



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

Présentée et soutenue par :

Rémy Brousses

le vendredi 13 décembre 2013

Titre :

Etudes structurales de carbènes de Fischer et de complexes carbéniques
N-hétérocycliques par diffraction des rayons X à haute résolution

École doctorale et discipline ou spécialité :

ED SDM : Chimie organométallique de coordination - CO 043

Unité de recherche :

Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS

Directeur(s) de Thèse :

Dr Noël Lugan

Jury :

Rapporteur : Pr Enrique Espinosa, Université de Lorraine, Nancy

Rapporteur : Dr Samuel Dagorne, Université de Strasbourg, Strasbourg

Présidente : Pr Marie-Joëlle Menu, Université Paul Sabatier, Toulouse

Directeur de thèse : Dr Noël Lugan, Laboratoire de Chimie de Coordination, Toulouse

Remerciements

En premier lieu, je tiens à remercier le professeur E. Espinosa, le docteur S. Dagorne et le professeur M. J. Menu d'avoir accepté de juger ce travail et de faire partie du jury lors de ma soutenance.

Ces travaux ont été effectués au Laboratoire de Chimie de Coordination, dont je tiens à remercier les directeurs et sous directeurs qui se sont succédés durant ces trois ans et deux mois, Dr D. Neibecker, Dr. A. Bousseksou et N. Lugan.

Je remercie l'équipe A qui m'a accueilli, dirigé par le Dr. Guy Lavigne et qui par la suite est devenue l'équipe de Dr. Noël Lugan. Je remercie Noël pour m'avoir accepté pour cette thèse et de sa volonté pour m'avoir enseigné l'analyse de monocristaux par diffraction des rayons X.

Je tiens aussi à remercier Vincent César et Stéphanie Bastin pour tous les conseils et discussions qui m'ont permis d'avancer au cours de ces travaux et de leur immense patience.

Je tiens à remercier Cécile Barthes pour ses encouragements sa franchise et pour toutes nos discussions maison et jardin.

Je tiens à remercier les autres doctorants : Ludovik Noël-Duchesneau pour son ardeur au travail. Yin Zhang pour sa gentillesse, sa générosité, son humour et pour tous les bons moments passer en sa compagnie, merci infiniment. Mirko Ruamps, nouveau venu, mais le peu de temps passé en sa compagnie a toujours été très agréable.

Je remercie aussi tous les autres membres de l'équipe présent et ancien Dmitry Valyaev, Nadia Vujkovic, Golo Storch, Valentina Malardo, Jun Ohata, Mylène Monfraix, Kamil Utegenov...

Je remercie également les membres de l'équipe G, Rinaldo Poli, Eric Manoury, Eric Deydier, Anies Labande, Jean-Claude Daran, Florence Gayet, Agustin Dominique, Catherine Audin, Sandrine Vincendeau pour leurs précieux conseils.

Je tiens aussi à remercier Catherine Hemmert, Heinz Gornitzka pour leur aide et leur gentillesse malgré les circonstances. Je remercie aussi Luca Boselli, alias Capitaine Luca, le meilleur italien que je connaisse ainsi que Valentina pour sa gentillesse.

Merci aussi aux meilleurs du labo à savoir Mr K et Mr B pour leur amitié, leurs encouragements et leur soutien indéfectible quelques soit les circonstances, même lorsque que je ne possédé une jambe en bois

Merci aussi à tous les doctorants et postdoctorant du LCC que j'ai pu côtoyer durant ces trois ans, Jérémy, Kevin, Marion, Marlène, Pauline, Aurélie, Muh-Mei, Si, Aurélien, Rémi (eq D), Hanna, Hélène, Gaëtan, Katie, Audrey, Yohan, Arnaud, Will, Pascal et tous ceux que j'oublie...

Je remercie aussi tous le personnel des services du LCC, en particulier le service RX : Laure Vendier, Carine Duhayon et Sonia Mallet-Ladiera pour leur confiance et leur soutien. Merci au service d'électrochimie : Alix Sournia-Saquet, Alain Moreau. Au service RMN : Yannick Coppel, Christian Bijani, Francis Lacassin et David Paryl. Merci au service MM, RPE et IR : Jean-françois, Lionel Rechinat. Merci au service de micro-analyse du LCC et au service de spectroscopie de masse de l'UPS. Merci également à Martine Morin pour sa gentillesse, son écoute et sa patience. Merci à tous le personnel administratif du LCC.

Enfin, je tiens à remercier mes parents et toute ma famille pour leur soutien dans les moments les plus difficiles.

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre 1 : Sur l'incidence d'interactions intramoléculaires non-covalentes H...C sur la conformation dans des complexes carbéniques du manganèse	5
I. Introduction	6
On the incidence of non-covalent intramolecular interligand interactions on the conformation of carbene complexes: a case study	13
Chapitre 2 : Sur l'incidence d'interactions intramoléculaires non-covalentes H...C et C...C sur la conformation et les propriétés spectroscopiques de complexes d'arylcarbènes de manganèse(I)	43
I. Introduction	44
Do $\nu(\text{CO})$ stretching frequencies in metal carbonyl complexes univocally correlate with the intrinsic electron-donicity of ancillary ligands?	48
Chapitre 3 : Mise en évidence d'interactions intramoléculaires non-covalentes C...C au sein de complexes de carbènes N-hétérocycliques de manganèse(I) et du fer(II)	81
I. Introduction	82
II. Les carbènes N-hétérocycliques (NHCs)	87
1. Historique	87
2. Propriétés électroniques et stériques des NHCs	87
3. Les complexes de NHCs dérivés du [méthyl]cymantène, $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{MnNHC}$	89
III. Synthèse des précurseurs de NHCs	90
1. Sels d'imidazoliums à substituants alkyles	90
2. Sels d'imidazol(in)ium arylés	91
3. Le chlorure du 4-hydroxy-1,3-dimésitylimidazolium	92

IV. Synthèse et caractérisation spectroscopique des complexes $\text{Cp}^{(\prime)}(\text{CO})_2\text{MnNHC}$ ($3_{\text{aa-d}}$ et $3_{\text{bb-c}}$)	93
1. Synthèse	93
2. Caractérisation spectroscopique	97
V. Synthèse et caractérisation spectroscopique des complexes $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnSIMes}(=\text{O})$ 3_{c} et $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnSIMes}(=\text{O})_2$ 3_{d}	100
1. Synthèse du complexe $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnSIMes}(=\text{O})$ 3_{c}	100
2. Synthèse du complexe $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnSIMes}(=\text{O})_2$ 3_{d}	101
3. Caractérisation spectroscopique des complexes 3_{c} et 3_{d}	102
VI. Etude structurale des complexes $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnNHC}$ (NHC = IMe, IMeMes, IMes ou SIMes), ($3_{\text{aa-d}}$) et $\text{Cp}^{(\prime)}(\text{CO})_2\text{MnNHC}$ (NHC = IMeMes ou IMes) ($3_{\text{bb-c}}$)	104
1. Conformation du complexe 3_{aa}	109
2. Conformation des complexes $3_{\text{ab-d}}$ et $3_{\text{bb-c}}$	111
3. Etude conformationnelle théorique des complexes 3_{ab} et 3_{a}	111
VII. Etude structurale des complexes $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnSIMes}(=\text{O})$, 3_{c} et $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnSIMes}(=\text{O})_2$, 3_{d}	113
VIII. Etude de densité de charge du complexe $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnIMeMes}$, 3_{ab}	118
1. Conditions de mesure et stratégie d'affinement	118
2. Etude topologique	122
IX. Extension aux complexes $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}^+(\textit{malo}\text{-NHC})$ et $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}^+(\textit{imid}\text{-NHC})$	129
1. Synthèse de complexes $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}^+\text{NHC}$ 4_{tBu} , 4_{Me} et 5	129
2. Etude structurale des complexes $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}^+\text{NHC}$ 4_{tBu} , 4_{Me} , 5 et 6_{Me}	130
3. Conformation des complexes	136
4. Etude de densité de charge du complexe 4_{Me}	137
X. Conclusion	144

Chapitre 4 : Synthèse et étude structurale de complexes carbonyle du manganèse(II)

à ligands N-hétérocycliques à structure en tabouret de piano	149
I. Introduction	150
1. Complexes carbonyles de Mn(II)	151
2. Complexes du Mn(II) à ligands NHCs	151
II. Etude électrochimique	153

1. Expériences préliminaires	153
2. Etude électrochimique des complexes 3_{aa-d} , 3_{bb-c} , 3_c et 3_d	155
III. Synthèse et caractérisation des complexes $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}^{\text{(II)}}\text{NHC}][\text{BF}_4]$, (3_{aa-d}^+ et 3_{bb-c}^+)	159
1. Etude par spectroscopie IR	160
2. Mesures magnétiques	161
3. Etude par spectroscopie RPE	161
IV. Etude structurale des complexes $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}^{\text{(II)}}\text{NHC}][\text{BF}_4]$, (3_{ab-c}^+ et 3_{bb}^+)	163
1. Etude par DRX à résolution standard	163
2. Conformation des complexes 3_{ab}^+ , 3_{ac}^+ et 3_{bb}^+	166
3. Etude de densité de charge du complexe 3_{ab}^+	167
V. Conclusion	177
Conclusion générale	179
Partie expérimentale	183
Annexes 1	199
Annexes 2	225

Liste des abréviations

AIM	Atome In Molecule
BCP	Bond Critical Point
CCDC	Cambridge Crystallographic Data Centre
CCP	Cage Critical Point
CH ₂ Cl ₂	dichlorométhane
cnt	centroïde
Cp	cyclopentadiényle
Cp'	méthyl cyclopentadiényle
DE	Densité électronique
DFT	Density Functional Theory
DMF	diméthylformamide
DRX	diffraction des rayons X
ESI	ElectroSpray Ionisation
Et ₂ O	diéthyl ether
Et ₃ N	triéthylamine
IR	Infra-rouge
KHMDS	bis(triméthylsilyl)amidure de potassium
KO <i>t</i> Bu	<i>tert</i> -butanolate de potassium
LiHMDS	bis(triméthylsilyl)amidure de lithium
NBO	Natural Bond Orbital
<i>n</i> BuLi	<i>n</i> -butyl lithium
NHC	carbène N-hétérocyclique
NLMO	Natural Localised Molecular Orbital
OM	Orbitale Moléculaire
QTAIM	Quantum Theory Atome In Molecule
RCP	Ring Critical Point
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
RPE	Résonance Paramagnétique électronique
SOPT	Second Order Perturbation Theory
T.A.	Température Ambiante
<i>t</i> Bu	Tert-Butyl
PET/TEP	Paramètre Electronique de Tolman
THF	tétrahydrofurane
VdW	Van der Walls

Introduction générale

Le cyclopentadiényle manganèse tricarbonyle, $\text{CpMn}(\text{CO})_3$, et le méthylcyclopentadiényle manganèse tricarbonyle, $\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})_3$, produits industriellement comme antidétonant pour essence automobile,¹ sont la source du fragment « $\text{Cp}^{(\prime)}(\text{CO})_2\text{Mn}$ » qui peut se coordonner à une large gamme de ligands à deux électrons pour donner les complexes à structure en "tabouret de piano" de formule $\text{Cp}^{(\prime)}(\text{CO})_2\text{MnL}$. Pour notre étude, nous allons plus particulièrement nous intéresser aux complexes carbène et carbène N-hétérocyclique (NHC) du manganèse(I) du type $\text{Cp}^{(\prime)}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{R}_1)\text{OR}_2$ et $\text{Cp}^{(\prime)}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{NHC})$ par diffraction des rayons X à haute résolution. Au-delà de l'architecture moléculaire, la diffraction des rayons X à haute résolution permet de déterminer *de manière expérimentale* la répartition des densités de charges au sein d'une molécule ou d'un matériau.² L'analyse topologique de la densité électronique selon la théorie AIM (Atoms In Molecules) de Bader³ permet ensuite d'extraire un certain nombre d'informations sur le schéma de liaisons, l'existence d'interaction faibles, les charges,... amenant éventuellement à une meilleure compréhension des propriétés physiques et chimiques de la molécule ou du matériau concerné.

Dans le premier chapitre, nous nous intéresserons au complexe d'alcoxy carbène du manganèse $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{Me})\text{OEt}$ qui constitue le complexe de départ de toute une chimie développée dans le groupe,⁴ ce dernier possédant une grande expertise dans le domaine de la synthèse de complexes du Mn dérivés du cymantène. Une recherche effectuée dans la base de données cristallographiques de Cambridge (CCDC)⁵ que nous détaillerons dans ce

¹ $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ et $\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})_3$, sont produits industriellement sous les noms de HITEC-98 (China Additives), et HiTEC-3000 (Afton Chemicals) ou Cestoburn (Cestoil Chemical Inc.) comme antidétonants pour essence automobile.

² *X-Ray Charge Densities and Chemical Bonding*, Coppens, P.; IUCr, Oxford University Press: Oxford, 1997.

³ *Atoms in Molecules—A Quantum Theory*, Bader, R. F. W.; Oxford University Press: Oxford, 1990.

⁴ (a) Lugan, N.; Fernandez, I.; Brousses, R.; Valyaev, D. A.; Lavigne, G.; Ustynyuk, N. A. *Dalton Trans.* **2013**, 42, 898; (b) Valyaev, D. A.; Brousses, R.; Lugan, N.; Fernández, I.; Sierra, M. A. *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 6602; (c) Valyaev, D.A.; Lugan, N.; Lavigne, G.; Ustynyuk, N.A. *Organometallics* **2011**, 30, 2318–2332; (d) Valyaev, D. A.; Lugan, N.; Lavigne, G.; Ustynyuk, N. A. *Organometallics* **2008**, 27, 5180-5183; (e) Sentets, S.; Serres, R.; Ortin, Y.; Lugan, N.; Lavigne, G. *Organometallics* **2008**, 27, 2078-209; (f) Valyaev, D. A.; Peterleitner, M. G.; Semeikin, O. V.; Utegenov, K. I.; Ustynyuk, N. A.; Sournia-Saquet, A.; Lugan, N.; Lavigne, G. *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 3207-3211; (g) Lugan, N.; Ortin, Y.; Pillet, S.; Souhassou, M.; Lecomte, C.; Costuas, K.; Saillard, J.-Y. *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 9607-9609; (h) Ortin, Y.; Lugan, N.; Mathieu, R. *Dalton Trans.* **2005**, 1620-1636; (i) Ortin, Y.; Sournia-Saquet, A.; Lugan, N.; Mathieu, R. *J. C. S., Chem. Commun.* **2003**, 1060-1061; (j) Ortin, Y.; Coppel, Y.; Lugan, N.; Mathieu, R.; McGlinchey, M. J. *J. C. S., Chem. Commun.* **2001**, 2636-2637; (k) Ortin, Y.; Coppel, Y.; Lugan, N.; Mathieu, R.; McGlinchey, M. J. *J. C. S., Chem. Commun.* **2001**, 1690-1691; (l) Rabier, A.; Lugan, N.; Mathieu, R. *J. Organomet. Chem.* **2001**, 617-618, 681-695; (m) Mongin, C.; Gruet, K.; Lugan, N.; Mathieu, R. *Tet. Let.* **2000**, 41, 7341-7345; (n) Mongin, C.; Ortin, Y.; Lugan, N.; Mathieu, R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 739-742; (o) Mongin, C.; Lugan, N.; Mathieu, R. *Organometallics* **1997**, 16, 3873-3875; (p) Gimenez, C.; Lugan, N.; Mathieu, R.; Geoffroy, G.L. *J. Organomet. Chem.* **1996**, 517, 133-140; (q) Rabier, A.; Lugan, N.; Mathieu, R.; Geoffroy, G.L. *Organometallics* **1994**, 13, 4676-4678; (r) Terry, M.R.; Mercado, L.A.; Kelley, C.; Geoffroy, G.L.; Lugan, N.; Nombel, P.; Mathieu, R.; Haggerty, B.S.; Owens-Waltermire, B.E.; Rheingold, A.L. *Organometallics* **1994**, 13, 843-865.

⁵ CSD version 5.31 (November 2009)

chapitre, montre que parmi les onze structures de complexes d'alcoxy carbènes acycliques $\text{Cp}^{(\prime)}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{R}_1)\text{OR}_2$ décrits dans la littérature,⁶ dix présentent une conformation verticale, ce qui est en accord avec la théorie d'Hoffman qui repose sur le recouvrement maximal des orbitales frontières.⁷ Cette théorie sera décrite plus en détails dans l'introduction de notre premier chapitre. Le ligand carbène adopte une orientation dans laquelle le groupement alkyloxy (OR_2) est toujours du côté des carbonyles avec une conformation *anti* ie avec le groupement alkyle R_2 pointant en direction des carbonyles. Cette conformation peut paraître contre-intuitive dans la mesure où elle rapproche le groupement R_2 des ligands carbonyles. Dans ce chapitre, nous montrerons comment la diffraction des rayons X à haute résolution et l'étude de la topologie de la densité électronique expérimentale réalisée sur le complexe modèle $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{Me})\text{OEt}$ nous a permis de mieux appréhender et rationaliser la conformation adoptée par le ligand carbène en mettant en évidence des interactions non covalentes intramoléculaires interligands. Ces analyses expérimentales de DRX à haute résolution seront complétées par des calculs théoriques (DFT).

Dans le deuxième chapitre, nous étendrons notre domaine de recherche à l'étude structurale de complexes aryloxy carbènes du type d'une série de complexes $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{Ph})\text{OC}_6\text{H}_2\text{X}_{3-2,4,6}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{H}, \text{Me}$). En effet, ces complexes ne possédant pas d'atomes d'hydrogène en α de l'oxygène, les interactions intramoléculaires interligands, si elle existent dans ces complexes, devraient être de natures différentes que celles observées dans le complexe $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{Me})\text{OEt}$. Nous avons pensé que les ligands aryloxy carbènes devaient inmanquablement présenter une conformation *syn*, d'autant que la structure du complexe parent $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{Ph})\text{SPh}$ révélait effectivement une telle conformation, le groupement thiol étant du côté des ligands carbonyles.⁸ D'autre part, E. O. Fischer *et al.*⁹ ont montré que les spectres infra-rouges des complexes du type $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{Ar}_1)\text{OAr}_2$ présentaient davantage de bandes de vibration ν_{CO} qu'ils ne devraient. Ils ont avancé l'hypothèse que plusieurs isomères devaient exister en solution mais sans expliciter lesquels. Cette observation nous a intrigué et a ajouté une dimension nouvelle à

⁶ (a) Streubel, R.; Hobbold, M.; Jeske, J.; Jones, P. G. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *610*, 123. (b) Yi, C. S.; Geoffroy, G. L.; White, C. A.; Rheingold, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3806. (c) Fontana, S.; Schubert, U.; Fischer, E. O. *J. Organomet. Chem.* **1978**, *146*, 39. (d) Mongin, C.; Lugan, N.; Mathieu, R. *Organometallics* **1997**, *16*, 3873. (e) Rabier, A.; Lugan, N.; Mathieu, R. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617-618*, 681. (f) Yu, Y.; Chen, J.; Wang, X.; Wu, Q.; Liu, Q. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *516*, 81. (g) Fischer, H.; Weissenbach, K.; Karl, C.; Geyer, A. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1998**, 339. (h) Landman, M.; Ramontja, J.; Staden, M. v.; Bezuidenhout, D. I.; Rooyen, P. H. v.; Liles, D. C.; Lotz, S. *Inorg. Chim. Acta*, **2010**, *363*, 705.

⁷ Schilling, B. E. R.; Hoffmann, R.; Lichtenbergerlb, D. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 585.

⁸ Qiu, Z.; Sun, J.; Chen, J. *Organometallics* **1998**, *17*, 600.

