics* **2000**, *19*, 5071-5076.
- [67] M. M. Olmstead, J. P. Farr, A. L. Balch *Inorg. Chim. Acta* **1981**, *52*, 47-54.
- [68] B. Kellenberger, S. J. Young, J. K. Stille *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6105-6107.
- [69] S. J. Young, B. Kellenberger, J. H. Reibenspies, S. E. Himmel, M. Manning, O. P. Anderson, J. K. Stille *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 5744-5753.
- [70] M. M. Olmstead, H. Hope, L. S. Benner, A. L. Balch *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5502-5503.
- [71] P. Brant, L. S. Benner, A. L. Balch *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 3422-3427.
- [72] C.-L. Lee, C. T. Hunt, A. L. Balch *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 2498-2504.
- [73] M. M. Olmstead, C.-L. Lee, A. L. Balch *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 2712-2716.
- [74] M. L. Kullberg, C. P. Kubiak *Organometallics* **1984**, *3*, 632-634.
- [75] C.-L. Lee, B. R. James, D. A. Nelson, R. T. Hallen *Organometallics* **1984**, *3*, 1360-1364.
- [76] M. L. Kullberg, C. P. Kubiak *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 26-30.
- [77] M. P. Brown, J. R. Fisher, R. J. Puddephatt, K. R. Seddon *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2808-2813.
- [78] L. S. Benner, M. M. Olmstead, H. Hope, A. L. Balch *J. Organomet. Chem.* **1978**, *153*, C31-C35.
- [79] A. L. Balch, L. S. Benner, M. M. Olmstead *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2996-3003.
- [80] G. Besenyei, C.-L. Lee, J. Gulinski, S. J. Rettig, B. R. James, D. A. Nelson, M. A. Lilga *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3622-3628.
- [81] T. Y. H. Wong, A. F. Barnabas, D. Sallin, B. R. James *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2278-2286.
- [82] F. Neve, M. Ghedini, A. Tiripicchio, F. Ugozzoli *Organometallics* **1992**, *11*, 795-801.
- [83] J. A. Davies, S. Dutremez, A. A. Pinkerton, M. Vilmer *Organometallics* **1991**, *10*, 2956-2958.
- [84] F. S. Hassan, D. P. Markham, P. G. Pringle, B. L. Shaw *J. C. S. Dalton Trans.* **1985**, 279-283.
- [85] H. K. Yip, T. F. Lai, C.-M. Che *J. C. S. Dalton Trans.* **1991**, 1639-1641.
- [86] C. Xu, G. K. Anderson *Organometallics* **1994**, *13*, 3981-3984.

- [87] C. Xu, G. K. Anderson *Organometallics* **1996**, *15*, 1760-1764.
- [88] R. A. Stockland Jr., G. K. Anderson, N. P. Rath *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *259*, 173-178.
- [89] R. A. Stockland Jr., G. K. Anderson, N. P. Rath *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *300-302*, 395-405.
- [90] R. A. Stockland Jr., M. Janka, G. R. Hoel, N. P. Rath, G. K. Anderson *Organometallics* **2001**, *20*, 5212-5219.
- [91] J. R. Fisher, A. J. Mills, S. Sumner, M. P. Brown, M. A. Thomson, R. J. Puddephatt, A. A. Frew, L. Manojlovic-Muir, K. W. Muir *Organometallics* **1982**, *1*, 1421-1429.
- [92] D. M. Hoffman, R. Hoffmann *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 3543-3555.
- [93] K. Groison, P. D. Harvey **2002**, *résultats non publiés*.
- [94] P. D. Harvey, Z. Murtaza *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4721-4729.
- [95] F. A. Cotton, G. Wilkinson, P. L. Gauss (Eds.), *Basic Inorganic Chemistry* **1995**, Wiley, New York, p. 61.
- [96] E. Samuel, D. Guéry, J. Vedel *J. Organomet. Chem.* **1984**, *263*, C43-C45.
- [97] E. W. Stern, P. K. Maples *J. Catal.* **1972**, *27*, 120-133.
- [98] S. M. Reid, J. T. Mague, M. J. Fink *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4081-4082.
- [99] E. Lamy, L. Nadjo, J. M. Savéant *J. Electroanal. Chem.* **1977**, *78*, 403-407.