⁹ Fischer, E. O.; Meineke, E. W.; Kreissl, F. R. *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 1140.

notre étude en ajoutant cet objectif supplémentaire qui est de comprendre les raisons d'une telle dispersion de bandes de vibration ν_{CO} pour un même complexe dicarbonyle. Pour cela, nous utiliserons trois méthodes différentes (i) les analyses structurales des complexes sus-cités par diffraction des rayons X à résolution normale et à haute résolution, (ii) les analyses infrarouge en solution à température variable (iii) les calculs théoriques (DFT).

Dans la troisième partie de ce travail de recherche, nous nous sommes demandé si des interactions intramoléculaires interligands pouvaient également exister au sein de complexes métalliques d'autres métaux de transition comportant des ligands carbonyles. Il s'avère que de nombreux complexes de ligands NHCs de métaux de transitions présentent des structures susceptibles de développer de telles interactions. Ce constat combiné avec le fait que notre équipe possède une très grande expertise dans le domaine de la synthèse de NHCs libres ou complexés et de leur utilisation en synthèse organique et en catalyse,¹⁰ nous a naturellement conduit à mener une étude de densité de charge par diffraction des rayons X sur les complexes de NHC du Mn(I) du type $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{NHC})$ (NHC = IMe, IMeMes, IMes, SIMes(=O)). Nous rapporterons dans ce chapitre les résultats expérimentaux obtenus qui seront complétés par une approche NBO de la DFT. La même approche expérience / théorie sera étendue à une série de complexes dicarbonyles du fer(II) à ligands NHCs, $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{NHC})$, isoélectroniques et isostructuraux aux complexes de manganèses précités, où le carbène possède un hétérocycle à 6-chainons.

Dans la dernière partie de ce manuscrit nous décrirons l'étude électrochimique des complexes du manganèse(I) $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{NHC})$ ainsi que la synthèse des complexes stables du manganèse(II) $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}^{\text{(II)}}(\text{NHC})][\text{BF}_4^-]$ à 17 électrons résultant de l'oxydation des complexes de manganèse(I) correspondants. Nous rapporterons pour la première fois la comparaison de la topologie de la densité électronique d'un complexe organométallique à 18 électrons et de sa forme oxydée à 17 électrons.

¹⁰ (a) Benhamou, L.; Cesar, V.; Gornitzka, H.; Lugan, N.; Lavigne, G. *Chem. Commun.* **2009**, 4720; (b) Benhamou, L.; Cesar, V.; Lugan, N.; Lavigne, G. *Organometallics* **2007**, *26*, 4673; (c) Benhamou, L.; Chardon, E.; Lavigne, G.; Bellemin-Laponnaz, S. p.; César, V. *Chem. Rev.* 2011, *111*, 2705; (d) Cesar, V.; Barthes, C.; Farre, Y. C.; Cuisiat, S. V.; Vacher, B. Y.; Brousses, R.; Lugan, N.; Lavigne, G. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 7373; (e) Cesar, V.; Lugan, N.; Lavigne, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11286; (f) Cesar, V.; Lugan, N.; Lavigne, G. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 361; (g) César, V.; Lugan, N.; Lavigne, G. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 11432; (h) César, V.; Misal Castro, L. C.; Dombay, T.; Sortais, J.-B.; Darcel, C.; Labat, S.; Miqueu, K.; Sotiropoulos, J.-M.; Brousses, R.; Lugan, N.; Lavigne, G. *Organometallics* **2013**, *32*, 4643; (i) Cesar, V.; Tourneux, J.-C.; Vujkovic, N.; Brousses, R.; Lugan, N.; Lavigne, G. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 2349; (j) Vujkovic, N.; César, V.; Lugan, N.; Lavigne, G. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 13151; (k) César, V.; Labat, S.; Miqueu, K.; Sotiropoulos, J.-M.; Brousses, R.; Lugan, N.; Lavigne, G. DOI: 10.1002/chem.201303184.

Chapitre 1

Sur l'incidence d'interactions intramoléculaires non-covalentes H...C sur la conformation de complexes d'alcoxy-carbènes de manganèse(I)

I. Introduction

Le cyclopentadiényle manganèse tricarbonyle, $\text{CpMn}(\text{CO})_3$, et le méthylcyclopentadiényle manganèse tricarbonyle, $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_3$, sont des complexes organométalliques très communs et produits industriellement comme antidétonant pour essence automobile.¹ Ces complexes, largement disponibles, sont source de fragment « $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mn}$ » qui font preuve d'une chimie de coordination extrêmement riche.² Ce fragment est susceptible de se coordonner à une très large variété de ligands classiques à deux électrons tels que les phosphines, amines, nitriles, alcènes, alcynes, allènes... pour donner des complexes pseudo-octaédriques à structure dite « en tabouret de piano », $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{MnL}$.³ Il est également particulièrement apte à stabiliser des espèces fugaces telles que les carbènes⁴ qui vont rapidement nous intéresser ici.

Les structures à l'état solide des complexes $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{L}$, où L est un ligand de symétrie planaire, montrent des conformations privilégiées de haute symétrie. Certains complexes tels que les complexes d'alcènes (Figure 1.1.1),⁵ d'alcynes,⁶ d'allènes,⁷ de vinylidènes...⁸ présentent une conformation dite « horizontale » dans laquelle le plan de symétrie du ligand est perpendiculaire au plan de symétrie du fragment $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}$. D'autres, tels que les complexes de carbènes (Figure 1.1.1),⁹ d'allénylidènes,¹⁰ dioxyde de soufre,¹¹... vont présenter une conformation dite « verticale » dans laquelle le plan de symétrie du ligand coïncide avec celui du fragment métallique.

¹ $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ et $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_3$, sont produits industriellement sous les noms de HITEC-98 (China Additives), et HiTEC-3000 (Afton Chemicals) ou Cestoburn (Cestoil Chemical Inc.) comme antidétonants pour essence automobile.

² Voir Comprehensive Organometallic Chemistry V5, 5.1-5.5.

³ (a) K. Caulton *Coord. Chem. Rev.* 1981, 38, 1. (b) Gómez-Gallego, M.; Mancheo, M. J.; Sierra, M. A. *Acc. Chem. Res.* **2005**, 38, 44. (c) Wu, Y.-T.; Kurahashi, T.; De Meijere, A. *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 5900. (d) Herndon, J. W. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 1889. (e) Sierra, M. A.; Gómez-Gallego, M.; Martínez-Alvarez, R. *Chem.-Eur. J.* **2007**, 13, 736.

⁴ Fischer, E. O.; Maasböl, A. *Chem. Ber.* **1967**, 100, 2445

⁵ Voir par exemple : Granoff, B.; Jacobson, R. A. *Inorg. Chem.* **1968**, 7, 2328

⁶ Voir par exemple : Franck-Neumann, M.; Brion, F. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1979**, 18, 688.

⁷ Voir par exemple : Sentets, S.; Serres, R.; Ortin, Y.; Lugan, N.; Lavigne, G. *Organometallics* **2008**, 27, 2078.

⁸ Voir par exemple : Kelley, C.; Mercado, L. A.; Lugan, N.; Geoffroy, G. L.; Xu, Z.; Rheingold, A. L. *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1066.

⁹ Voir par exemple : Freidrich, P.; Besl, G.; Fischer, E. A.; Huttner G. *J. Organomet. Chem.* **1977**, 139, C68

¹⁰ Voir par exemple : Fischer, E. O.; Kalder, H.-J.; Frank, A.; Kohler, H.; Huttner, G. *Angew. Chem., Znt. Ed. Engl.* **1976**, 15, 623.

¹¹ Voir par exemple : Strohmeier, W.; Guttenberger, J. F.; Popp, G. *Chem. Ber.* **1965**, 98, 2248.

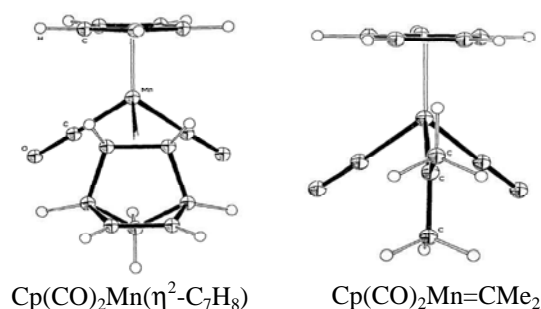


Figure 1.1.1 : Exemple de mode de coordination horizontal pour le complexe d'alcène $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_8)^5$ et de coordination vertical pour le complexe de carbène $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{CMe}_2$.⁹

Dans les années 80, Roald Hoffmann *et al.* ont montré que les deux orientations privilégiées des ligands L à symétrie planaire dans les complexes de type $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{ML}$ pouvaient être facilement rationalisées selon un même concept, celui du recouvrement maximal des orbitales frontières.¹² Ainsi, la liaison métal-alcène dans un complexe $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}(\eta^2\text{-alcène})$, par exemple, met en jeu une composante σ de donation du ligand vers le métal et une composante de rétrodonation π de l'orbitale HOMO du fragment métallique – pour laquelle Hoffman *et al.* ont montré qu'elle avait un fort caractère d et qu'elle était orientée dans le plan perpendiculaire au plan de symétrie du fragment métallique¹¹ – vers l'orbitale LUMO de l'alcène, une orbitale π^* en l'occurrence. L'optimisation du recouvrement entre ces deux orbitales va donc favoriser le mode de coordination dit horizontal. (Figure 1.1.2). Ce raisonnement vaut également pour les complexes d'alcynes, d'allènes, de cétènes etc...

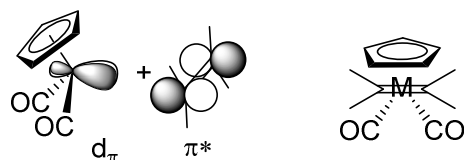


Figure 1.1.2 : Recouvrement orbitalaire privilégié dans un complexe d'alcène $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}(\eta^2\text{-alcène})$

Ce même concept permet d'expliquer la tendance qu'ont les carbènes à adopter, au contraire, un mode de coordination dit vertical dans les complexes $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}=\text{CR}_2$. En effet, la composante de rétrodonation π va ici impliquer l'orbitale p_π du carbène, orbitale perpendiculaire au plan du carbène. Par conséquent, l'optimisation du recouvrement HOMO→LUMO va maintenant favoriser le mode de coordination vertical pour le carbène (Figure 1.1.3).

¹² Schilling, B. E. R.; Hoffmann, R.; Lichtenbergerlb, D. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 585.

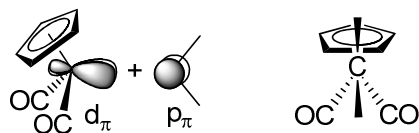


Figure 1.1.3 : Recouvrement orbitalaire privilégié dans un complexe de carbène $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}(\eta^1\text{-carbène})$

Ce schéma très efficace permet de prévoir avec un très bon degré de confiance la conformation de bon nombre de complexes à structure en tabouret de piano.³ Elle propose une dichotomie entre les modes de coordination selon la nature des ligands. La réalité est cependant plus subtile sachant qu'au sein d'une même famille de ligands, la nature des substituants peut précisément diminuer ses propriétés π -acceptrices au point d'annihiler le contrôle électronique exercé par le recouvrement HOMO→LUMO.

Ainsi, si on considère les complexes de carbènes de type $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{R})\text{XR}'$ et le diagramme orbitalaire suivant (Schéma 1.1.1), nous concevons que si les substituants XR sont peu donneurs, alors l'orbitale p_π va être très accessible et favoriser un contrôle électronique vers un mode de coordination vertical. L'expérience montre que parmi les onze structures de complexes d'alcoxy carbènes ($\text{X} = \text{O}$) acycliques $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{R})\text{OR}'$ décrits dans la littérature,^{10,13} dix présentent effectivement une conformation verticale (Tableau 1.1.1). Bien qu'il y ait peu d'exemples, la tendance semble être la même pour les thiocarbènes $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{R})\text{SR}'$ ¹⁴ et les phosphinocarbènes $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{R})\text{PR}_2'$.¹⁵

¹³ (a) Streubel, R.; Hobbold, M.; Jeske, J.; Jones, P. G. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *610*, 123. (b) Yi, C. S.; Geoffroy, G. L.; White, C. A.; Rheingold, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3806. (c) Fontana, S.; Schubert, U.; Fischer, E. O. *J. Organomet. Chem.* **1978**, *146*, 39. (d) Mongin, C.; Lugan, N.; Mathieu, R. *Organometallics* **1997**, *16*, 3873. (e) Rabier, A.; Lugan, N.; Mathieu, R. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617-618*, 681. (f) Yu, Y.; Chen, J.; Wang, X.; Wu, Q.; Liu, Q. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *516*, 81. (g) Fischer, H.; Weissenbach, K.; Karl, C.; Geyer, A. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1998**, 339. (h) Landman, M.; Ramontja, J.; Staden, M. v.; Bezuidenhout, D. I.; Rooyen, P. H. v.; Liles, D. C.; Lotz, S. *Inorg. Chim. Acta*, **2010**, *363*, 705.

¹⁴ Qiu, Z.; Sun, J.; Chen, J. *Organometallics* **1998**, *17*, 600.

¹⁵ Valyaev, D. A.; Lugan, N. I.; Lavigne, G.; Ustyynyuk, N. A. *Organometallics* **2011**, *30*, 2318.

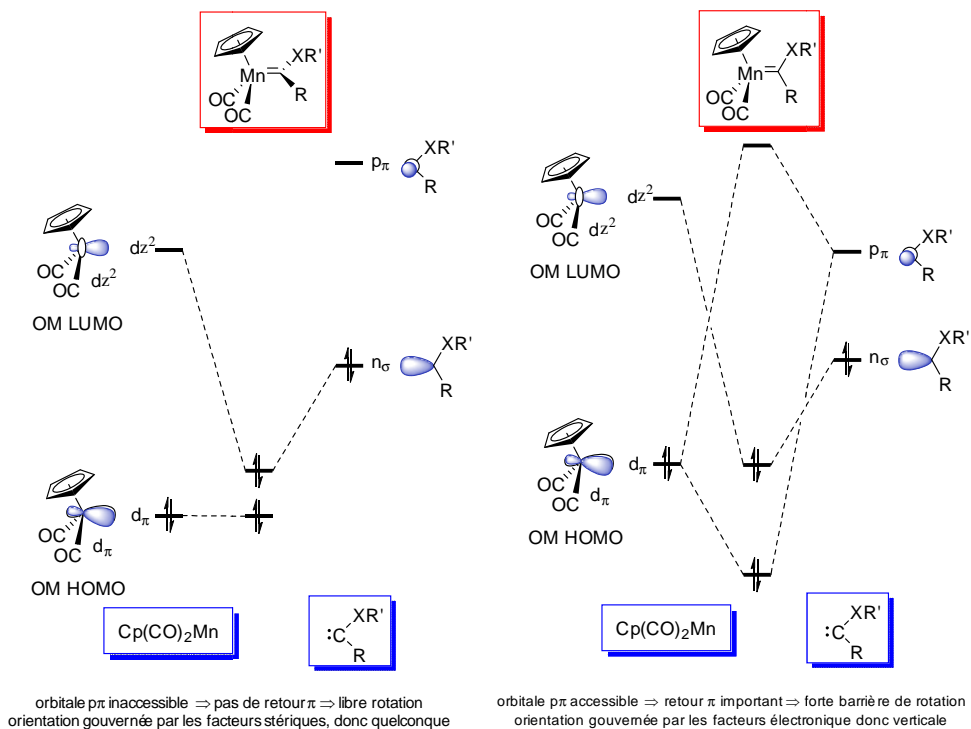
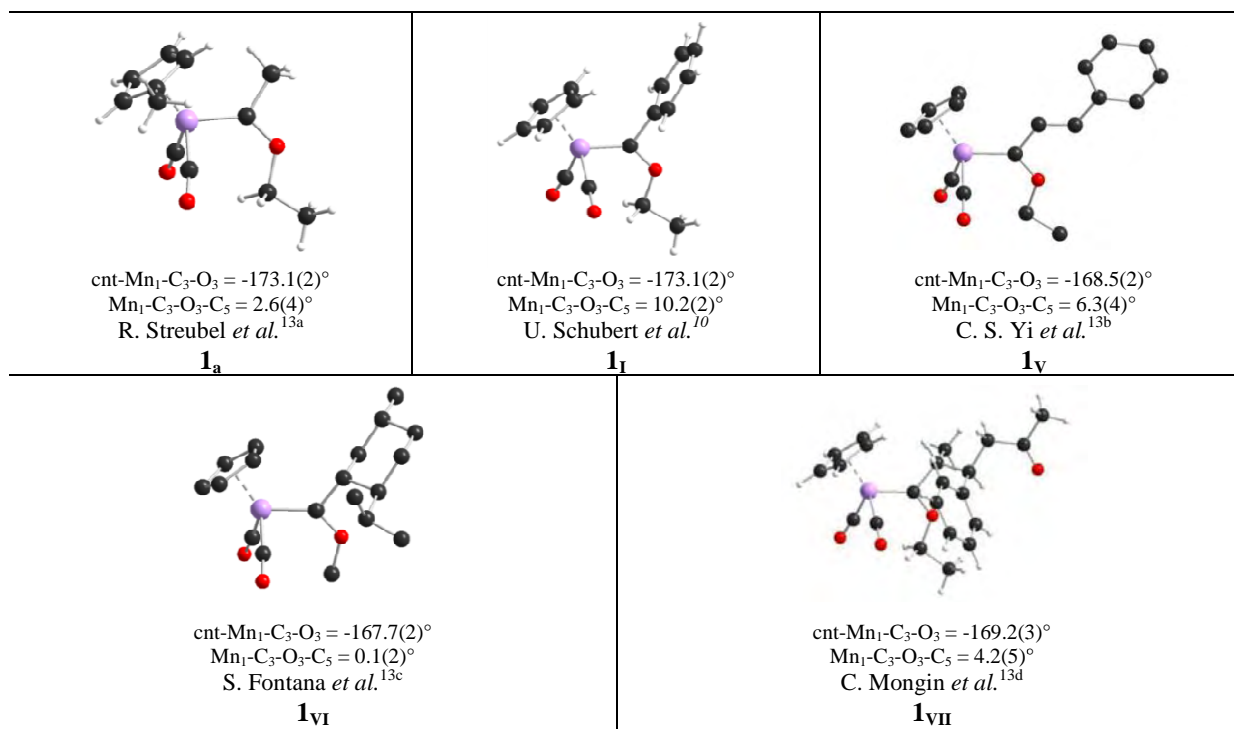


Schéma 1.1.1 : Diagrammes de perturbation des orbitales dans les complexes carbéniques $\text{Cp(CO)}_2\text{Mn}=\text{C(R)XR}'$.



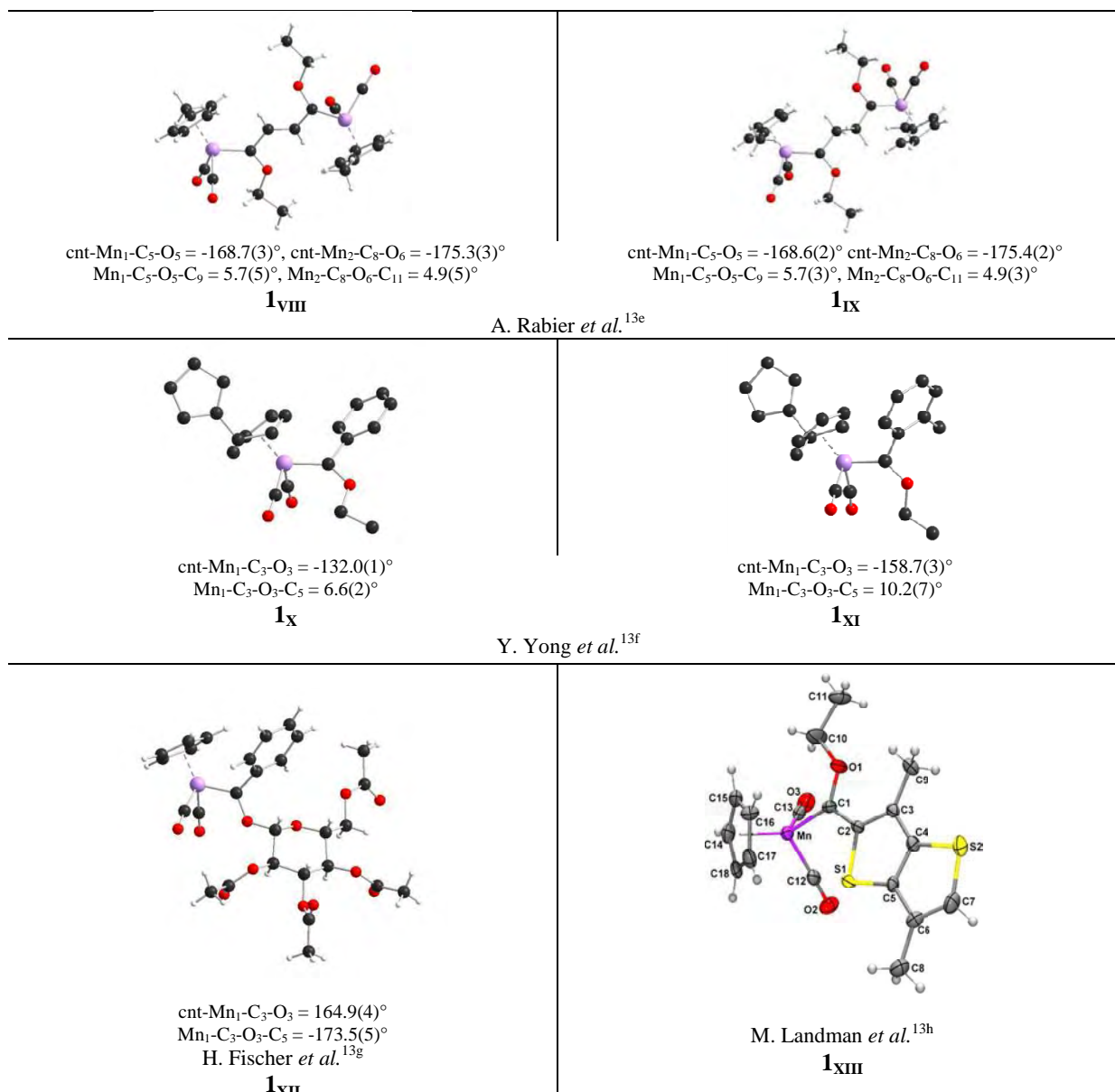


Tableau 1.1.1 : Structures de complexes carbènes de manganèse portant des groupements alkyloxy.

Par contre, dès que le substituant XR devient beaucoup plus donneur, cas des amino carbènes (X = NR'), alors l'orbitale p_π trop haute en énergie va devenir peu accessible et le contrôle de l'orientation du ligand sera uniquement contrôlé par des facteurs stériques. L'examen des structures des aminocarbènes $\text{Cp}^\dagger(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{R})\text{NR}'_2$ décrits dans la littérature montre que l'orientation du plan des carbènes est effectivement quelconque.^{13a,13e,16}

¹⁶ (a) Terry, M. R.; Mercado, L. A.; Kelley, C.; Geoffroy, G. L.; Nombel, P.; Lugan, N.; Mathieu, R.; Ostrander, R. L.; Owens-Waltermire, B. E.; Rheingold, A. L. *Organometallics* **1994**, *13*, 843; (b) Alt, H. G.; Engelhardt, H. E.; Steinlein, E. *J. Organomet. Chem.* **1988**, *344*, 227; (c) Rabier, A.; Lugan, N.; Mathieu, R.; Geoffroy, G. L. *Organometallics* **1994**, *13*, 4676; (d) Gimenez, C.; Lugan, N.; Mathieu, R.; Geoffroy, G. L. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *517*, 133.

Revenant à la conformation des alcoxy carbènes $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{R})\text{OR}'$, la compilation des structures de complexes d'alcoxy carbènes acycliques présentée dans le Tableau 1 fait apparaître d'autres constantes dont le modèle d'Hoffmann ne permet pas de rendre compte. La première est une constante dans le type de rotamère observé à l'état solide : le groupement alcoxy apparaît systématiquement du côté des ligands carbonyles (Figure 1.1.4) (dix cas sur dix complexes adoptant une conformation verticale).

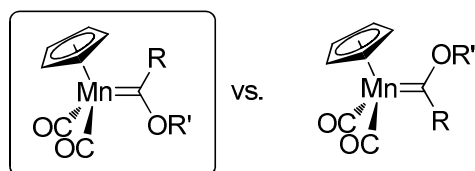


Figure 1.1.4. Rotamère privilégié dans le cas des alcoxy carbènes acycliques $\text{Cp}^{(\prime)}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{R})\text{OR}'$.

La deuxième tendance – sinon constante – réside dans la conformation du substituant alcoxy : le groupement alcoxy adopte une conformation dite *anti* dans neuf des dix complexes adoptant une conformation verticale (Figure 1.1.5).

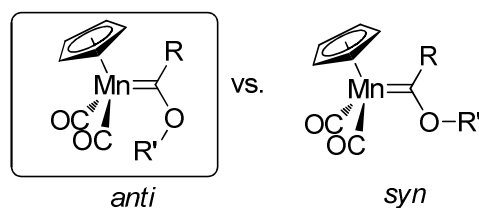


Figure 1.1.5 : Conformère privilégié dans le cas des alcoxy carbènes acycliques $\text{Cp}^{(\prime)}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{R})\text{OR}'$.

Cette conformation peut paraître contre-intuitive dans la mesure où elle rapproche le groupement R' des ligands carbonyles. Dans tous les cas, elle nous a interpellé et nous avons projeté de tenter de comprendre et de rationaliser la conformation adoptée par le ligand carbène dans ce type de complexes par diffraction des rayons X à haute résolution et de l'étude de la topologie de la densité électronique expérimentale du complexe modèle $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{Me})\text{OEt}$.

Nous avons ainsi pu montrer que des interactions non-covalentes intramoléculaires de type $[\sigma_{\text{C-H}} \rightarrow \pi^*_{\text{C=O}}]$ peuvent se développer entre le groupement méthylène et les ligands carbonyles proximaux au sein de ces complexes et sont vraisemblablement responsables de la stabilisation du complexe dans cette conformation (Figure 1.1.6).

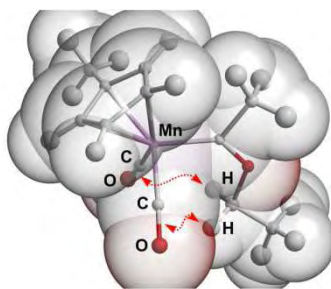


Figure 1.1.6 : Représentation schématique des interactions non-covalentes CH₂...CO au sein du complexe Cp'(CO₂Mn=C(Me)OEt).

Ce travail a fait l'objet de la publication à *Dalton Transactions*, présentée ci-après.¹⁷ Il est à noter que la publication a été remarquée par le comité éditorial du journal et a fait l'objet de la mise en avant représentée ci-dessous (Figure 1.1.7).

07 Dec 2012

Unexpected interactions for piano-stool carbene complexes

A team of researchers from France, Spain and Russia have put forward a case to explain a counter-intuitive conformation of manganese alkylalkoxycarbene complexes.

Using molecular orbitals, it is predicted that such complexes adopt a vertical coordination mode. This is largely the case – although one exception reported by Landman *et al.* earlier this year (see [here](#)) prompted the team to investigate what really is going on...

'vertical' coordination mode (A or B)
(two rotamers)

'horizontal' coordination mode (C)

Coordination modes of carbene ligands in piano-stool complexes

Using a combination of DFT calculations and XRD analysis, Lukan *et al.* confirm that non-covalent interligand interactions between the alkyl substituents on the carbene and the carbon monoxide ligand (C-H...C≡O) are responsible for these complexes adopting the unexpected horizontal coordination mode. Although such an interaction is weak, it goes to show that its enough to influence geometry.

[Download the article now...](#)

On the incidence of non-covalent intramolecular interligand interactions on the conformation of carbene complexes: a case study
 Noël Lukan, Israel Fernández, Rémy Brousses, Dmitry A. Valyaev, Guy Lavigne and Nikolai A. Ustynyuk
Dalton Trans., 2013, Advance Article

No Comments »

Figure 1.1.7 : Copie d'écran du blog de Dalton Transactions, décembre 2012.

¹⁷ Lukan, N.; Fernández, I.; Brousses, R.; Valyaev, D. A.; Lavigne, G.; Ustynyuk, N. A. *Dalton Trans.* **2013**, 42, 898.

On the incidence of non-covalent intramolecular interligand interactions on the conformation of carbene complexes: a case study

Noël Lugan,^{ab*} Israel Fernández,^{c*} Rémy Brousses,^{ab} Dmitry A. Valyaev,^{abd} Guy Lavigne^{ab} and Nikolai A. Ustynyuk^d

The prevalence of a counterintuitive carbene conformation in a series of piano-stool Mn(I) alkylalkoxycarbene complexes was rationalized by means of DFT calculations and high-resolution XRD analysis in terms of stabilizing non-covalent C–H...C≡O interligand interactions.

Seminal MO calculations by Hoffman *et al.*¹ have predicted that carbene ligands in piano-stool complexes of the type $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}=\text{C}(\text{R}^1)\text{R}^2$ should adopt the so-called vertical coordination mode (**A** or **B**, Fig.1), rather than the horizontal one (**C**, Fig. 1),² so as to maximize the overlap between the frontier orbitals of the metal fragment and of the carbene ligand. This situation is actually found in the solid-state structure of all Mn(I) piano-stool *alkylalkoxycarbene* complexes reported so far³⁻⁵ except one.⁶ Early theoretical (SCF)⁷ and structural “normal resolution” XRD^{3b} studies of the $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{OR})\text{Ph}$ ($\text{R} = \text{Me}$ or Et) complexes have, however, revealed some discrepancies between the predicted and observed rotamers.

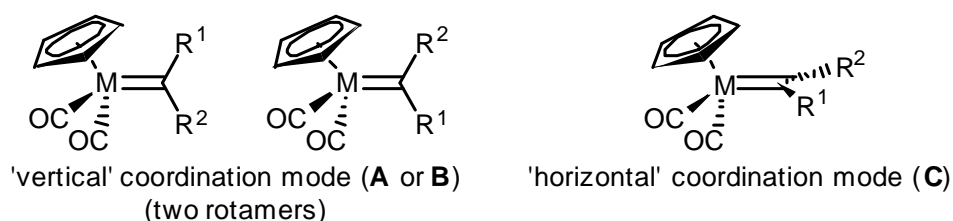


Figure 1 Vertical vs. horizontal coordination mode of carbene ligand in piano-stool complexes $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}=\text{C}(\text{R}^1)\text{R}^2$

In this context and in line with our previous investigations on the recurrent incidence of non-covalent interligand interactions on the conformation of carbene ligands in their complexes,⁸ we were prompted to reinvestigate the structure of Mn(I) *alkylalkoxycarbene* complexes by means of DFT calculations and high-resolution XRD analysis.

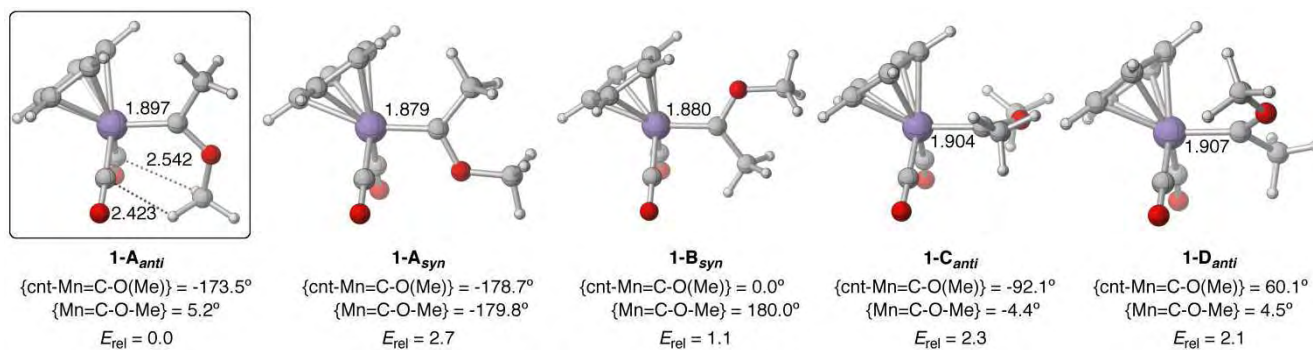


Figure 2. M06L/def2-TZVPP optimized geometries for the possible conformers of complex **1** (bond lengths in Å and relative energies (E_{rel}) in kcal.mol⁻¹).

Initial DFT calculations using the dispersion-corrected M06L functional (M06L/def2-TZVPP level)[†] on the model complex Cp(CO)₂Mn=C(OMe)Me revealed five possible minima on the potential energy surface: **1-A_{anti}**, **1-A_{syn}**, and **1-B_{syn}** where the carbene ligand adopts a vertical coordination mode, **1-C_{anti}** where it sits in a horizontal coordination mode, and one minimum, we shall call eclipsed, **1-D_{anti}**, very close in energy to **1-C_{anti}**, in which the carbene moiety plane and one CO ligand appear to be coplanar (Fig. 2). Gratifyingly, the most stable conformer was found to be a vertical one, in agreement with the above mentioned seminal studies,¹ and appeared to be the one in which the methoxy group is proximal to the carbonyl ligands and points toward them in an *anti* conformation, **1-A_{anti}**.⁹ Such an orientation might be considered as counterintuitive for steric reasons as it brings two hydrogen atoms of the methoxy substituent in the vicinity of the carbonyl ligands, *i.e.* the computed H1_{OMe}...C1_{CO} and H2_{OMe}...C2_{CO} distances being relatively short (2.423 Å and 2.542 Å, respectively), far below the sum of the VdW radii of the corresponding atoms (2.9 Å). Yet, our calculations suggest that this conformation is the result of attractive interactions. Indeed, application of the second-order perturbation theory (SOPT) of the Natural Bond Orbital (NBO)[†] method, revealed the occurrence of stabilizing two-electron delocalizations from both σ -(C-H_{OMe}) molecular orbitals (MO) of the methoxy group into the π^* -(C≡O) MO of the closest carbonyl ligand, coupled with a reverse donation from the π -(C≡O) to the vacant σ^* -(C-H_{OMe}) (Fig. 3). The computed associated SOPT energies ($\Delta E^{(2)}$) of -0.95, -0.82, and -0.68 kcal.mol⁻¹ for the σ (C-H1)→ π^* -(C1≡O), σ (C-H2)→ π^* -(C2≡O), and π -(C1≡O)→ σ^* -(C-H1) delocalizations, respectively)¹⁰ indicate that these interactions are weak yet significant and in part responsible for the *anti* conformational preference.

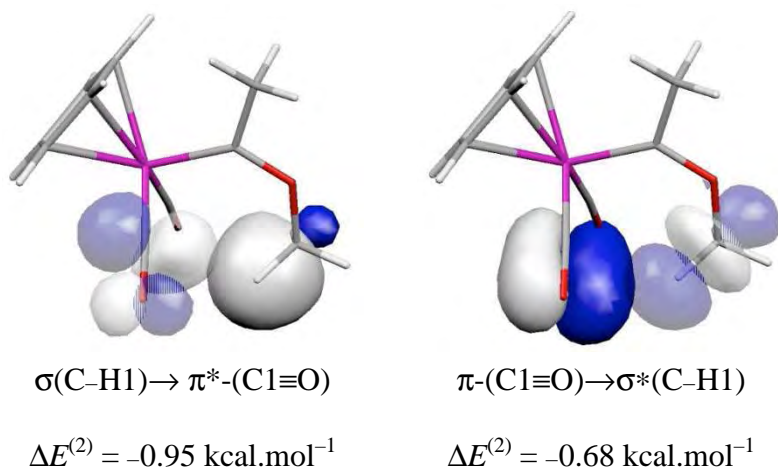


Figure 3 NBO-molecular orbitals responsible for the C–H...C≡O stabilization stabilizing interactions in conformer **1-A_{anti}**.

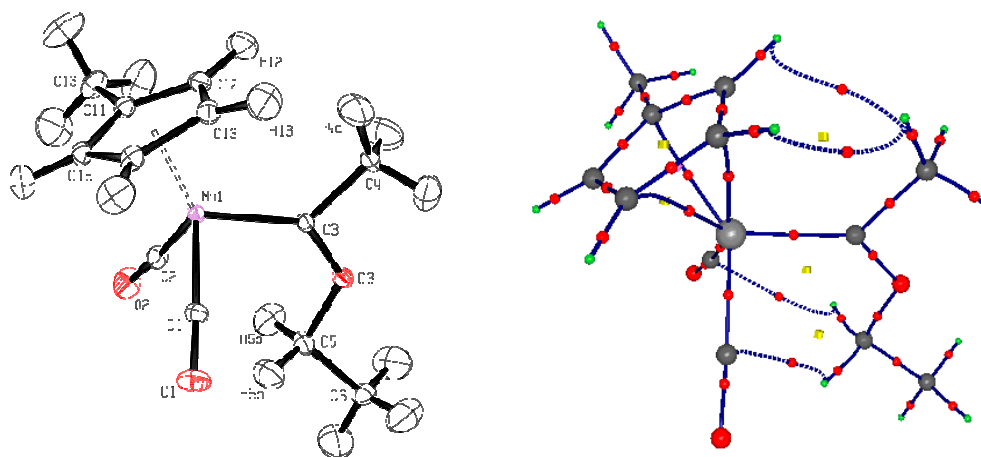
Remarkably, a literature search revealed that nine³ over a total of eleven^{3,5,6} piano-stool Mn(I) alkoxy-carbene complexes possessing methyl or methylene hydrogen atoms disposed to develop a similar interaction exhibit an **A_{anti}** conformation, whereas those lacking such hydrogen atoms invariably display a **B_{syn}** conformation.⁴ This suggests that the possibility of building C–H...C≡O interligand interactions may play a key role regarding the conformation of the former complexes in the solid-state.

Being aware by experience that the archetypal Mn(I) alkoxy-carbene complex MeCp(CO)₂Mn=C(OEt)Me (**2**), displaying an **A_{anti}** conformation, could be obtained as high quality single crystals, and considering that the DFT calculations did predict in **2** the occurrence of similar stabilizing C–H...CO interligand interactions,¹¹ we seized the opportunity to visualize them experimentally by examining the topology of the electron density (ED) distribution $\rho(\mathbf{r})$ established by high-resolution XRD in the framework of Bader’s “Atoms In Molecules” (AIM) theory.¹²

An accurate high-resolution XRD data set was thus collected on **2** at 100K up to $\sin\theta/\lambda < 1.1 \text{ \AA}^{-1}$ (MoK $_{\alpha}$).^{†,‡} The experimental ED distribution $\rho(\mathbf{r})$ was derived from the XRD data using the MoPro multipolar refinement suite,¹³ whereas its subsequent topological analysis was achieved using VMoPro¹³ and WinXPro.¹⁴ For the sake of comparison, the topological analysis of the theoretical ED based on the DFT gas-phase optimized geometry of **2** was also carried out using AIMAll.¹⁵

The carbene ligand in **2** effectively exhibits the expected **A_{anti}** conformation ({cnt–Mn1–C3–

$\text{O3}\} = 172.4^\circ$; $\text{Mn1-C3-O3-C5} = -3.4^\circ$), which, as in the model complex **1**, brings the methylene hydrogen atoms of the ethoxy substituent in the vicinity of the carbonyl ligands (Fig. 4a). Noticeably, the multipolar refinement leads to short and dissymmetrical $\text{H5a}\cdots\text{C1}$ and $\text{H5b}\cdots\text{C2}$ distances, which are well reproduced in the gas-phase DFT optimized structure (Table 1), thus suggesting that crystal packing has little influence, if any, on the position of the CH_2 group relative to the CO ligands.