- [100] T. Zhang, M. Drouin, P. D. Harvey *J. C. S. Chem. Commun.* **1996**, 877-878.
- [101] C. B. Pamplin, S. J. Rettig, B. O. Patrick, B. R. James *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4117-4126.
- [102] R. D. Adams, F. A. Cotton *Catalysis by Di- and Polynuclear Metal Cluster Complexes* **1998**, Wiley-VCH Inc., Chap. 1 p. 4.
- [103] M. G. Richmond *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *228*, 19-41.
- [104] M. G. Richmond *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *241*, 273-294.
- [105] R. J. Puddephatt, L. Manojlovic-Muir, K. W. Muir *Polyhedron* **1990**, *9*, 2767-2802.
- [106] P. D. Harvey, K. Hierso, P. Braunstein, X. Morise *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *250*, 337-343.
- [107] A. D. Burrows, D. M. P. Mingos *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *154*, 19-69.
- [108] I. Bachert, P. Braunstein, M. K. McCart, F. Fabrizi de Biani, F. Laschi, P. Zanello, G. Kickelbick, U. Schubert *J. Organomet. Chem.* **1999**, *573*, 47-59.
- [109] I. Bachert, I. Bartussek, P. Braunstein, E. Guillon, J. Rosé, G. Kickelbick *J. Organomet. Chem.* **1999**, *580*, 257-264.



- [110] I. Bachert, I. Bartussek, P. Braunstein, E. Guillon, J. Rosé, G. Kickelbick *J. Organomet. Chem.* **1999**, *588*, 144-151.
- [111] K. Matsumoto, K. Takahashi, S. Hada, Y. Nakao *Polyhedron* **1999**, *18*, 1811-1814.
- [112] E. G. Mednikov, N. K. Eremenko, S. P. Gubin, Y. L. Slovokhotov, Y. T. Struchkov *J. Organomet. Chem.* **1982**, *239*, 401-416.
- [113] I. Moiseev *J. Organomet. Chem.* **1995**, *488*, 183-190.
- [114] Q.-F. Zhang, S. S. Sundara Raj, M.-C. Hong, R. Cao, H.-K. Fun, X.-Q. Xin *Inorganic Chemistry Communications* **1999**, *2*, 272-274.
- [115] S. G. Bott, O. Ezomo, D. M. P. Mingos *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1048-1049.
- [116] K. Matsumoto, C. Nishitani, M. Tadokoro, S. Okeya *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 3335-3336.
- [117] D. Holah, A. N. Hugues, E. Krysa, V. R. Magnuson *Organometallics* **1993**, *12*, 4721-4722.
- [118] D. Holah, A. N. Hugues, E. Krysa, R. T. Markewich, M. D. Havighurst, V. R. Magnuson *Polyhedron* **1997**, *16*, 2789-2796.
- [119] N. T. Tran, M. Kawano, L. F. Dahl *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 2731-2748.
- [120] N. T. Tran, D. R. Powell, L. F. Dahl *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 4121-4125.
- [121] I. Gauthron, Y. Mugnier, K. Hierso, P. D. Harvey *Can. J. Chem.* **1997**, *75*, 1182-1187.
- [122] D. Brevet, D. Lucas, H. Cattey, F. Lemaitre, Y. Mugnier, P. D. Harvey *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4340-4341.
- [123] F. Lemaitre, D. Lucas, Y. Mugnier, P. D. Harvey *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 7537-7540.
- [124] F. Lemaitre, D. Brevet, D. Lucas, A. Vallat, Y. Mugnier, P. D. Harvey *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2368-2373.
- [125] F. Lemaitre, D. Lucas, K. Groison, P. Richard, Y. Mugnier, P. D. Harvey *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5511-5522.
- [126] V. V. Grushin *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2011-2033.
- [127] M. C. Jennings, N. C. Payne, R. J. Puddephatt *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3776-3781.
- [128] R. U. Kirss, R. Eisenberg *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3372-3378.
- [129] B. T. Sterenberg, R. Ramachandran, R. J. Puddephatt *J. Cluster Sci.* **2001**, *12*, 49-59.
- [130] J. Tsuji *Palladium Reagents and catalysts* **1995**, Wiley, New York.