F

Figure 4. Perspective view ((a); 50% probability level) and experimental molecular graph ((b); blue lines are bp 's red sphere are bcp 's, yellow cubes are rcp 's, and purple diamonds and ccp 's) for complex **2**.

The molecular graph resulting from the topological analysis of the experimental ED in **2** (Figure 4b) reveals that all intraligand and metal-to-ligand bond critical points (bcp 's) and bond paths (bp 's) that can be anticipated on the basis of chemical intuition are present,[†] except for the (η^5 -MeCp)Mn unit, which displays a [3, 3, 1+1] topology – using Farrugia's terminology¹⁶ – instead of the expected [5, 5, 1+1] one.¹⁷ Remarkably, the molecular graph also reveals two pairs of extra *intramolecular interligand* bcp 's located approximately at mid distance between H5a and C1, and H5b and C2, and between H4a, and H12 and H13. The topological analysis shows that these bcp 's are associated with $\text{H5a}\cdots\text{C1}$, $\text{H5b}\cdots\text{C2}$, $\text{H4a}\cdots\text{H13}$, and $\text{C4}\cdots\text{H12}$ bp 's. This brings experimental support to the occurrence of stabilizing interactions between the corresponding atom pairs or triad, and in particular, between the methylene hydrogen atoms and the proximal carbonyl carbon atoms, in agreement with the results of the DFT/NBO approach. The orthodox parameters associated with the interligands bcp 's are gathered in Table 1. The relatively low values of $\rho(r)$,

and positive values of the Laplacian $\nabla^2\rho(r)$ and the electron energy density $H(\rho)$ at the *bcp*'s, denote weak interactions of the closed-shell type.¹⁸ Their interaction energy, E_{int} , were thus estimated using the Espinosa, Molins & Lecomte correlation scheme based on the semi-quantitative relationship between E_{int} and the value of the potential energy density $V(\rho)$ at the *bcp*'s.^{19,20} The E_{int} was found to be 2.1 kcal·mol⁻¹ and 2.5 kcal·mol⁻¹, for the CH₂/CO interactions, respectively (Table 1), and roughly half those values, 1.2 kcal·mol⁻¹ and 1.1 kcal·mol⁻¹ for MeCp/Me ones.[†] The topological analysis of the experimental ED also revealed several intermolecular *bcp*'s associated with H···O, and H···H *bcp*'s whose associated interaction energies range from 0.2 to 1.0 kcal·mol⁻¹.[†] Naturally, these intermolecular interactions not only participate in the cohesion of the crystal, but they also necessarily act to some extent on the conformation of the molecules constitutive of the crystal cell, in a delicate balance with the intramolecular interactions. Yet, among all the weak interactions detected, the intramolecular ones between the methylene group and the carbonyl ligands clearly remain the strongest ones, which reinforces the idea that they do play a determining structuring role.

Table 1. Values of the experimental and theoretical^a (*italic*) orthodox parameters^b at the intramolecular interligands bond critical points.

contact	d	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	G	V	E_{int}
H5a...C1	2.41	0.08	0.97	0.06	-0.05	2.1
	<i>2.422</i>	<i>0.08</i>	<i>0.95</i>	<i>0.06</i>	<i>-0.05</i>	2.2
H5b...C2	2.53	0.09	1.07	0.07	-0.05	2.5
	<i>2.515</i>	<i>0.08</i>	<i>0.99</i>	<i>0.06</i>	<i>-0.05</i>	2.2

^aED computation (M06L/def2-TZVPP) based on the gas-phase optimized geometry (M06L/def2-TZVPP); ^bd (Å), $\rho(r)$ (e.Å⁻³), $\nabla^2\rho(r)$ (e.Å⁻⁵), G (hartree.Å⁻³), V (hartree.Å⁻³), and E_{int} (kcal.mol⁻¹) are the interatomic distance, the ED, the laplacian of the ED, kinetic, potential, electron energies densities, and interaction energy, respectively.

Farrugia *et al.* have recently demonstrated that *bcp*'s and *bp*'s associated with very weak interaction may actually be the result of artefacts inherent to the Hansen-Coppens multipole model,²¹ which is used to determine the experimental ED distribution. In this respect, it is worth noting that the theoretical molecular graph for **2** globally matches the experimental one[†] (in spite

of two notable differences²²) providing evidence for the existence of two *bcp*'s between H5a and C1, and H5b and C2, respectively, while the topological parameters at these points are in excellent agreement with the experimental ones (Table 1).

In conclusion, the case study presented here supports growing evidence that, beyond the observation of molecular structures obtained from normal resolution XRD, a conjunction of matching high-resolution XRD (experimental) analyses and DFT (theoretical) calculations is very helpful to rationalize the occurrence of weak interactions,²³ including intramolecular interligand interactions,⁸ having possible effects on the conformation of organometallic complexes bearing flexible ligands like carbenes.

Aknowledgements

The authors thank financial support from the PICS grant 4873 (CNRS)/09-03-91060 (RFBR), Spanish MICINN and CAM (Grants CTQ2010-20714-CO2-01/BQU, Consolider-Ingenio 2010, CSD2007-00006, S2009/PPQ-1634, and Ramón y Cajal contract to I.F.). CALMIP (France) is acknowledged for HPC resources (Grant p1006). R.B. thanks the French MESR for a PhD fellowship.

Notes and references

^aLaboratoire de Chimie de Coordination du CNRS, 205 route de Narbonne, BP 44099, 31077 Toulouse CEDEX 4 (France); Fax: +33 5 61 55 30 03; Tel: +33 5 61 33 31 71; E-mail: noel.lugan@lcc-toulouse.fr

^bUniversité de Toulouse, UPS, INPT, 31077 Toulouse CEDEX 4, (France)

^cDepartamento de Química Orgánica, Facultad de Química, Universidad Complutense, 28040 Madrid (Spain)

^dA. N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, 28 Vavilov str., GSP-1, B-334, 119991 Moscow (Russia)

†Electronic Supplementary Information (ESI) available: DFT computational details, details on the multipolar refinement for **2**. See DOI: 10.1039/b000000x/

‡Crystal data for **2**: C₁₂H₁₅MnO₃, *M* = 262.175; monoclinic, P2₁/c, *a* = 11.1515(1) Å, *b* = 7.8616(1) Å, *c* = 14.1583(2) Å, β = 109.389(7)°, *V* = 1170.84(6) Å³, *T* = 100(1) K, *Z* = 4, *F*₀₀₀ = 544; *D*_c = 1.486 g/cm³; μ = 1.114 mm⁻¹. 168793 Bragg reflections were used up to $\sin\theta/\lambda = 1.1$ Å⁻¹. Final multipolar refinement of 488 parameters against 11120 observed reflections (*I* > 3σ(*I*)) converged to *R* = 0.0130 and *R*_w = 0.0176, *GOF* = 1.13. CCDC 907309.

- 1 B. E. R. Schilling, R. Hoffmann and D. L. Lichtenberger *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 585.
- 2 K. G. Caulton, *Coord. Chem. Rev.* **1981**, *38*, 1-61.
- 3 a) S. Fontana, U. Schubert and E. O. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *146*, 39; b) U. Schubert, *Organometallics* **1982**, *1*, 1085; c) C. S. Yi, G. L. Geoffroy, C. A. White and R. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3806; d) Y. Yong, C. Jiabi, W. Xiaoying, W. Qiangjin and L. Qiutan, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *516*, 81; e) C. Mongin, N. Lugan and R. Mathieu, *Organometallics* **1997**, *16*, 3873; g) R. Streubel, M. Hobbold, J. Jeske and P. G. Jones, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *595*, 12; h) A. Rabier, N. Lugan and R. Mathieu, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617–618*, 681.
- 4 a) C. Mongin, K. Gruet, N. Lugan and R. Mathieu, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 7341; b) E. O. Fischer, J. Chen, J. and U. Schubert, *Z. Naturforsch.* **1982**, *B37*, 1284; c) D. A. Valyaev, M. G. Peterleitner, L. I. Leont'eva, L. N. Novikova, O. V. Semeikin, V. N. Khrustalev, M. Yu. Antipin, N. A. Ustynyuk, B. W. Skelton and A. H. White A. H., *Organometallics* **2003**, *22*, 5491.
- 5 H. Fischer, K. Weissenbach, C. Karl and A. Geyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 339.
- 6 For the only exception of a horizontal conformation mode see: M. Landman, W. Barnard, P. H. Van Rooyen and D. C. Liles *J. Mol. Struct.* **2012**, *1021*, 76.
- 7 N. M. Kostić and R. F. Fenske, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3879.
- 8 a) D. A. Valyaev, R. Brousses, N. Lugan, I. Fernández and M. A. Sierra, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6602; b) I. Fernández, N. Lugan and G. Lavigne, *Organometallics* **2012**, *31*, 1155.
9. a) I. Fernández, F. P. Cossío, A. Arrieta, B. Lecea, M. J. Mancheño, M. A. Sierra, *Organometallics* **2004**, *23*, 1065; b) D. M. Andrada, M. E. Zoloff Michoff, I. Fernández, A. M. Granados, M. A. Sierra, *Organometallics* **2007**, *26*, 5854.
- 10 The corresponding π -(C2≡O)→ σ^* (C-H2) delocalization was not evidenced by the SOPT of the NBO method ($\Delta E^{(2)} < -0.5$ kcal.mol⁻¹).
- 11 Computed associated SOPT energies $\Delta E^{(2)}$ of -0.95, -0.87, and -0.71 kcal.mol⁻¹ for the σ (C-H5a)→ π^* -(C1≡O), σ (C-H5b)→ π^* -(C2≡O), and π -(C1≡O)→ σ^* (C-H5a) delocalizations.
- 12 R. F. W. Bader, "Atoms in Molecules: a Quantum Theory", Clarendon Press, Oxford, 1990.
- 13 C. Jelsch, B. Guillot, A. Lagoutte and C. Lecomte, *J. Appl. Cryst.*, **2004**, *38*, 38.
- 14 A. Stash and V. J. Tsirelson, *J. Appl. Cryst.*, **2002**, *35*, 371.
- 15 T. A. Keith, *AIMAll*; aim.tkgristmill.com, 2012.
- 16 L. Farrugia, C. Evans, D. Lentz, M. Roemert, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1251.

- 17 a) The topology of π -carbocyclic/transition metal complexes arrangement has been studied in details and is out of the focus of the present communication. See ref. 16 and references therein, and ref. 17b; b) A. O. Borissova, M. Y. Antipin, K. A. Lyssenko, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 10845.
- 18 Koch, P. L. A. Popelier, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 9747.
- 19 a) E. Espinosa, E. Molins and C. Lecomte, *Chem. Phys. Lett.* 1998, *285*, 170; b) E. Espinosa, I. Alkorta, I. Rozas, J. Elguero, E. Molins, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *336*, 457.
- 20 a) $E_{\text{int}} = -313.754$ V, where E_{int} is the interaction energy (in kcal.mol⁻¹); b) Yu. V. Nelyubina, M. Yu Antipin, K. A. Lyssenko, *Russ. Chem. Rev.* **2010**, *79*, 167.
- 21 L. J. Farrugia and H. M. Senn, *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 738.
- 22 First, the (η^5 -MeCp)Mn unit here shows the expected [5, 5, 1+1] topology and second, no *bcp*'s could be evidenced in the median Me/MeCp region, probably in correlation with the slightly different orientation of the methyl group in the gas-phase-optimized molecule (Table 1).
- 23 a) P. M. Dominiak, E. Espinosa and J. G. Ángyán, "Intermolecular interaction energies from experimental charge density studies." in *Modern Charge-Density Analysis*, C. Gatti and P. Macchi (eds.), **2012**, Springer, London, pp 387-433. b) For a recent perspective review see: K. A. Lyssenko, *Mendeleev Commun.* **2012**, *22*, 1 and reference therein.

On the incidence of non-covalent intramolecular interligand interactions on the conformation of carbene complexes: a case study

Noël Lugan,^{ab*} Israel Fernández,^{c*} Rémy Brousses,^{ab} Dmitry A. Valyaev,^{abd} Guy Lavigne^{ab} and N. A. Ustynyuk^d

Supplementary Information

Experimental section	2
X-ray diffraction studies	2
Computational details	
References	4
Table 1S. Crystal data and structure refinements for complex 2	5
Table 2S. Bond Distances (Angstrom) for complexes 2 .	7
Table 3S. Selected bond angles (°) for complexes 2	8
Table 4S. Multipolar parameters for complex 2	10
Table 5S. Values of the experimental and theoretical (<i>italic</i>) orthodox parameters at bond critical points.	15
Table 6S. Cartesian coordinates (in Å) and total energies (in a.u., non corrected zero-point vibrational energies included) of all the stationary points discussed in the text.	19
Figure 1S. Residual electron density maps for 2 after the multipolar refinement.	22
Figure 2S. Laplacian of the experimental (left) and theoretical (right, M06L/def2-TZVPP level) electron density for 2 in various planes.	23
Figure 3S. Theoretical molecular graph based on for the gas-phase optimized geometry (M06L/def2-TZVPP level).for complex 2 (M06L/def2-TZVPP level)..	25

Experimental section

X-ray Diffraction Studies. A parallelipedic-shaped yellow crystal of **2** of dimensions 0.40 x 0.40 x 0.35 mm³ was mounted on a Bruker D8 diffractometer equipped with APEX II detector and an Oxford Cryosystem N₂ gas stream low-temperature device. Graphite-monochromatized Mo K_α radiation was used for collecting diffraction data at a temperature of $T = 100(\pm 1)$ K. The frames were reduced using the APEX2 suite of programs.^{1S} Semi-empirical absorption corrections using spherical harmonics were applied using the SADABS procedure as implemented in APEX2. The resulting 168793 reflections ($\langle \text{redundancy} \rangle = 9$) were merged in Laue group $2/m$ with the use of the program SORTAV^{2S} to give 17253 unique reflections up to a resolution S of 1.21 Å⁻¹ ($R_{\text{int}} = 0.0246$) providing 94.6 % of data $2.7^\circ < \theta < 68.4^\circ$. The multipolar refinement was conducted on a complete data set by limiting the resolution to $S = 1.1$ Å⁻¹. Other crystallographic and data collection details are given in Table 2S.

In a first step, the crystal structure was solved using SIR92,^[3S] then refined in a classical manner by full matrix least-squares on F^2 using the SHELX program.^[4S] Details of this initial refinement are given in Table 2S. Subsequent multipole refinement was carried out within the Hansen-Coppens formalism^[5S] using the MoPro package.^[6S] The positions for the hydrogen atoms were allowed to vary in a restrained model as implemented in MoPro [$Csp^2-H = 1.083$ Å ; $Csp^3-H = 1.093$ Å], whereas their anisotropic temperature factors were estimated by the method of Madsen^{7S} using the SHADE2 web server^{8S} and held fixed during the multipolar refinement procedure. An electroneutrality constraint was systematically applied. The multipole expansion was truncated at the hexadecapole level ($l_{\text{max}} = 4$) for Mn and at the octupole level ($l_{\text{max}} = 3$) for C and O atoms. A H-C bond directed dipole ($l_{\text{max}} = 2$) was introduced for the hydrogen atoms. The positions and the thermal parameters for non-hydrogen atoms were first refined using high resolution data only ($1.1 > S > 0.7$ Å⁻¹). Then the valence electron density was fitted using low resolution data only ($S < 0.7$ Å⁻¹) in successive cycles on P_v , κ , $P_{lm\pm}$ and κ' parameters, until convergence was reached. For Mn, the multipoles were allowed to refine assuming 3d⁵ valence configuration, the 4s electrons being set in the core. Two sets of κ/κ' for the two type of chemically different O atoms (Mn-CO, OEt) and four sets of κ/κ' for the four type of chemically different C atoms (Mn-CO, Mn=C, C₅H₅, Csp^3) were used and refined. The κ' parameters for the hydrogen atoms were fixed to 1.2. In the final cycles of refinement, all parameters were allowed to vary (within the limits of the above constraints and restraints), with data for which $I > 3\sigma(I)$, truncated at 1.1 Å⁻¹.

The Hirshfeld rigid bond test^{9S} is respected for all light atoms-light atoms bonds, all $\Delta(\text{msda})$ values being less than 1.0×10^{-3} Å². The Mn-C bonds, however, do not totally fulfil the Hirshfeld criterion. The $\Delta(\text{msda})$ for the Mn-C_{Cp ring} were actually found in a $1.6-2.0 \times 10^{-3}$ Å² range, while for the Mn-Ccarbene bond and the two Mn-CO bonds, values were 1.2×10^{-3} Å², and $1.0-3 \times 10^{-3}$ Å², respectively. Attempts to improve those values by introducing anharmonic thermal parameters for Mn remained inconclusive, so these were not considered further.

Final multipolar parameters for complex **2** are given in Table 5S. The kinetic energy densities values $G(\rho)$ given in that table were estimated using the approximation of Abramov,^{10S} while the corresponding potential energy densities values $V(\rho)$ were obtained from the local virial theorem, $V(\rho) = 1/4 \nabla^2 \rho(r) - 2G(\rho)$.

The analysis of the topology of the electron density was carried out using WinXPro program package.^{11S} Topological parameters at selected bond critical points in **2** are shown in Table 6S, along with those resulting from the analysis of the theoretical ED distribution.

Computational Details. All the calculations reported in this paper were obtained with the GAUSSIAN 09 suite of programs.^{12S} Dispersion-corrected meta-hybrid M06L functional, which has been recommended to account for weak interactions,^{13S} in combination with the triple- ξ quality plus two sets of polarization functions def2-TZVPP^{14S} basis set for all atoms have been used. All complexes were characterized by frequency calculations,^{15S} and have positive definite Hessian matrices.

Donor-acceptor interactions were computed using the natural bond orbital (NBO)^{16S} method. The energies associated with these two-electron interactions have been computed according to the following equation:

$$\Delta E_{\phi\phi^*}^{(2)} = -n_{\phi} \frac{\langle \phi^* | \mathbb{F} | \phi \rangle^2}{\varepsilon_{\phi^*} - \varepsilon_{\phi}}$$

where \mathbb{F} is the DFT equivalent of the Fock operator and ϕ and ϕ^* are two filled and unfilled Natural Bond Orbitals having ε_{ϕ} y ε_{ϕ^*} and energies, respectively; n_{ϕ} stands for the occupation number of the filled orbital.

Wavefunctions for AIM calculations for **2** were computed at the M06L/def2-TZVPP level using the gas-phase fully optimized geometry at the M06L/def2-TZVPP level.

References

- 1S Bruker (2011). APEX2 (Version 2011.2-0). Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- 2S R. H. Blessing, *J. Appl. Crystallogr.* **1989**, *22*, 396.
- 2S L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 837.
- 3S A. Altomare, G. Casciarano, C. Giacovazzo, and A. Guagliardi, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 343.
- 4S G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, *A64*, 112.
- 5S N. K. Hansen and P. Coppens, *Acta Crystallogr.* **1978**, *A34*, 909.
- 6S C. Jelsch, B. Guillot, A. Lagoutte and C. Lecomte, *J. Appl. Cryst.* **2004**, *38*, 38.
- 7S O. J. Madsen, *Appl. Crystallogr.* **2006**, *39*, 757.
- 8S SHADE2 server: <http://shade.ki.ku.dk/docs/index.html>
- 9S F. L. Hirschfeld, *Acta Crystallogr.* **1976**, *A32*, 239.
- 10S A. Stash and V. Tsirelson, *V. J. Appl. Crystallogr.* **2002**, *35*, 371.
- 11S Y. A. Abramov, *Acta. Crystallogr., Sect A.* **1997**, *53*, 264.
- 12S Gaussian 09, Revision B.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- 13S Y. Zhao and D. G. Truhlar, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 157.
- 14S F. Weigend and R. Alhrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297.
- 15S J. W. McIver and A. K. Komornicki, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 2625.

16S a) J. P. Foster and F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7211; b) A. E. Reed and F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 1736; c) A. E. Reed, R. B. Weinstock and F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735; d) A. E. Reed, L. A. Curtiss and F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899.

Table 1S. Crystal Data and Details of the Structure Determination for Complex **2**.

	Crystal data
Complex	2
Empirical formula	C ₁₂ H ₁₅ MnO ₃
<i>M_r</i>	262.175
<i>T</i> / K	100
λ / Å	0.71069
Crystal system	monoclinic
Space group (no.)	P2 ₁ /c (#14)
<i>a</i> / Å	11.1515(2)
<i>b</i> / Å	7.8616(1)
<i>c</i> / Å	14.1583(2)
α °	90
β °	109.389(7)
γ °	90
<i>V</i> / Å ³	1170.84(6)
<i>Z</i>	4
<i>D_c</i> / g.cm ⁻³	1.486
μ / mm ⁻¹	1.114
F(000)	544
Number of measured reflctns (<redundancy>)	168634 (9)
Number of independant reflctns (<i>R</i> _{int})	17263 (2.46)
	SHELX refinement (S < 0.8 Å⁻¹)
2 θ _{max} / °	52.74
Completeness to θ _{max} (%)	0.99
Index range, <i>hkl</i>	-13<h<13 -9<k<9 -17<l<17
Independent reflections	2385
Parameters	156
<i>R</i> [I>2 σ (I)] (calculated against <i>F</i> ²)	0.0209
<i>R_w</i> [I>2 σ (I)] (calculated against <i>F</i> ²)	0.0681
<i>R</i> (all data) (calculated against <i>F</i> ²)	0.0211
<i>R_w</i> (all data) (calculated against <i>F</i> ²)	0.0685
$\Delta\rho$ _{max/min} / e.Å ⁻³	0.422/-0.314

Table 1S (continued)

	MoPro refinement ($S < 1.1 \text{ \AA}^{-1}$)
$\theta_{\max}/^\circ$	53.2
Completeness to θ_{\max} (%)	0.99
Index range, hkl	-27<h<27 -19<k<19 -34<l<34
Independent reflections ($I > 3\sigma(I)$)	11120
Parameters /restraints	488 / 61
<i>GOF</i>	1.13
$R [I > 3\sigma(I)]$ (calculated against F)	0.0130
$R_w [I > 3\sigma(I)]$ (calculated against F)	0.0176
$\Delta\rho_{\max/\min}/\text{e.\AA}^{-3}$	0.23/-0.25

Table 2S. Bond Distances (Å) for complex **2**.

(1) (a) Terry, M. R.; Mercado, L. A.; Kelley, C.; Geoffroy, G. L.; Nombel, P.; Lugan, N.; Mathieu, R.; Ostrander, R. L.; Owens-Waltermire, B. E.; Rheingold, A. L. *Organometallics* **1994**, *13*, 843; (b) Alt, H. G.; Engelhardt, H. E.; Steinlein, E. *J. Organomet. Chem.* **1988**, *344*, 227; (c) Rabier, A.; Lugan, N.; Mathieu, R.; Geoffroy, G. L. *Organometallics* **1994**, *13*, 4676; (d) Gimenez, C.; Lugan, N.; Mathieu, R.; Geoffroy, G. L. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *517*, 133.

Mn1-C3	1.9012(2)
Mn1-C2	1.7798(3)
Mn1-C1	1.7835(3)
Mn1-C11	2.1815(2)
5 Mn1-C14	2.1596(3)
Mn1-C13	2.1599(3)
Mn1-C12	2.1621(2)
Mn1-C15	2.1734(2)
C1-O1	1.1609(4)
10 C2-O2	1.1635(4)
C3-O3	1.3338(3)
C3-C4	1.5163(3)
C4-H4a	1.093
C4-H4c	1.093
15 C4-H4b	1.093
C5-O3	1.4416(4)
C5-C6	1.5079(4)
C5-H5b	1.093
C5-H5a	1.093
20 C6-H6c	1.093
C6-H6a	1.093
C6-H6b	1.093
C11-C12	1.4237(4)
C11-C15	1.4298(3)
25 C11-C16	1.4984(4)
C12-C13	1.4265(4)
C12-H12	1.083
C13-C14	1.4223(4)
C13-H13	1.083
30 C14-C15	1.4195(4)
C14-H14	1.083
C15-H15	1.083
C16-H16a	1.093
C16-H16b	1.093
35 C16-H16c	1.093

Table 3S. Selected bond angles (°) for complex **2**

Mn1-C3-O3	131.32(2)	50 C6-C5-H5b	110.0(5)
Mn1-C3-C4	124.68(2)	C6-C5-H5a	111.0(4)
5 Mn1-C2-O2	173.99(3)	C11-Mn1-C14	64.25(1)
Mn1-C1-O1	178.00(3)	C11-Mn1-C13	64.43(1)
Mn1-C11-C12	70.13(2)	C11-Mn1-C12	38.26(1)
Mn1-C11-C15	70.53(2)	55 C11-Mn1-C15	38.332(9)
Mn1-C11-C16	128.20(3)	C11-C12-13	108.60(2)
10 Mn1-C14-C15	71.404(10)	C11-C12-H12	124.2(5)
Mn1-C14-C13	70.79(2)	C11-C15-C14	108.24(2)
Mn1-C14-H14	122.9(4)	C11-C15-H15	124.6(4)
Mn1-C13-C14	70.76(2)	60 C11-C16-H16a	111.9(6)
Mn1-C13-C12	70.81(1)	C11-C16-H16b	110.5(6)
15 Mn1-C13-H13	124.6(5)	C11-C16-H16c	111.7(4)
Mn1-C12-C11	71.61(1)	C12-Mn1-C14	64.23(1)
Mn1-C12-C13	70.65(2)	C12-Mn1-C13	38.54(1)
Mn1-C12-H12	125.5(4)	65 C12-Mn1-C15	64.02(1)
Mn1-C15-C11	71.14(2)	C12-C11-C15	107.31(2)
20 Mn1 C15 C14	70.35(2)	C12-C11-C16	126.50(4)
Mn1-C15-H15	123.3(4)	C12-C13-C14	107.51(2)
C1-Mn1-C3	92.13(1)	C12-C13-H13	126.2(5)
C1-Mn1-C2	89.69(1)	70 C13-Mn1-C14	38.45(1)
C1-Mn1-C11	144.02(1)	C13-Mn1-C15	64.24(1)
25 C1-Mn1-C14	89.66(1)	C13-C14-C15	108.35(3)
C1-Mn1-C13	110.64(1)	C13-C14-H14	126.3(5)
C1-Mn1-C12	149.15(1)	C13-C12-H12	127.1(5)
C1-Mn1-C15	106.04(1)	75 C14-Mn1-C15	38.25(1)
C2-Mn1-C3	98.55(1)	C14-C15-H15	127.1(4)
30 C2-Mn1-C11	89.49(1)	C14-C13-H13	126.3(5)
C2-Mn1-C14	130.30(2)	C15-C11-C16	126.03(3)
C2-Mn1-C13	153.91(1)	C15-C14-H14	125.4(5)
C2-Mn1-C12	119.35(1)	80 O3-C5-H5b	106.2(5)
35 C2-Mn1-C15	95.16(1)	O3-C5-H5a	110.4(5)
C3-Mn1-C11	123.53(1)	H4a-C4-H4c	107.1(7)
C3-Mn1-C14	131.14(1)	H4a-C4-H4b	112.7(8)
C3-Mn1-C13	96.911(10)	H4b-C4-H4c	105.2(8)
C3-Mn1-C12	93.390(9)	85 H5a-C5-H5b	111.4(7)
40 C3-Mn1-C15	157.276(10)	H6a-C6-H6c	109.9(7)
C3-O3-C5	122.60(3)	H6a-C6-H6b	108.1(7)
C3-C4-H4a	116.2(5)	H6b-C6-H6c	109.9(8)
C3-C4-H4c	105.5(6)	H16a-C16-H16b	108.3(8)
C3-C4-H4b	109.3(6)	90 H16a-C16-H16c	107.0(9)
45 C4-C3-O3	103.96(2)		
C5-C6-H6c	110.2(6)		
C5-C6-H6a	109.1(5)		
C5-C6-H6b	109.7(4)		
C6-C5-O3	107.75(3)		

Table 4S. Multipolar parameters for complex **2**.

atom:	Mn1
system coord.	D_0 Z Mn1 C3 X
5 κ, κ'	1.020558 0.959931
Pv	5.9730
P00	0.0000
P1m \pm	-0.0250 0.0300 -0.0040
P2m \pm	-0.0060 0.0080 -0.0620 -0.0630 -0.0280
10 P3m \pm	0.0030 0.0020 0.0100 -0.0190 -0.0170 0.0260 0.0030
P4m \pm	0.0050 -0.0160 0.0110 0.0000 0.2390 -0.0010 -0.0060 0.1260 0.0310
atom:	C1
system coord.	Mn1 Z C1 O1 X
κ, κ'	1.035549 0.974894
15 Pv	4.2310
P00	0.0000
P1m \pm	0.0330 0.0230 0.0150
P2m \pm	-0.0030 0.0130 0.3840 -0.0140 0.0250
P3m \pm	-0.0070 -0.0040 -0.0080 -0.0850 0.0170 -0.0230 -0.0020
20 atom:	C2
system coord.	Mn1 Z C2 O2 X
κ, κ'	1.035549 0.974894
Pv	4.2800
P00	0.0000
25 P1m \pm	0.0120 0.0390 -0.0640
P2m \pm	-0.0050 -0.0110 0.3830 -0.0320 0.0540
P3m \pm	0.0000 -0.0070 -0.0060 -0.1480 0.0100 -0.0230 0.0310
atom:	C3
system coord.	C4 X C3 O3 Y
30 κ, κ'	1.042077 0.754973
Pv	3.8230
P00	0.0000
P1m \pm	-0.2020 0.0240 -0.1780
P2m \pm	0.1630 0.0310 -0.3800 0.0240 0.0250
35 P3m \pm	-0.1770 -0.0070 -0.0460 0.0330 -0.0820 0.0110 0.4020
atom:	C4
system coord.	C3 Z C4 H4a X
κ, κ'	1.006377 0.796315
Pv	4.4030
40 P00	0.0000
P1m \pm	0.0160 -0.1450 -0.0500
P2m \pm	0.0010 -0.0410 -0.0650 -0.0440 -0.0090
P3m \pm	0.0190 0.0670 -0.0450 0.5350 -0.0420 -0.0640 -0.0800
atom:	C5
45 system coord.	O3 X C5 C6 Y
κ, κ'	1.006377 0.796315
Pv	4.4420
P00	0.0000
P1m \pm	-0.0710 0.2000 -0.2100
50 P2m \pm	0.0650 0.0020 0.1510 -0.0230 -0.1920
P3m \pm	-0.1570 -0.0080 -0.1690 0.2920 -0.1940 -0.0310 0.3340

Table 4S (continued)

atom:	C6
system coord.	C5 Z C6 H6a X
5 κ, κ'	1.006377 0.796315
Pv	4.4910
P00	0.0000
P1m±	-0.0200 -0.0680 -0.0210
P2m±	-0.0180 -0.0240 -0.0470 0.0540 -0.0420
10 P3m±	0.0310 0.1000 -0.0300 0.3910 -0.0080 0.0310 0.2640
atom:	C11
system coord.	D_0 X C11 Mn1 Z
κ, κ'	1.033709 0.780684
Pv	3.8900
15 P00	0.0000
P1m±	0.0360 0.0390 0.0240
P2m±	-0.0020 0.0250 -0.2820 0.0400 0.0500
P3m±	0.0220 -0.0100 0.0080 0.0480 0.0490 -0.0180 -0.3990
atom:	C12
20 system coord.	D_0 X C12 Mn1 Z
κ, κ'	1.033709 0.780684
Pv	4.1350
P00	0.0000
P1m±	-0.0710 0.0060 -0.0030
25 P2m±	-0.0070 0.0140 -0.2950 -0.0710 0.0710
P3m±	0.0110 0.0530 0.0210 0.0270 0.0210 0.0700 -0.4300
atom:	C13
system coord.	D_0 X C13 Mn1 Z
κ, κ'	1.033709 0.780684
30 Pv	4.0430
P00	0.0000
P1m±	-0.0200 -0.0360 0.0260
P2m±	0.0030 -0.0160 -0.3030 -0.0120 0.1380
P3m±	0.0160 -0.0100 0.0070 0.0310 0.0760 -0.0380 -0.4340
35 atom:	C14
system coord.	D_0 X C14 Mn1 Z
κ, κ'	1.033709 0.780684
Pv	4.0020
P00	0.0000
40 P1m±	0.0710 -0.0400 0.0620
P2m±	0.0510 -0.0200 -0.3490 0.0120 0.0600
P3m±	0.0430 -0.0380 -0.0160 0.0490 0.0240 0.0310 -0.4420
atom:	C15
system coord.	D_0 X C15 Mn1 Z
45 k, k'	1.033709 0.780684
Pv	3.9570
P00	0.0000
P1m±	0.1620 -0.0210 -0.0320
P2m±	0.0360 -0.0460 -0.2950 0.0070 0.0600
50 P3m±	0.0030 -0.0230 -0.0270 0.0310 0.0600 0.0130 -0.4400
atom:	C16
system coord.	C11 Z C16 H6a X
κ, κ'	1.006377 0.796315
Pv	4.1410
55 P00	0.0000
P1m±	0.0410 -0.0830 0.0100
P2m±	-0.0140 -0.0180 -0.0470 -0.0200 0.0250
P3m±	-0.0530 -0.0280 0.0150 0.3730 0.0140 0.0370 0.2330

Table 4S (continued)

atom:	O1
system coord.	C1 Z O1 Mn1 Y
5 κ , κ'	0.989052 1.004645
Pv	6.5360
P00	0.0000
P1m \pm	-0.0070 0.0190 -0.0360
P2m \pm	0.0020 0.0120 0.0570 -0.0140 -0.0290
10 P3m \pm	0.0250 -0.0150 0.0190 -0.0110 0.0090 0.0040 0.0330
atom:	O2
system coord.	C2 Z O2 Mn1 Y
κ , κ'	0.989052 1.004645
Pv	6.5000
15 P00	0.0000
P1m \pm	-0.0410 0.0210 -0.0620
P2m \pm	0.0180 0.0080 0.0500 0.0060 -0.0320
P3m \pm	-0.0020 0.0250 0.0300 -0.0170 0.0210 0.0210 0.0500
atom:	O3
20 system coord.	C3 X O3 C5 Y
κ , κ'	0.991614 0.936490
Pv	6.4780
P00	0.0000
P1m \pm	-0.0930 -0.0330 -0.0320
25 P2m \pm	0.0370 0.0010 0.0170 -0.0180 -0.0060
P3m \pm	0.0200 0.0070 -0.0300 -0.0140 0.0010 -0.0040 0.1040
atom:	H4a
system coord.	C4 Z H4a Mn1 X
κ , κ'	1.201352 1.200000
30 Pv	0.5910
P00	0.0000
P1m \pm	0.0000 0.1680 0.0000
atom:	H4b
system coord.	C4 Z H4b Mn1 X
35 κ , κ'	1.201352 1.200000
Pv	0.5910
P00	0.0000
P1m \pm	0.0000 0.1140 0.0000
atom:	H4c
40 system coord.	C4 Z H4c Mn1 X
κ , κ'	1.201352 1.200000
Pv	0.5910
P00	0.0000
P1m \pm	0.0000 0.1230 0.0000
45 atom:	H5a
system coord.	C5 Z H5a O3 X
κ , κ'	1.201352 1.200000
Pv	0.6930
P00	0.0000
50 P1m \pm	0.0000 0.0990 0.0000
atom:	H5b
system coord.	C5 Z H5b O3 X
κ , κ'	1.201352 1.200000
Pv	0.8820
55 P00	0.0000
P1m \pm	0.0000 0.0920 0.0000

Table 4S (continued)

atom:	H6a
system coord.	C6 Z H6a C5 X
5 κ, κ'	1.201352 1.200000
Pv	0.8280
P00	0.0000
P1m \pm	0.0000 0.2020 0.0000
atom:	H6b
10 system coord.	C6 Z H6b C5 X
κ, κ'	1.201352 1.200000
Pv	0.8280
P00	0.0000
P1m \pm	0.0000 0.0990 0.0000
atom:	H6c
15 system coord.	C6 Z H6c C5 X
κ, κ'	1.201352 1.200000
Pv	0.8280
P00	0.0000
20 P1m \pm	0.0000 0.1460 0.0000
atom:	H16a
system coord.	C16 Z H16a C11 X
κ, κ'	1.201352 1.200000
Pv	0.7920
25 P00	0.0000
P1m \pm	0.0000 0.1780 0.0000
atom:	H16b
system coord.	C16 Z H16b C11 X
κ, κ'	1.201352 1.200000
30 Pv	0.7920
P00	0.0000
P1m \pm	0.0000 0.1880 0.0000
atom:	H16c
system coord.	C16 Z H16c C11 X
35 κ, κ'	1.201352 1.200000
Pv	0.7920
P00	0.0000
P1m \pm	0.0000 0.1450 0.0000
atom:	H12a
40 system coord.	C12 Z H12a Mn1 X
κ, κ'	1.338664 1.200000
Pv	0.6180
P00	0.0000
P1m \pm	0.0000 0.1290 0.0000
atom:	H13a
45 system coord.	C13 Z H13a Mn1 X
κ, κ'	1.338664 1.200000
Pv	0.6150
P00	0.0000
50 P1m \pm	0.0000 0.1300 0.0000
atom:	H14a
system coord.	C14 Z H14a Mn1 X
κ, κ'	1.338664 1.200000
Pv	0.6150
55 P00	0.0000
P1m \pm	0.0000 0.1750 0.0000

Table 4S (continued)

atom:	H15a
system coord.	C15 Z H15a Mn1 X
5 κ , κ'	1.338664 1.200000
Pv	0.6180
P00	0.0000
P1	

Table 5S Values of the experimental and theoretical^a (*italic*) orthodox parameters^b at the bond critical points in **2**.