- [131] R. F. Heck *Org. React. (N.Y.)* **1982**, *27*, 345-390.
- [132] P. M. Henry *Adv. Organomet. Chem.* **1975**, *13*, 363-452.
- [133] B. R. James *Homogeneous Hydrogenation* **1973**, Wiley, New York.
- [134] G. W. Parshall *Homogeneous Catalysis* **1980**, J. Wiley & Sons, New York, p. 72.
- [135] C. Masters *Homogeneous Transition-Metal Catalysis : a gentle art* **1981**, Chapman and Hall, London, p. 132.
- [136] B. R. James in : G. Wilkinson, F. G. Stone, E. W. Abel (Eds.), *Comprehensive Organometallic Chemistry* **1982**, Pergamon, Oxford, vol. 8, Chap. 51.
- [137] P. A. Chaloner, M. A. Esteruelas, F. Joo, L. A. Oro *Homogeneous Hydrogenation* **1994**, Kluwer Academic, Dordrecht, Netherlands.
- [138] C. N. Satterfield *Heterogeneous Catalysis in Practice* **1980**, McGraw-Hill, New York, p. 247.
- [139] N. L. Holy, S. R. Shelton *Tetrahedron* **1981**, *37*, 25-26.
- [140] N. Suzuki, T. Tsukanaka, T. Nomoto, Y. Ayaguchi, Y. Izawa *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 515-516.
- [141] I. Jaffe, M. Segal, A. Efraty *J. Organomet. Chem.* **1985**, *294*, C17-C20.
- [142] J. M. Kerr, C. J. Suckling, P. Bamfield *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 5545-5548.
- [143] J. M. Tour, S. L. Pendalwar *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 4719-4722.
- [144] J. M. Tour, J. P. Cooper, S. L. Pendalwar *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 3452-3453.
- [145] R. Vilar, S. E. Lawrence, D. M. P. Mingos, D. J. Williams *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1997**, 285-286.
- [146] M. Gruttadauria, R. Noto, G. Deganello, L. F. Liotta *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2857-2858.
- [147] M. Gruttadauria, L. F. Liotta, R. Noto, G. Deganello *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 2015-2017.
- [148] M. Sodeoka, M. Shibasaki *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 1147-1149.
- [149] C. Bianchini, A. Meli, M. Peruzzini, F. Vizza, F. Zanobini, P. Frediani *Organometallics* **1989**, *8*, 2080-2082.
- [150] M. A. Esteruelas, L. A. Oro, N. Ruiz *Organometallics* **1994**, *13*, 1507-1509.
- [151] D. A. Reitsma, F. R. Keene *Organometallics* **1994**, *13*, 1351-1354.

- [152] W. Chen, M. A. Esteruelas, J. Herrero, F. J. Lahoz, M. Martin, E. Onate, L. A. Oro *Organometallics* **1997**, *16*, 6010-6013.
- [153] R. Atencio, C. Bohanna, M. A. Esteruelas, F. J. Lahoz, L. A. Oro *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 2171-2181.
- [154] P. Frediani, C. Giannelli, A. Salvini, S. Ianelli *J. Organomet. Chem.* **2003**, *667*, 197-208.
- [155] R. H. Crabtree *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 647-648.
- [156] R. R. Shrock, J. A. Osborn *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2143-2147.
- [157] U. Möhring, M. Schäfer, F. Kukla, M. Schlaf, H. Werner *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1995**, *99*, 55-63.
- [158] J. Lin, C. U. Pittman Jr. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *512*, 69-78.
- [159] A. S. Berenblyum, A. P. Aseeva, L. I. Lakham, V. V. Petrovskii, I. I. Moiseev *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1980**, *6*, 1227-1231 (*en Russe*).
- [160] B. M. Trost, R. Braslau *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 4657-4660.
- [161] R. van Asselt, C. J. Elsevier *J. Mol. Catal.* **1991**, *65*, L13-L19.
- [162] K. Tani, N. Ono, S. Okamoto, F. Sato *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 386-387.
- [163] P. Pelagatti, A. Venturini, A. Leporati, M. Carcelli, M. Costa, A. Bacchi, G. Pelizzi, C. Pelizzi *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 2715-2721.
- [164] M. W. van Laren, C. J. Elsevier *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 3715-3717.