	d	d₁	d₂	ρ(r)	∇²ρ(r)	λ₁	λ₂	λ₃	ε	G(r)	G(r)/ρ(r)	V(r)	E_{int}
Interatomic bonds													
5	Mn1-C1	1.784	0.92	0.87	1.03	14.10	-5.08	-4.82	24.00	0.05	1.50	1.46	-2.02
		<i>1.781</i>	<i>0.90</i>	<i>0.88</i>	<i>1.03</i>	<i>13.31</i>	<i>-4.07</i>	<i>-4.01</i>	<i>21.39</i>	<i>0.01</i>	<i>1.40</i>	<i>1.36</i>	<i>-1.87</i>
	Mn1-C2	1.780	0.92	0.86	1.01	14.82	-4.71	-4.67	24.20	0.01	1.51	1.49	-1.99
		<i>1.776</i>	<i>0.90</i>	<i>0.88</i>	<i>1.04</i>	<i>13.35</i>	<i>-4.33</i>	<i>-3.84</i>	<i>21.52</i>	<i>0.13</i>	<i>1.42</i>	<i>1.37</i>	<i>-1.91</i>
	Mn1-C3	1.901	0.95	0.95	0.99	7.58	-5.14	-4.44	17.16	0.16	1.15	1.16	-1.76
10		<i>1.900</i>	<i>0.94</i>	<i>0.96</i>	<i>0.89</i>	<i>8.36</i>	<i>-4.07</i>	<i>-3.44</i>	<i>15.87</i>	<i>0.18</i>	<i>0.95</i>	<i>1.07</i>	<i>-1.31</i>
	Mn1-C11	2.167	1.10	1.08	0.41	5.98	-1.62	-0.21	7.80	6.60	0.46	1.12	-0.50
		<i>2.169</i>	<i>1.07</i>	<i>1.11</i>	<i>0.50</i>	<i>5.30</i>	<i>-1.55</i>	<i>-0.48</i>	<i>7.33</i>	<i>2.24</i>	<i>0.51</i>	<i>1.03</i>	<i>-0.65</i>
	Mn1-C12	not detected											
		<i>2.153</i>	<i>1.06</i>	<i>1.10</i>	<i>0.50</i>	<i>5.80</i>	<i>-1.54</i>	<i>-0.44</i>	<i>7.78</i>	<i>2.49</i>	<i>0.54</i>	<i>1.09</i>	<i>-0.68</i>
15	Mn1-C13	2.160	1.10	1.12	0.41	5.85	-1.72	-0.08	7.65	19.64	0.46	1.11	-0.50
		<i>2.151</i>	<i>1.05</i>	<i>1.11</i>	<i>0.49</i>	<i>6.05</i>	<i>-1.67</i>	<i>-0.15</i>	<i>7.87</i>	<i>10.21</i>	<i>0.56</i>	<i>1.13</i>	<i>-0.69</i>
	Mn1-C14	2.160	1.10	1.08	0.40	6.08	-1.66	-0.02	7.77	72.65	0.46	1.14	-0.50
		<i>2.145</i>	<i>1.06</i>	<i>1.09</i>	<i>0.52</i>	<i>5.35</i>	<i>-1.70</i>	<i>-0.72</i>	<i>7.77</i>	<i>1.38</i>	<i>0.53</i>	<i>1.02</i>	<i>-0.68</i>
	Mn1-C15	not detected											
20		<i>2.157</i>	<i>1.06</i>	<i>1.11</i>	<i>0.49</i>	<i>5.76</i>	<i>-1.70</i>	<i>-0.14</i>	<i>7.60</i>	<i>11.35</i>	<i>0.54</i>	<i>1.09</i>	<i>-0.67</i>
	C1-O1	1.161	0.41	0.75	3.47	-27.58	-34.37	-32.25	39.03	0.07	5.10	1.47	-12.12
		<i>1.158</i>	<i>0.39</i>	<i>0.77</i>	<i>3.09</i>	<i>17.90</i>	<i>-31.93</i>	<i>-31.86</i>	<i>81.69</i>	<i>0.00</i>	<i>6.79</i>	<i>2.20</i>	<i>-12.34</i>
	C2-O2	1.164	0.42	0.75	3.49	-33.00	-36.12	-33.01	36.14	0.09	4.91	1.41	-12.14
		<i>1.160</i>	<i>0.39</i>	<i>0.77</i>	<i>3.07</i>	<i>17.36</i>	<i>-31.64</i>	<i>-31.50</i>	<i>80.51</i>	<i>0.00</i>	<i>6.71</i>	<i>2.19</i>	<i>-12.20</i>
25	C3-C4	1.516	0.76	0.76	1.69	-12.03	-11.94	-11.17	11.08	0.07	1.37	0.81	-3.58
		<i>1.508</i>	<i>0.77</i>	<i>0.74</i>	<i>1.78</i>	<i>-17.30</i>	<i>-12.82</i>	<i>-12.33</i>	<i>7.84</i>	<i>0.04</i>	<i>0.43</i>	<i>0.24</i>	<i>-2.07</i>
	C3-O3	1.334	0.51	0.82	2.15	-13.45	-15.65	-15.26	17.46	0.03	2.24	1.05	-5.43
		<i>1.331</i>	<i>0.44</i>	<i>0.89</i>	<i>2.01</i>	<i>-3.70</i>	<i>-15.85</i>	<i>-13.73</i>	<i>25.88</i>	<i>0.15</i>	<i>2.91</i>	<i>1.44</i>	<i>-6.07</i>
	C4-H4a	1.093	0.76	0.34	1.61	-15.79	-16.93	-13.19	14.33	0.28	1.04	0.65	-3.19
30		<i>1.082</i>	<i>0.67</i>	<i>0.41</i>	<i>1.93</i>	<i>-24.27</i>	<i>-17.97</i>	<i>-17.63</i>	<i>11.33</i>	<i>0.02</i>	<i>0.36</i>	<i>0.19</i>	<i>-2.42</i>
	C4-H4b	1.093	0.77	0.32	1.53	-13.44	-15.90	-12.93	15.39	0.23	1.01	0.66	-2.95
		<i>1.090</i>	<i>0.68</i>	<i>0.41</i>	<i>1.89</i>	<i>-23.43</i>	<i>-17.43</i>	<i>-17.21</i>	<i>11.21</i>	<i>0.01</i>	<i>0.35</i>	<i>0.19</i>	<i>-2.35</i>
	C4-H4c	1.093	0.76	0.33	1.43	-10.59	-14.10	-11.79	15.30	0.20	0.97	0.68	-2.68
		<i>1.094</i>	<i>0.68</i>	<i>0.42</i>	<i>1.86</i>	<i>-22.78</i>	<i>-16.82</i>	<i>-16.74</i>	<i>10.78</i>	<i>0.00</i>	<i>0.37</i>	<i>0.20</i>	<i>-2.33</i>
35	C5-C6	1.508	0.77	0.74	1.77	-10.52	-12.09	-10.11	11.68	0.20	1.60	0.90	-3.93
		<i>1.502</i>	<i>0.77</i>	<i>0.73</i>	<i>1.78</i>	<i>-17.41</i>	<i>-12.78</i>	<i>-12.30</i>	<i>7.66</i>	<i>0.04</i>	<i>0.43</i>	<i>0.24</i>	<i>-2.08</i>
	C5-O3	1.442	0.59	0.85	1.64	-4.30	-11.14	-10.04	16.87	0.11	1.62	0.99	-3.55
		<i>1.436</i>	<i>0.50</i>	<i>0.93</i>	<i>1.63</i>	<i>-10.41</i>	<i>-10.64</i>	<i>-10.03</i>	<i>10.27</i>	<i>0.06</i>	<i>1.46</i>	<i>0.89</i>	<i>-3.65</i>
	C5-H5a	1.093	0.77	0.32	1.81	-16.50	-18.25	-15.77	17.52	0.16	1.39	0.77	-3.93
40		<i>1.090</i>	<i>0.68</i>	<i>0.40</i>	<i>1.96</i>	<i>-25.09</i>	<i>-19.16</i>	<i>-18.33</i>	<i>12.40</i>	<i>0.05</i>	<i>0.31</i>	<i>0.16</i>	<i>-2.37</i>
	C5-H5b	1.093	0.72	0.38	1.70	-11.37	-14.84	-14.34	17.81	0.04	1.41	0.83	-3.61
		<i>1.089</i>	<i>0.69</i>	<i>0.40</i>	<i>1.96</i>	<i>-24.99</i>	<i>-19.09</i>	<i>-18.20</i>	<i>12.29</i>	<i>0.05</i>	<i>0.31</i>	<i>0.16</i>	<i>-2.37</i>

	C6-H6a	1.093	0.70	0.40	1.83	-15.50	-16.05	-14.92	15.47	0.08	1.48	0.81	-4.04	
		<i>1.087</i>	<i>0.67</i>	<i>0.41</i>	<i>1.90</i>	<i>-23.54</i>	<i>-17.36</i>	<i>-17.20</i>	<i>11.03</i>	<i>0.01</i>	<i>0.36</i>	<i>0.19</i>	<i>-2.37</i>	
	C6-H6b	1.093	0.73	0.36	1.83	-15.14	-16.59	-15.85	17.30	0.05	1.48	0.81	-4.03	
		<i>1.088</i>	<i>0.67</i>	<i>0.41</i>	<i>1.90</i>	<i>-23.64</i>	<i>-17.47</i>	<i>-17.30</i>	<i>11.13</i>	<i>0.01</i>	<i>0.36</i>	<i>0.19</i>	<i>-2.37</i>	
5	C6-H6c	1.093	0.72	0.38	1.80	-14.38	-15.71	-15.38	16.71	0.02	1.48	0.82	-3.96	
		<i>1.088</i>	<i>0.67</i>	<i>0.41</i>	<i>1.90</i>	<i>-23.67</i>	<i>-17.49</i>	<i>-17.32</i>	<i>11.15</i>	<i>0.01</i>	<i>0.36</i>	<i>0.19</i>	<i>-2.37</i>	
	C11-C12	1.424	0.70	0.73	2.09	-15.26	-14.79	-12.59	12.11	0.18	2.04	0.97	-5.15	
		<i>1.417</i>	<i>0.71</i>	<i>0.71</i>	<i>2.01</i>	<i>-19.03</i>	<i>-14.66</i>	<i>-11.73</i>	<i>7.35</i>	<i>0.25</i>	<i>0.71</i>	<i>0.36</i>	<i>-2.76</i>	
	C11-C15	1.430	0.70	0.74	2.07	-15.21	-14.69	-12.40	11.87	0.19	2.00	0.96	-5.06	
10		<i>1.425</i>	<i>0.72</i>	<i>0.71</i>	<i>1.98</i>	<i>-18.75</i>	<i>-14.41</i>	<i>-11.71</i>	<i>7.37</i>	<i>0.23</i>	<i>0.69</i>	<i>0.35</i>	<i>-2.69</i>	
	C11-C16	1.498	0.78	0.72	1.75	-11.29	-11.48	-10.97	11.16	0.05	1.51	0.87	-3.81	
		<i>1.487</i>	<i>0.77</i>	<i>0.72</i>	<i>1.80</i>	<i>-17.64</i>	<i>-12.67</i>	<i>-12.27</i>	<i>7.30</i>	<i>0.03</i>	<i>0.46</i>	<i>0.25</i>	<i>-2.15</i>	
	C12-C13	1.427	0.71	0.72	2.01	-13.98	-14.44	-11.95	12.40	0.21	1.91	0.95	-4.81	
		<i>1.418</i>	<i>0.71</i>	<i>0.71</i>	<i>1.99</i>	<i>-18.75</i>	<i>-14.43</i>	<i>-11.57</i>	<i>7.25</i>	<i>0.25</i>	<i>0.71</i>	<i>0.36</i>	<i>-2.73</i>	
15	C12-H12a	1.083	0.73	0.36	1.82	-15.95	-17.97	-16.81	18.82	0.07	1.43	0.79	-3.98	
		<i>1.078</i>	<i>0.68</i>	<i>0.40</i>	<i>1.95</i>	<i>-25.10</i>	<i>-18.60</i>	<i>-18.15</i>	<i>11.66</i>	<i>0.02</i>	<i>0.33</i>	<i>0.17</i>	<i>-2.42</i>	
	C13-C14	1.422	0.72	0.71	2.00	-14.26	-14.36	-12.03	12.13	0.19	1.88	0.94	-4.76	
		<i>1.417</i>	<i>0.71</i>	<i>1.71</i>	<i>2.00</i>	<i>-18.95</i>	<i>-14.53</i>	<i>-11.71</i>	<i>7.29</i>	<i>0.24</i>	<i>0.71</i>	<i>0.35</i>	<i>-2.74</i>	
	C13-H13a	1.083	0.73	0.35	1.86	-17.37	-18.39	-17.47	18.49	0.05	1.44	0.78	-4.10	
20		<i>1.077</i>	<i>0.68</i>	<i>0.40</i>	<i>1.95</i>	<i>-25.12</i>	<i>-18.66</i>	<i>-18.11</i>	<i>11.65</i>	<i>0.03</i>	<i>0.33</i>	<i>0.17</i>	<i>-2.43</i>	
	C14-C15	1.420	0.75	0.67	2.04	-15.59	-14.96	-12.39	11.76	0.21	1.90	0.94	-4.90	
		<i>1.412</i>	<i>0.71</i>	<i>0.70</i>	<i>2.02</i>	<i>-19.27</i>	<i>-14.74</i>	<i>-11.79</i>	<i>7.26</i>	<i>0.25</i>	<i>0.73</i>	<i>0.36</i>	<i>-2.80</i>	
	C14-H14a	1.083	0.71	0.37	1.85	-17.83	-18.12	-17.08	17.36	0.06	1.45	0.79	-4.15	
		<i>1.077</i>	<i>0.68</i>	<i>0.40</i>	<i>1.96</i>	<i>-25.43</i>	<i>-18.82</i>	<i>-18.50</i>	<i>11.89</i>	<i>0.02</i>	<i>0.32</i>	<i>0.16</i>	<i>-2.41</i>	
25	C15-H15a	1.083	0.72	0.36	1.87	-17.76	-18.18	-17.27	17.68	0.05	1.39	0.74	-3.86	
		<i>1.078</i>	<i>0.68</i>	<i>0.40</i>	<i>1.95</i>	<i>-25.11</i>	<i>-18.65</i>	<i>-18.15</i>	<i>11.70</i>	<i>0.03</i>	<i>0.33</i>	<i>0.17</i>	<i>-2.41</i>	
	C16-H16a	1.093	0.71	0.39	1.78	-15.37	-15.66	-14.83	15.13	0.06	1.39	0.78	-3.86	
		<i>1.087</i>	<i>0.67</i>	<i>0.41</i>	<i>1.90</i>	<i>-23.65</i>	<i>-17.53</i>	<i>-17.29</i>	<i>11.18</i>	<i>0.01</i>	<i>0.36</i>	<i>0.19</i>	<i>-2.37</i>	
	C16-H16b	1.093	0.70	0.40	1.76	-15.44	-15.38	-14.49	14.43	0.06	1.34	0.76	-3.76	
30		<i>1.091</i>	<i>0.68</i>	<i>0.42</i>	<i>1.88</i>	<i>-23.22</i>	<i>-17.25</i>	<i>-17.01</i>	<i>11.03</i>	<i>0.01</i>	<i>0.36</i>	<i>0.19</i>	<i>-2.35</i>	
	C16-H16c	1.093	0.71	0.38	1.74	-14.35	-15.33	-14.49	15.47	0.06	1.35	0.78	-3.70	
		<i>1.088</i>	<i>0.68</i>	<i>0.41</i>	<i>1.91</i>	<i>-23.73</i>	<i>-17.61</i>	<i>-17.38</i>	<i>11.26</i>	<i>0.01</i>	<i>0.35</i>	<i>0.19</i>	<i>-2.37</i>	
	Intramolecular interligand weak interactions													
	C1-H5a	2.410	1.43	1.01	0.08	0.97	-0.22	-0.17	1.37	0.28	0.06	0.72	-0.05	2.1
35		<i>2.422</i>	<i>1.44</i>	<i>1.03</i>	<i>0.08</i>	<i>0.95</i>	<i>-0.24</i>	<i>-0.11</i>	<i>1.30</i>	<i>1.22</i>	<i>0.06</i>	<i>0.71</i>	<i>-0.05</i>	<i>2.2</i>
	C2-H5b	2.530	1.40	1.17	0.09	1.07	-0.21	-0.17	1.45	0.25	0.06	0.71	-0.05	2.5
		<i>2.515</i>	<i>1.43</i>	<i>1.18</i>	<i>0.08</i>	<i>0.99</i>	<i>-0.18</i>	<i>-0.05</i>	<i>1.23</i>	<i>2.38</i>	<i>0.06</i>	<i>0.74</i>	<i>-0.05</i>	<i>2.2</i>
	H4a-H12a	2.35	1.27	1.22	0.05	0.64	-0.21	-0.19	1.03	0.11	0.04	0.70	-0.03	1.1
		<i>not detected</i>												
40	H4a-H13a	2.14	1.05	1.22	0.04	0.65	-0.20	-0.15	1.00	0.27	0.03	0.91	-0.02	1.0
		<i>not detected</i>												
	Intermolecular weak interactions													
	O1-H4a_4	2.520	1.587	1.087	0.02	0.46	-0.12	-0.07	0.64	0.84	0.02	0.96	-0.01	0.6

	O2-H5b_3	2.600	1.526	1.079	0.03	0.64	-0.14	-0.12	0.89	0.19	0.03	0.94	-0.02	1.0
	O2-H5a_3	2.515	1.569	1.016	0.02	0.60	-0.12	-0.07	0.78	0.90	0.03	1.21	-0.02	0.8
	H4a-O1_4	2.520	1.087	1.587	0.02	0.46	-0.12	-0.07	0.64	0.84	0.02	0.96	-0.01	0.6
	H5b-O2_3	2.600	1.079	1.526	0.03	0.64	-0.14	-0.12	0.89	0.19	0.03	0.94	-0.02	1.0
5	H15a-O2_1	2.515	1.016	1.569	0.02	0.60	-0.12	-0.07	0.78	0.90	0.03	1.21	-0.02	0.8
	H4c-H6a_4	2.240	1.133	1.287	0.02	0.39	-0.12	-0.06	0.58	1.03	0.02	0.83	-0.01	0.6
	H5a-H12a_4	2.558	1.159	1.553	0.03	0.51	-0.13	-0.03	0.67	2.82	0.03	0.87	-0.02	0.8
	H6a-H4c_4	2.240	1.382	1.075	0.01	0.29	-0.08	-0.05	0.43	0.52	0.01	1.07	-0.01	0.4
	H6b-H15a_1	2.347	1.176	1.193	0.03	0.41	-0.13	-0.09	0.63	0.49	0.02	0.80	-0.01	0.6
10	H6c-H13a_3	2.344	1.357	1.122	0.01	0.25	-0.01	0.00	0.27	2.72	0.01	2.05	-0.01	0.3
	H16a-H16b_2	2.478	1.198	1.328	0.02	0.30	-0.08	-0.05	0.43	0.57	0.01	0.92	-0.01	0.4
	H16b-H16a_2	2.478	1.328	1.198	0.02	0.30	-0.08	-0.05	0.43	0.57	0.01	0.92	-0.01	0.4
	H13a-H6c_3	2.344	1.171	1.401	0.01	0.21	-0.01	0.00	0.22	3.48	0.01	1.65	-0.01	0.2
	H15a-H6b_1	2.347	1.193	1.176	0.03	0.41	-0.13	-0.09	0.63	0.50	0.02	0.80	-0.01	0.6

15

^aED computation (M06L/def2-TZVPP) based on the gas-phase optimized geometry (M06L/def2-TZVPP); ^bd (Å), d₁ and d₂, ρ(r) (e.Å⁻³), ∇²ρ(r) (e.Å⁻⁵), G (hartree.Å⁻³), V (hartree.Å⁻³), and E_{int} (kcal.mol⁻¹) are the interatomic distance, the distances from the bcp to the nuclear attractors, the ED, the laplacian of the ED, the ellipticity of the bond, kinetic, potential energies densities, and interaction energy, respectively.

20

Table 6S. Cartesian coordinates (in Å) and total energies (in a.u., non corrected zero-point vibrational energies included) of all the stationary points discussed in the text. All data have been computed at the M06L/def2-TZVPP level.

Figure 1S. Residual electron density maps for **2** after the multipolar refinement ($0.1 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ isocontours; positive: full lines; negative: dashed lines; zero contour: yellow dashed line)

In the carbene plane

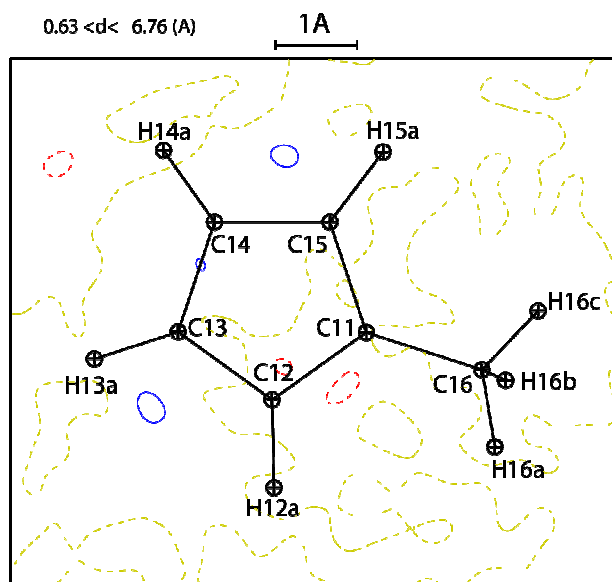
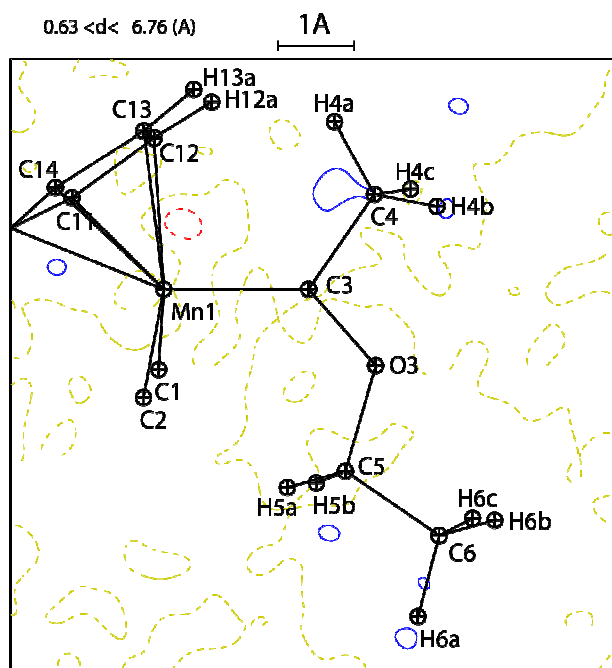
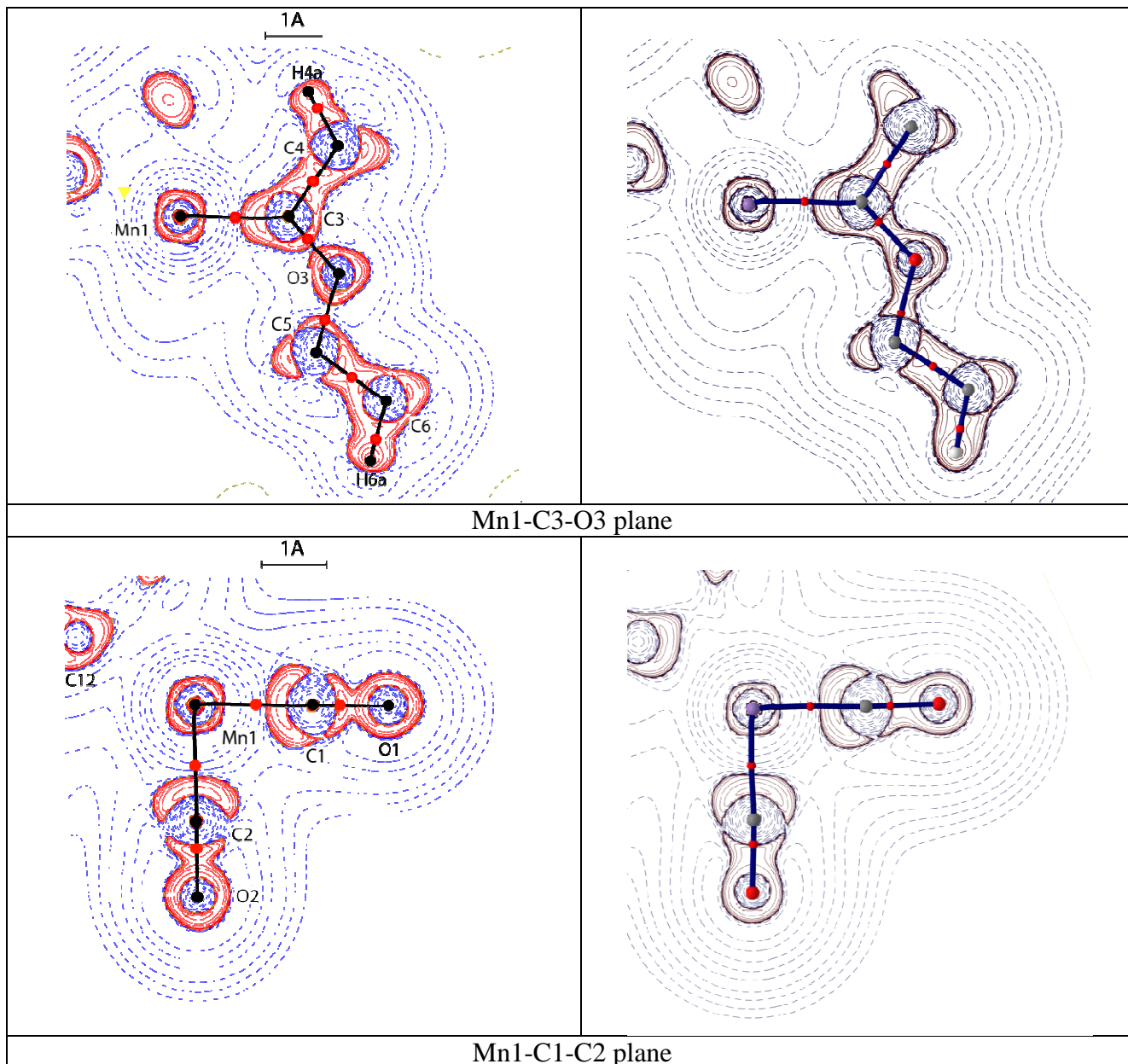
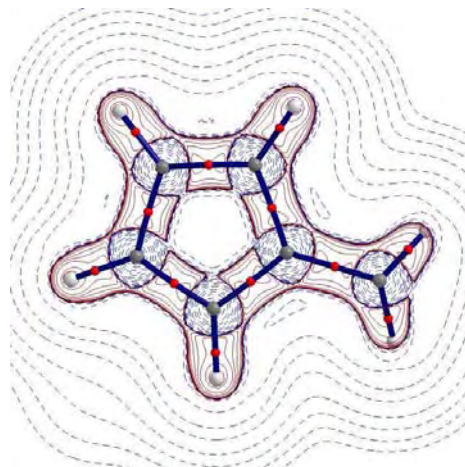
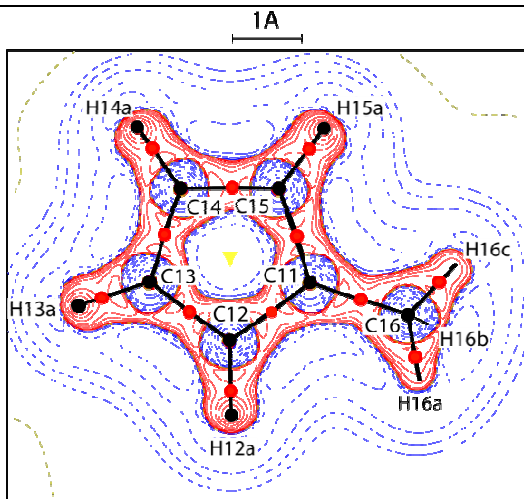
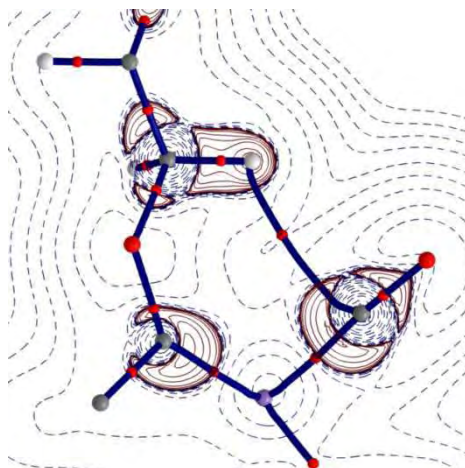
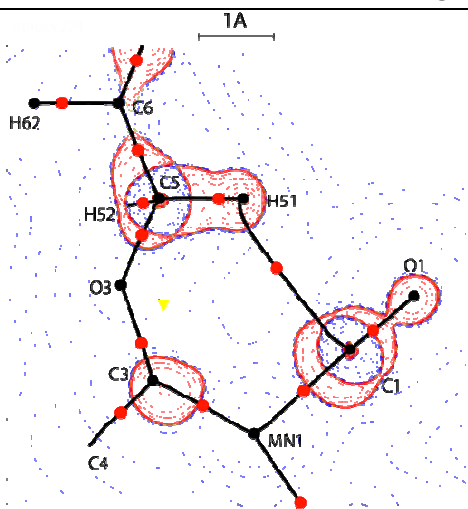


Figure 2S. Laplacian of the experimental (left) and theoretical (right, M06L/def2-TZVPP level) electron density for **2** in various planes. Contours are drawn at $0.000, \pm 2.0 \times 10n, \pm 4.0 \times 10n, \pm 8.0 \times 10n \text{ e.}\text{\AA}^{-5}$ levels, where $n = 0, -3, \pm 2, \pm 1$; positive: solid (red) lines, negative: dashed (blue) lines.

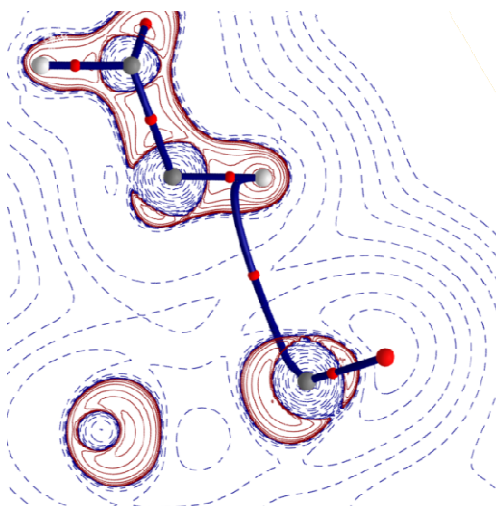
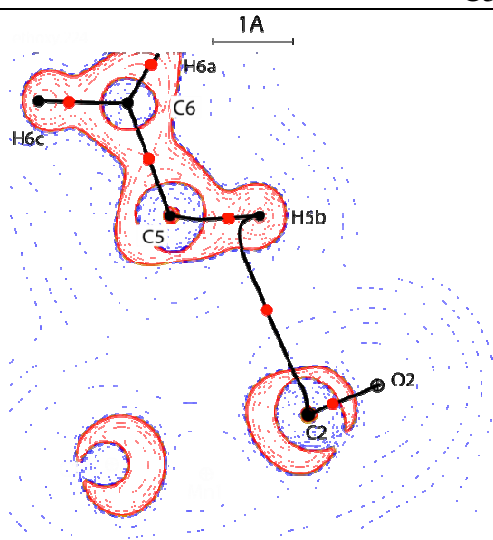




C11-C13-C14 plane

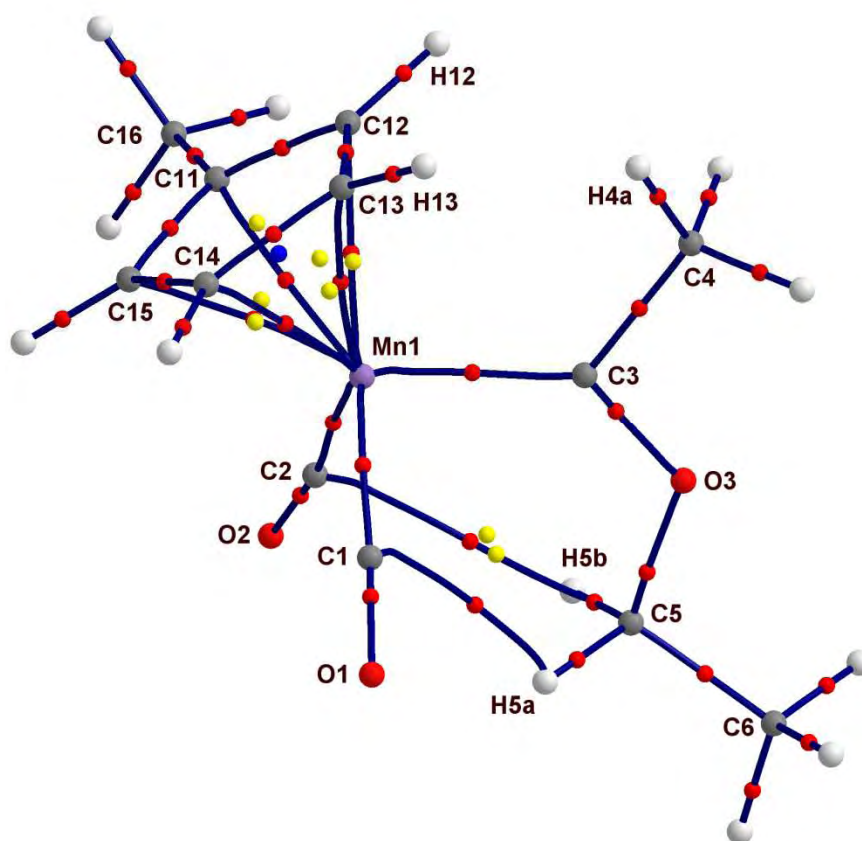


C5-H51-C1 plane



C5-H52-C2 plane

Figure 3S. Theoretical molecular graph based on for the gas-phase optimized geometry (M06L/def2-TZVPP level).for complex **2** (M06L/def2-TZVPP level). Small red, yellow, and blue dots are *bcp*'s, *rcp*'s, *ccp*'s, respectively, while blue lines are *bp*'s



Chapitre 2

Sur l'incidence d'interactions intramoléculaires non-covalentes H...C et C...C sur la conformation et les propriétés spectroscopiques de complexes d'aryloxy-carbènes de manganèse(I)

I. Introduction

Les travaux que nous avons exposés dans le premier chapitre de ce manuscrit ont montré, sur la base de l'étude de la topologie de la densité électronique expérimentale comme théorique au sein du complexes $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{Me})\text{OEt}$, que c'est une possibilité d'interactions non-covalentes intramoléculaires entre le groupement alcoxy et les ligands carbonyles qui déterminent la conformation *anti* des complexes d'alcoxy carbènes du Mn(I) à structure en tabouret de piano (Figure 2.1.1).¹

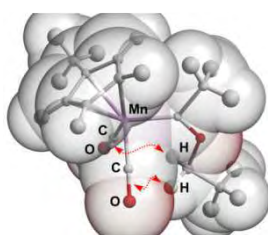


Figure 2.1.1 : Représentation schématique des interactions non-covalentes $\text{CH}_2 \dots \text{CO}$ au sein du complexe $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{Me})\text{OEt}$

En continuation de ce travail, il nous a paru intéressant d'examiner la structure de complexes *aryloxycarbènes* du type $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{Ar}_1)\text{OAr}_2$. En effet, ces complexes ne possédant pas d'atomes d'hydrogène susceptibles d'établir le même type d'interaction intramoléculaire, nous avons pensé qu'ils devaient inmanquablement présenter une conformation *syn*, d'autant que la structure du complexe parent $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{Ph})\text{SPh}$ révélait effectivement une telle conformation, le groupement thiol étant du côté des ligands carbonyles.²

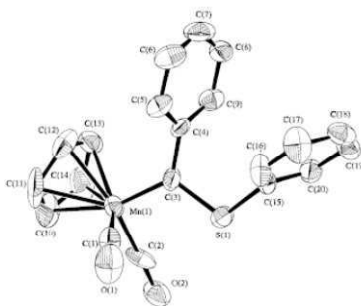


Figure 2.1.2 : Vue en perspective du complexe $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{Ph})\text{SPh}$.²

¹ Lugan, N.; Fernández, I.; Brousses, R.; Valyaev, D. A.; Lavigne, G.; Ustynyuk, N. A. *Dalton Trans.* **2013**, 42, 898.

² Qiu, Z.; Sun, J.; Chen, J. *Organometallics* **1998**, 17, 600.

Quelques complexes d'aryloxy-carbènes $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{Ar}_1)\text{OAr}_2$ avaient été décrits il y a près de 40 ans par E. O. Fischer *et al.*³ Ils avaient été synthétisés par attaque nucléophile de phénolates sur le complexe de phénylcarbyne $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}\equiv\text{CPh}]^+$ (Schéma 2.1.1).

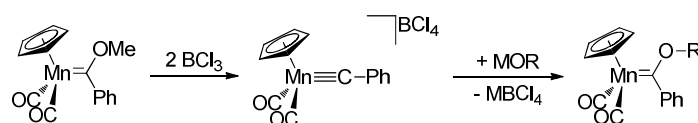


Schéma 2.1.1 : Synthèse des complexes d'aryloxy-carbènes $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{Ph})\text{OR}$ (E. O. Fischer *et al.*³)

Les auteurs avaient mentionné que les spectres infra-rouge de ces complexes étaient plus compliqués qu'ils ne devraient et que ceci était certainement dû à la présence d'isomères en solution, sans clairement expliciter lesquels.⁴ Cette information n'a, à notre connaissance, jamais été reprise et/ou exploitée. Lorsque nous en avons pris connaissance, elle nous a paru d'importance capitale, donnant à notre objectif initial des perspectives plus étendues.

En effet, depuis les travaux séminaux de W. Strohmeier *et al.*,⁵ puis de C. A. Tolman *et al.*,⁶ la spectroscopie infra-rouge (IR) est communément utilisée pour évaluer les propriétés de donation relatives de ligands cibles L en comparant les fréquences de vibration ν_{CO} des ligands carbonyles dans une série de complexes $\text{LM}(\text{CO})_n$.⁷ Le schéma de coordination d'un ligand carbonyle dans un complexe générique $\text{LM}(\text{CO})$ présente en effet une composante σ -donneur du ligand CO vers le métal, plus une composante de rétrodonation π du métal vers le ligand CO (Schéma 2.1.2). De ce fait, plus un ligand L sera donneur, plus le centre métallique sera riche en électrons, plus il pourra peupler les orbitales π^* des ligands CO et plus la fréquence de vibration des ligands carbonyles s'abaissera. Nous admettons une corrélation directe, au travers de ce qu'on appelle le paramètre électronique de Tolman (PET ; Tolman electronic parameter, TEP),^{6a, 6c} entre les propriétés de donation du ligand L et la fréquence de vibration ν_{CO} .

³ Fischer, E. O.; Meineke, E. W.; Kreissl, F. R. *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 1140.

⁴ "Bei den Alkoxy- und Aryloxy-carbenkomplexen wird ein komplexeres Absorptionsmuster beobachtet. Meist treten vier, manchmal auch zwei bis drei Banden mit Schultern auf. Dieses Ergebnis deutet, wie bereits frühere Untersuchungen an ähnlichen Carbenkomplexen gezeigt haben, auf das Vorliegen mehrerer Konformerer hin. Die Annahme, die Rückbindung zum Carbenliganden erfolge durch Metallorbitale vergleichbarer Symmetrie, wie z. B. bei $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnC}_2\text{H}_4$, führt dann bei senkrechter Stellung des Carbenliganden zur Cp-Ebene zu zwei verschiedenen Einstellungsmöglichkeiten und somit zu einer Aufspaltung der ν_{CO} -Linien."³

⁵ (a) Strohmeier, W.; Müller, F.-J. *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 2812; (b) Strohmeier, W.; Müller, F. J. *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.* **1967**, *22*, 451.

⁶ (a) Tolman, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2953; (b) Kühl, O. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 693; (c) Tolman, C. A. *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313.

⁷ (a) Gusev, D. G. *Organometallics* **2009**, *28*, 6458; (b) Gusev, D. G. *Organometallics* **2009**, *28*, 763; (c) Dorta, R.; Stevens, E. D.; Scott, N. M.; Costabile, C.; Cavallo, L.; Hoff, C. D.; Nolan, S. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2485.