- [165] P. Pelagatti, A. Bacchi, M. Carcelli, M. Costa, A. Fochi, P. Ghidini, A. Leporati, M. Masi, C. Pelizzi, G. Pelizzi *J. Organomet. Chem.* **1999**, *583*, 94-105.
- [166] C. Borriello, M. L. Ferrara, I. Orabona, A. Panunzi, F. Ruffo *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 2545-2550.
- [167] M. W. van Laren, M. A. Duin, C. Klerk, M. Naglia, D. Rogolino, P. Pelagatti, A. Bacchi, C. Pelizzi, C. J. Elsevier *Organometallics* **2002**, *21*, 1546-1553.
- [168] A. S. Berenblyum, A. G. Knizhnik, S. L. Mund, I. I. Moiseev *J. Organomet. Chem.* **1982**, *234*, 219-235.
- [169] J. A. Cabeza, J. M. Fernandez-Colinas, A. Llamazares, V. Riera *Organometallics* **1993**, *12*, 4141-4144.
- [170] S. Alvarez, P. Briard, J. A. Cabeza, I. del Rio, J. M. Fernandez-Colinas, F. Mulla, L. Ouahab, V. Riera *Organometallics* **1994**, *13*, 4360-4366.

- [171] J. A. Cabeza, I. del Rio, J. M. Fernandez-Colinas, A. Llamazares, V. Riera *J. Organomet. Chem.* **1995**, *494*, 169-177.
- [172] M. Castiglioni, S. Deabate, R. Giordano, P. J. King, S. A. R. Knox, E. Sappa *J. Organomet. Chem.* **1998**, *571*, 251-260.
- [173] I. Moiseev, G. A. Tsirkov, A. E. Gekhman, M. N. Vargaftik *Mendeleev Commun.* **1997**, 1-3.
- [174] I. Moiseev, M. N. Vargaftik *New J. Chem.* **1998**, 1217-1227.
- [175] R. D. Adams, Z. Li, P. Swepston, W. Wu, J. Yamamoto *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10657-10658.
- [176] R. D. Adams, T. S. Barnard, Z. Li, W. Wu, J. H. Yamamoto *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9103-9113.
- [177] C. R. Bowers, D. P. Weitekamp *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *57*, 2645-2648.
- [178] C. R. Bowers, D. P. Weitekamp *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5541-5542.
- [179] D. Blazina, S. B. Duckett, P. J. Dyson, J. A. B. Lohman *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 1045-1061.
- [180] S. B. Duckett, D. Blazina *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2901-2912.
- [181] R. A. Sanchez-Delgado, M. Rosales *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *196*, 249-280.
- [182] D. P. Keeton, S. K. Malik, A. Poë *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 233-239.
- [183] G. Lavigne, N. Lugan, J. J. Bonnet *Organometallics* **1982**, *1*, 1040-1050.
- [184] T. Hayashi, Z. H. Gu, T. Sakakura, M. Tanaka *J. Organomet. Chem.* **1988**, *352*, 373-378.
- [185] F. Ragaini, A. Ghitti, S. Cenini *Organometallics* **1999**, *18*, 4925-4933.
- [186] M. A. Esteruelas, A. M. Lopez, L. A. Oro, A. Pérez, M. Schluz, H. Werner *Organometallics* **1993**, *12*, 1823-1830.
- [187] G. Süß-Fink, G. Herrmann *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 735-737.
- [188] D. Meilleur, P. D. Harvey *Can. J. Chem.* **2001**, *79*, 552-559.
- [189] J. Dubrawski, J. C. Krieger-Simonsen, R. D. Feltham *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2089-2091.
- [190] R. D. Feltham, G. Elbaze, R. Ortega, C. Eck, J. Dubrawski *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1503-1510.

- [191] E. G. Mednikov, N. K. Eremenko, Y. L. Slovokhotov, Y. T. Struchkov, S. P. Gubin *Koord. Khim.* **1987**, *13*, 979-985 (*en Russe*).
- [192] M. N. Vargaftik, T. A. Stromnova, T. S. Khodashova, M. A. Porai-Koshits *Koord. Khim.* **1981**, *7*, 132-140 (*en Russe*).
- [193] A. D. Burrows, J. C. Machell, D. M. P. Mingos *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 1991-1995.
- [194] A. D. Burrows, D. M. P. Mingos, S. Menzer, R. Vilar, D. J. Williams *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 2107-2108.
- [195] S. V. Tarlton, N. Choi, M. McPartlin, D. M. P. Mingos, R. Vilar *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 653-654.
- [196] P. Braunstein, M. A. Luke, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio Camellini *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 768-770.
- [197] M. Maekawa, M. Munakata, T. Kuroda-Sowa, T. Goto *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *239*, 159-163.
- [198] M. Maekawa, M. Munakata, T. Kuroda-Sowa, Y. Suenaga *Polyhedron* **1998**, *17*, 3657-3663.
- [199] M. Maekawa, M. Munakata, T. Kuroda-Sowa, Y. Suenaga *Anal. Sci.* **1998**, *14*, 451.
- [200] I. Bachert, P. Braunstein, E. Guillon, C. Massera, J. Rosé, A. DeCian, J. Fischer *J. Cluster Sci.* **1999**, *10*, 445-458.
- [201] S. H. Strauss *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 927-942.
- [202] A. Fusi, R. Ugo, R. Psaro, P. Braunstein, J. Dehand *J. Mol. Catal.* **1982**, *16*, 217-230.
- [203] P. D. Harvey, K. T. Aye, K. Hierso, E. Isabel, I. Lognot, Y. Mugnier, F. D. Rochon *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5981-5982.
- [204] H. C. Foley, R. H. Morris, T. S. Targos, G. L. Geoffroy *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7337-7339.
- [205] R. H. Hill, P. DeMayo, R. J. Puddephatt *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3642-3646.
- [206] M. Maekawa, M. Munakata, T. Kuroda-Sowa, Y. Suenaga *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *281*, 116-119.
- [207] A. L. Balch, C.-L. Lee, C. H. Lindsay, M. M. Olmstead *J. Organomet. Chem.* **1979**, *177*, C22-C26.

- [208] N. M. Boag, M. Green, F. G. A. Stone *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 1281-1282.
- [209] S. J. Higgins, B. L. Shaw *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1629-1630.
- [210] X. L. R. Fontaine, S. J. Higgins, B. L. Shaw, M. Thornton-Pett, W. Yichang *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 1501-1507.
- [211] J. A. Davies, A. A. Pinkerton, R. Syed, M. Vilmer *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 47-49.
- [212] X. L. R. Fontaine, S. J. Higgins, B. L. Shaw *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 1179-1184.
- [213] S. J. Higgins, B. L. Shaw *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 457-460.
- [214] J. A. Davies, K. Kirschbaum, C. Kluwe *Organometallics* **1994**, *13*, 3664-3670.
- [215] C. Kluwe, J. A. Davies *Organometallics* **1995**, *14*, 4257-4262.
- [216] S. R. Klopfenstein, C. Kluwe, K. Kirschbaum, J. A. Davies *Can. J. Chem.* **1996**, *74*, 2331-2339.
- [217] C. Kluwe, J. Müller, J. A. Davies *J. Organomet. Chem.* **1996**, *526*, 385-387.
- [218] R. J. Puddephatt, M. A. Thomson *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 725-730.
- [219] R. A. Stockland Jr., G. K. Anderson, N. P. Rath *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7945-7946.
- [220] M. P. Brown, R. J. Puddephatt, M. Rashidi, K. R. Seddon *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 516-522.
- [221] F. A. Cotton, G. Wilkinson, P. L. Gaus *Basic Inorganic Chemistry 3rd Ed* **1987**, Wiley, Toronto, p. 208.
- [222] R. Uson, J. Fornies, P. Espinet, F. Martinez, C. Fortunato, B. Menjon *J. Organomet. Chem.* **1983**, *256*, 365-373.
- [223] C. C. H. Chin, J. S. L. Yeo, Z. H. Loh, J. J. Vittal, W. Henderson, T. S. A. Hor *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 3777-3784.
- [224] J. M. Kerr, C. J. Suckling, P. Bamfield *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1990**, *4*, 887-895.
- [225] C.-S. Chin, M. S. Sennett, P. J. Wier, L. Vaska *Inorg. Chim. Acta* **1978**, *31*, L443-L444.
- [226] M. C. Grossel, M. P. Brown, C. D. Nelson, A. Yavari, E. Kallas, R. P. Moulding, K. R. Seddon *J. Organomet. Chem.* **1982**, *232*, C13-C16.
- [227] L. Manojlovic-Muir, K. W. Muir *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 1155-1156.

- [228] L. J. Manojlovic-Muir, K. W. Muir, M. C. Grossel, M. P. Brown, C. D. Nelson, A. Yavari, E. Kallas, R. P. Moulding, K. R. Seddon *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 1955-1963.
- [229] L. Manojlovic-Muir, K. W. Muir *J. Organomet. Chem.* **1981**, 219, 129-137.
- [230] S. I. Al-Resayes, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon *J. Organomet. Chem.* **1984**, 267, C13-C15.
- [231] K. A. Azam, M. P. Brown, R. H. Hill, R. J. Puddephatt, A. Yavari *Organometallics* **1984**, 3, 697-702.
- [232] M. P. Brown, J. R. Fisher, L. Manojlovic-Muir, K. W. Muir, R. J. Puddephatt, M. A. Thomson, K. R. Seddon *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 931-933.
- [233] L. Manojlovic-Muir, I. R. Jobe, S. S. M. Ling, A. J. McLennan, R. J. Puddephatt *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1725-1726.
- [234] R. J. Blau, J. H. Espenson, S. Kim, R. A. Jacobson *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 757-763.
- [235] M. P. Brown, J. R. Fisher, R. H. Hill, R. J. Puddephatt, K. R. Seddon *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 3516-3521.
- [236] P. S. Pregosin *Coord. Chem. Rev.* **1982**, 44, 247-291.
- [237] M. P. Brown, J. R. Fisher, S. J. Franklin, R. J. Puddephatt, K. R. Seddon *J. Organomet. Chem.* **1978**, 161, C46-C48.
- [238] M. C. Grossel, J. R. Batson, R. P. Moulding, K. R. Seddon *J. Organomet. Chem.* **1986**, 304, 391-423.
- [239] J. V. Z. Krevor, U. Simonis, J. A. Richter II *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 2409-2414.
- [240] J. V. Z. Krevor, U. Simonis, A. Karson, C. Castro, M. Aliakbar *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 312-317.
- [241] J. V. Z. Krevor, L. Yee *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 4305-4310.
- [242] P. Braunstein, J.-M. Jud, Y. Dusausoy, J. Fischer *Organometallics* **1983**, 2, 180-183.
- [243] P. Braunstein, J.-M. Jud, J. Fischer *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 5-6.
- [244] P. G. Pringle, B. L. Shaw *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 81-82.
- [245] P. G. Pringle, B. L. Shaw *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 889-896.
- [246] J. Fornies, F. Martinez, R. Navarro, A. Redondo, M. Tomas, A. J. Welch *J. Organomet. Chem.* **1986**, 316, 351-366.

- [247] S. I. Al-Resayes, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 23, 1710-1711.
- [248] J. Fornies, C. Fortunato, R. Navarro, F. Martinez, A. J. Welch *J. Organomet. Chem.* **1990**, 394, 643-658.
- [249] E. Colacio, R. Cuesta, M. Ghazi, M. A. Huertas, J. M. Moreno, A. Navarrete *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 1652-1656.
- [250] P. Braunstein, C. de Méric de Bellefon, M. Ries *J. Organomet. Chem.* **1984**, 262, C14-C18.
- [251] P. Braunstein, C. de Méric de Bellefon, M. Ries *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 1338-1346.
- [252] P. Braunstein, C. de Méric de Bellefon, Y. Dusausoy, D. Bayeul *J. Cluster Sci.* **1995**, 6, 175-185.
- [253] P. Braunstein, C. de Méric de Bellefon, M. Ries, J. Fischer *Organometallics* **1988**, 7, 332-343.
- [254] M. C. Grossel, R. P. Moulding, K. R. Seddon *J. Organomet. Chem.* **1983**, 253, C50-C54.
- [255] P. Braunstein, J. Kervennal, J.-L. Richert *Angew. Chem.* **1985**, 97, 762-763 (*en Allemand*).
- [256] P. Braunstein, B. Oswald *J. Organomet. Chem.* **1987**, 328, 229-237.
- [257] P. Braunstein, M. Ries, C. de Méric de Bellefon, Y. Dusausoy, J.-P. Mangeot *J. Organomet. Chem.* **1988**, 355, 533-550.
- [258] G. Nemra, P. Lemoine, P. Braunstein, C. de Méric de Bellefon, M. Ries *J. Organomet. Chem.* **1986**, 304, 245-255.
- [259] L. J. Manojlovic-Muir, K. W. Muir, T. Solomun *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1979**, B35, 1237-1239.
- [260] P. Sevillano, A. Habtemariam, A. Castineiras, M. E. Garcia, P. J. Sadler *Polyhedron* **1999**, 18, 383-389.
- [261] C. Sourisseau, J. Hervieu, M.-C. Vitorge *Spectrochim. Acta, Part A* **1980**, 36A, 153-159.
- [262] D. J. Doonan, A. L. Balch, S. Z. Goldberg, R. Eisenberg, J. S. Miller *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 1961-1962.
- [263] S. Z. Goldberg, R. Eisenberg *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 535-541.
- [264] E. Garciafigueroa, C. Sourisseau *New J. Chem.* **1978**, 2, 593-601.



- [265] G. Herzberg *Molecular Spectra and Molecular Structure* **1945**, Van Nostrand, New York, Vol. II p. 180.
- [266] D. Perreault, M. Drouin, A. Michel, P. D. Harvey *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2740-2746.
- [267] Y. Yamamoto, H. Yamazaki *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1985**, *58*, 1843-1844.
- [268] Y. Yamamoto, K. Takahashi, H. Yamazaki *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1987**, *60*, 2665-2666.
- [269] S. Sicard, P. D. Harvey **2003**, *résultats non publiés*.
- [270] M. M. Olmstead, L. S. Benner, H. Hope, A. L. Balch *Inorg. Chim. Acta* **1979**, *32*, 193-198.
- [271] A. L. Balch, J. R. Boehm, H. Hope, M. M. Olmstead *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 7431-7432.
- [272] R. J. H. Clark, C. Sourisseau *New J. Chem.* **1980**, *4*, 287-297.
- [273] D. Perreault, M. Drouin, A. Michel, P. D. Harvey *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1903-1912.
- [274] P. D. Harvey, K. D. Truong, K. T. Aye, M. Drouin, A. D. Bandrauk *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2347-2354.
- [275] CAD4-PC : Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands, **1994**.
- [276] E. J. Gabe, Y. LePage, J. P. Charland, F. L. Lee, P. S. White *J. Appl. Crystallogr.* **1989**, *22*, 384-387.
- [277] SHELXL-97 : *Program for the Refinement of Crystal Structures* **1997**, University of Göttingen, Germany.
- [278] A. C. Larson *Crystallographic Computing* **1970**, Munksgaard, Copenhagen, p. 291.
- [279] SHELXTL Release 5.10 : *The Complete Software Package for Single Crystal Structure Determination* **1997**, Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.
- [280] SAINT 6.02 1997-1999 **1999**, Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.
- [281] SADABS : G. Sheldrick **1999**, Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.
- [282] L. J. Farrugia *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, *30*, 565.
- [283] L. J. Farrugia *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 837.
- [284] R. Hoffmann, W. N. Lipscomb *J. Chem. Phys.* **1962**, *36*, 2179-2189.
- [285] R. Hoffmann, W. N. Lipscomb *J. Chem. Phys.* **1962**, *36*, 2872.
- [286] R. Hoffmann *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 1397-1412.

- [287] J. H. Ammeter, H. B. Burgi, J. C. Thibeault, R. Hoffmann *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3686-3692.
- [288] R. H. Summerville, R. Hoffmann *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 7240-7254.
- [289] K. Tatsumi, R. Hoffmann, A. Yamamoto, J. K. Stille *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, *54*, 1857-1867.
- [290] C. Mealli *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2245-2253.
- [291] R. G. Schultz *J. Organomet. Chem.* **1966**, *6*, 435-436.
- [292] R. E. Rülke, J. M. Ernsting, A. L. Spek, C. J. Elsevier, P. W. N. M. van Leeuwen, K. Vrieze *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5769-5778.
- [293] F. A. Ladipo, G. K. Anderson *Organometallics* **1994**, *13*, 303-306.