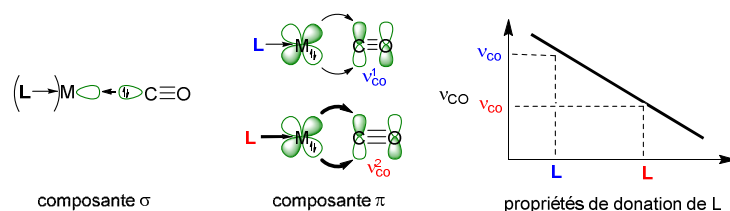


Schéma 2.1.2 : Schéma de coordination d'un ligand carbonyle.

Historiquement, des échelles de propriétés de donation des ligands L ont souvent été établies en comparant les fréquences de vibration des ligands carbonyles dans les complexes $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}$, préparés dans cette optique, souvent avec d'excellents rendements.^{6b, 7} Aujourd'hui, la plupart des auteurs utilise à cette fin les complexes *cis*- $[\text{IrCl}(\text{CO})_2(\text{L})]$ ou *cis*- $[\text{RhCl}(\text{CO})_2(\text{L})]$.⁸

Cette méthode d'évaluation des propriétés de donation de ligands auxiliaires pose comme postulat que les variations des fréquences de vibration ν_{CO} des ligands carbonyles dans un complexe ne dépendent que de la richesse électronique du centre métallique et uniquement de celle-ci.

Les observations d'E. O. Fischer *et al.* citées plus haut – un seul et même complexe, plusieurs jeux de bandes de vibration ν_{CO} fortement dispersées – suggéraient pourtant que des modifications conformationnelles au sein d'un complexe étaient susceptibles de biaiser la réponse des ligands carbonyles vis-à-vis des propriétés de donation intrinsèques des ligands auxiliaires.

Il nous a donc paru intéressant et important d'analyser la structure d'une série de complexes $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{Ph})\text{OC}_6\text{H}_2\text{X}_{3-2,4,6}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{H}, \text{Me}$), à l'état solide par diffraction des rayons X à résolution normale et à haute résolution, en solution par infra-rouge à température variable et de manière théorique (DFT), pour essayer de comprendre les raisons d'une telle dispersion des bandes de vibration ν_{CO} pour un même complexe dicarbynyle.

Nous avons ainsi pu montrer, avec le support de l'étude de densité de charge du complexe $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{Ph})\text{OC}_6\text{H}_2\text{Cl}_{3-2,4,6}$ par diffraction des rayons X à haute résolution et d'une étude théorique par DFT, que de manière inattendue, des interactions non-covalentes intramoléculaires de type $[\pi\text{C}=\text{C} \rightarrow \pi^*\text{C}\equiv\text{O}]$ et $[\sigma\text{C}-\text{H} \rightarrow \pi^*\text{C}\equiv\text{O}]$ peuvent se développer au sein de ces complexes et sont susceptibles de perturber fortement les fréquences de vibration des ligands carbonyles. Ces interactions paraissent suffisamment fortes pour persister en solution, biaisant ainsi la réponse des fréquences de vibration des ligands carbonyles eu égard aux propriétés de donation des ligands auxiliaires, ici des ligands carbéniques.

⁸ (a) Chianese, A. R.; Li, X.; Janzen, M. C.; Faller, J. W.; Crabtree, R. H. *Organometallics* **2003**, *22*, 1663; (b) Kelly III, R. A.; Clavier, H.; Giudice, S.; Scott, N. M.; Stevens, E. D.; Bordner, J.; Samardjiev, I.; Hoff, C. D.; Cavallo, L.; Nolan, S. P. *Organometallics* **2008**, *27*, 202.

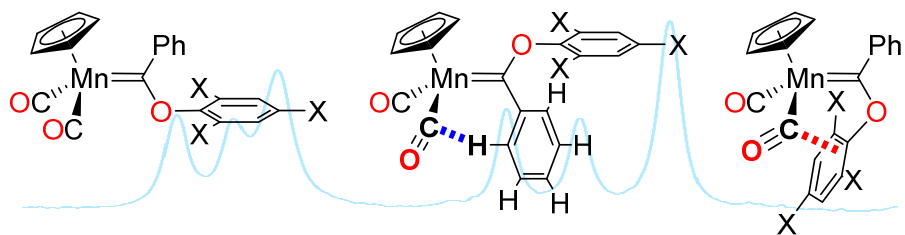


Figure 2.1.3. Interactions non-covalentes impliquées dans les différentes conformations des complexes $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{Ph})\text{OC}_6\text{H}_2\text{Cl}_3\text{-}2,4,6$

Ce travail a fait l'objet de la publication à *Chemistry, A European Journal*,⁹ présentée ci-après. Il a également fait l'objet d'une présentation par poster au congrès EuCOMC à Toulouse en Juillet 2011.¹⁰

⁹ Valyaev, D. A.; Brusses, R.; Lugan, N.; Fernández, I.; Sierra, M. A. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6602.

¹⁰ "Cipso(aryl)...M-[C] interligand interactions in Fischer-type and N-aryl-substituted N-heterocyclic carbene complexes" Brusses, R.; Valyaev, D. A.; Lugan, N.; Fernández, I. EuCOMC XIX, Toulouse, July 3-7 2011.

Do $\nu(\text{CO})$ stretching frequencies in metal carbonyl complexes univocally correlate with the intrinsic electron-donicity of ancillary ligands?

Dmitry A. Valyaev,^[a,b] Rémy Brousses,^[a] Noël Lugan,^{*[a]} Israel Fernández,^{*[c]} Miguel A. Sierra^[c]

[a] Dr. Dmitry A. Valyaev, Mr. Rémy Brousses, Dr. Noël Lugan

Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS

205 route de Narbonne, 31077 Toulouse Cedex 04, France

Fax: (+) 33 5 61 55 30 03

E-mail: noel.lugan@lcc-toulouse.fr

[b] Dr. Dmitry A. Valyaev

A. N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds

Russian Academy of Sciences

28 Vavilov str., 119991 Moscow, Russia

[c] Dr. I. Fernández, Prof. Dr. Miguel A. Sierra

Departamento de Química Orgánica, Facultad de Química

Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid, Spain

E-mail: israel@quim.ucm.es

Based on the assumption that $\nu(\text{CO})$ stretching frequencies in metal carbonyl complexes are finely reflecting the electronic situation at the metal center,^[1] IR spectroscopy has emerged as a fast and convenient technique for probing the intrinsic electron-donicity properties of ancillary ligands. This is done by simply looking at the position $\nu(\text{CO})$ bands in selected transition metal complexes taken as standards.^[2] In doing so, investigators are implicitly assuming that the probed ligand *exclusively* acts on the $\nu(\text{CO})$ through the *indirect* perturbation it induces on the metal-to-CO π -backdonation. The present work demonstrates that the ancillary ligand itself is also prone to affect the $\nu(\text{CO})$ response through *direct* “through space” interactions with carbonyl ligands.

Intrigued by an early report by E. O. Fischer *et al.* that Mn^{I} aryloxycarbene complexes $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{Ph})\text{OAr}$ display up to five IR $\nu(\text{CO})$ bands in hexane solution, instead of the two expected,^[3] we were prompted to prepare a series of complexes, $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{Ph})\text{OC}_6\text{H}_2\text{X}_3\text{-2,4,6}$ (**2a-f**: X = F, Cl, Br, I, H, Me), in which the donor properties of the carbene ligand were modulated

by varying the nature of the X group. These were readily obtained upon treatment of the cationic carbyne complex $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}\equiv\text{C}-\text{Ph}]\text{BCl}_4$ (**1**) with the appropriate phenol derivatives, in the presence of Et_3N .

The carbene ligand in $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{Ph})\text{OC}_6\text{H}_2\text{F}_3-2,4,6$ (**2a**, Figure 1)^[4] exhibits the so-called vertical coordination mode,^[5] as expected based on electronic grounds.^[6] The O-aryl substituent is located on the CO ligand side, in a *syn* conformation ($\text{Mn1}-\text{C3}-\text{O3}-\text{C31} = 160.0^\circ$).^[7]

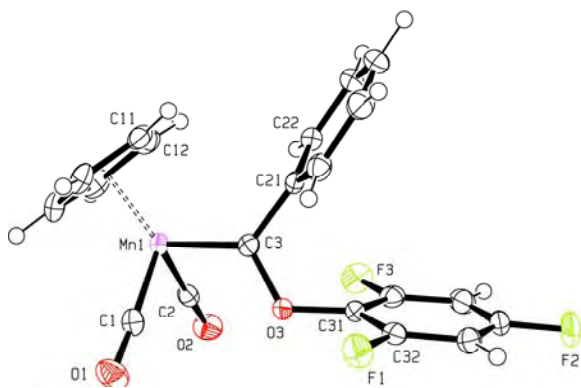


Figure 1. A perspective view of $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{Ph})\text{OC}_6\text{H}_2\text{F}_3-2,4,6$ (**2a**).

Very characteristically, the complexes **2b-e** present an alternative conformation, illustrated by the structure of the archetypal complex $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{Ph})\text{OC}_6\text{H}_2\text{Cl}_3-2,4,6$, **2b**, disclosed in Figure 2a. Here, the carbene ligand deviates from the vertical coordination mode to eclipse the C1O1 carbonyl ligand, and adopts an *anti* conformation ($\text{Mn1}-\text{C3}-\text{O3}-\text{C31} = 19.0^\circ$). This brings the *ipso* carbon atom C31 of the O-aryl ring in the vicinity of the carbonyl group C1O1 ($\text{C31}-\text{C1} = 2.793(3) \text{ \AA}$, which appears to be significantly bent away from the O-aryl ring ($\text{Mn1}-\text{C1}-\text{O1} = 170.9(2)^\circ$; \angle ring plane / $\text{Mn1}-\text{C1}-\text{O1} = 88.0^\circ$), and slightly longer than the C2O2 carbonyl ligand ($\text{C1}-\text{O1} = 1.1588(8) \text{ \AA}$ vs. $\text{C2}-\text{O2} = 1.1542(7) \text{ \AA}$). One might have considered that the bending of the C1O1 ligand is due to steric repulsion with the proximate O-aryl group, and that the coercion of the carbene ligand in such a counterintuitive orientation could be the result of packing forces. Alternatively, however, we came to the idea that the conformation adopted by the carbene ligand is the expression of an attractive interaction between one of the CO ligands and the O-aryl group.

The possible existence of such an interligand interaction was first examined within the “Atom In Molecules” framework^[8] by studying the topology of the experimental electron density (ED) derived from the high-resolution X-ray diffraction data set obtained from **2b**.^[4,9] For comparative purpose, a theoretical model of the ED was also analyzed.^[10] The topology of the experimental ED clearly reveals the occurrence of a bond critical point located at mid-distance from the *ipso* carbon

atom of the 2,4,6-trichlorophenyl ring (C31) and from the carbon atom of the C1O1 carbonyl ligand, associated to a bond path running between these two atoms (Figure 2b). According to Koch and Popelier first four criteria,^[11,12] orthodox topological parameters at the bond critical point are indicative of a weak but significant closed-shell interaction (Table 1). The associated interaction energy E_{int} was estimated to be 2.8 kcal.mol⁻¹ using the Espinosa correlation.^[13,14]

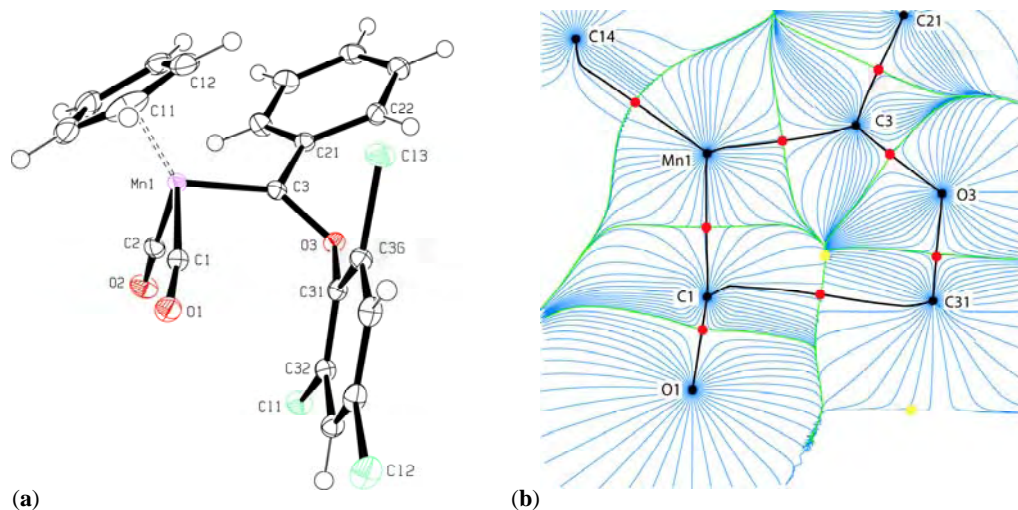


Figure 2. (a) A perspective view of Cp(CO)₂Mn=C(Ph)OC₆H₂Cl₃-2,4,6 (**2b**). (b) Gradient vector field, $\nabla\rho(\mathbf{r})$, of the experimental ED for **2b** in the Mn1/C1/C31 plane (light grey lines), including atomic surfaces boundaries (dark grey lines), bond paths (black lines), nuclear attractors (black dots), bond critical points (opened black dots), and ring critical points (black triangles).

Table 1. Values of the experimental and theoretical orthodox parameters^[a] at the C1...C31 (**2b**) bond critical point.

	d	$\rho(\mathbf{r}_{bcp})$	ε	$\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{bcp})$	$G(\mathbf{r}_{bcp})$	$V(\mathbf{r}_{bcp})$	E_{int}
XRD	2.793	0.100	0.16	1.08	0.010	-0.009	2.8
DFT/XRD ^[b]	2.793	0.108	0.21	1.04	0.010	-0.009	2.8
DFT ^[c]	2.825	0.099	0.40	0.97	0.009	-0.008	2.5

[a] d : units of Å; $\rho(\mathbf{r}_{bcp})$: units of e.Å⁻³; $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{bcp})$: units of e.Å⁻⁵; $G(\mathbf{r}_{bcp})$, $V(\mathbf{r}_{bcp})$: units of au, E_{int} : units of kcal.mol⁻¹. [b] ED computation based on the XRD geometry. [c] ED computation based on the optimized gas-phase geometry.

This experimental approach was complemented by a DFT-computational study.^[15] Conformational analysis of complexes **2** revealed three minima on the PES. Two of them display vertical *syn* conformations, (**A**)-**2-syn**, as found for **2a** in the solid-state, and (**B**)-**2-syn**, its Mn=C rotamer; the third one, (**A**)-**2-anti**, corresponds to the eclipsed *anti* configuration, as found for **2b-e** in the solid-state (Chart 1). The optimized gas-phase BP86/def2-SVP geometries of the latter conformers

concur quite well with experimental data, revealing in each case a relatively short $C_{ipso}\cdots C\equiv O$ distance (2.816 \AA (**2e**) $< d < 2.877 \text{ \AA}$ (**2a**)), associated to a bent CO ligand (170.2° (**2e**) $> \angle Mn-C-O > 169.0^\circ$ (**2f**)). Noticeably, the optimized geometry of (**B**)-2-*syn* conformers revealed relatively short $H_{ortho}\cdots C\equiv O$ distances (2.442 \AA (**2f**) $> d > 2.645 \text{ \AA}$ (**2a**)).

The nature of the intramolecular interactions involving a carbonyl ligand in the (**A**)-2-*anti* and (**B**)-2-*syn* conformers was studied with the help of the Second-Order Perturbation Theory (SOPT) of the NBO method. In (**A**)-2-*anti*, a stabilizing two-electrons delocalization from the occupied π ($C_{ipso}=C$) molecular orbital (MO) to a π^* ($C\equiv O$) MO is clearly found for all of them (Figure 3a). The associated SOP energies, $\Delta E^{(2)}$, are in the range of -1.42 to $-2.32 \text{ kcal.mol}^{-1}$ (Table 2), thus indicating a significant intramolecular interaction.^[16] For (**B**)-2-*syn* conformers, SOPT analysis did reveal a weaker stabilizing two-electrons delocalization from σ $C-H_{ortho}$ MO to a π^* ($C\equiv O$) MO in the case of (**B**)-2c-*syn* and (**B**)-2d-*syn* (Table 2 and Figure 3b).

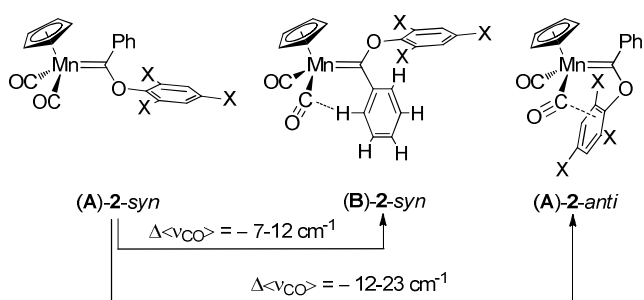


Chart 1. Conformers of complexes **2**, and the associated experimental redshifts of the $\nu(CO)$.

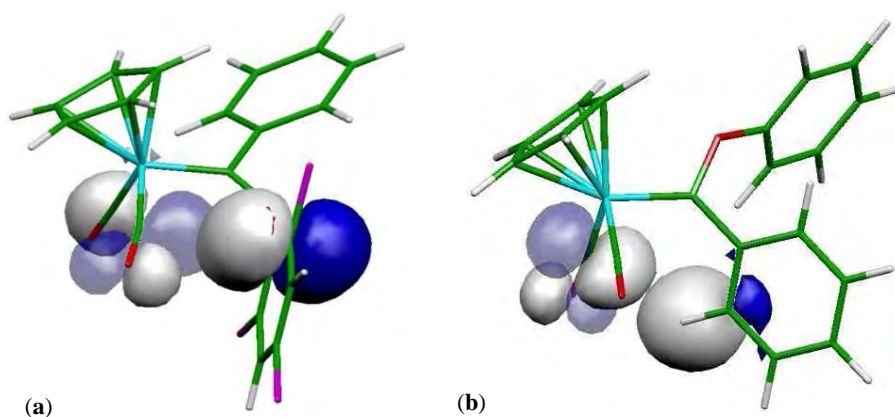


Figure 3. NBO-molecular orbitals responsible for the $C_{ipso}\cdots C\equiv O$ (a) and the $H_{ortho}\cdots C\equiv O$ (b) stabilizations, exemplified for (**A**)-2b-*anti* and (**B**)-2e-*syn* complexes, respectively (isosurface value of 0.035 au).

Taking (A)-**2-syn** as a reference, each of the above intramolecular interactions is expected to populate the π^* (C \equiv O) MOs, thereby weakening the C \equiv O bonds, inducing a redshift of the corresponding ν (CO). Gratifyingly, the computed ν (CO) revealed a significant dispersion and a clear dependence on the conformation of the carbene complexes, the averaged ν (CO) of each of the three bands' pair indeed following the order $\langle\nu(\text{CO})\rangle_{(\text{A})\text{-}\mathbf{2}\text{-syn}} > \langle\nu(\text{CO})\rangle_{(\text{B})\text{-}\mathbf{2}\text{-syn}} > \langle\nu(\text{CO})\rangle_{(\text{A})\text{-}\mathbf{2}\text{-anti}}$ (Table 2). Moreover, the experimental IR spectra in hexane did show three bands' pairs, for which the $|\Delta\langle\nu(\text{CO})\rangle|$ values are in very good agreement with the computed ones (Chart 1 and Table 2). In addition, a variable temperature IR study of the halogen-substituted **2a-d** series (hexane soln., ν (CO) region, 233K-323K range) allowed an estimate of the relative stability of the conformers. Except for **2a**, for which all three conformers present the same stability, the (A)-**2-anti** species were found to be the most stable ones, demonstrating that the $C_{\text{ipso}}\cdots\text{C}\equiv\text{O}$ interaction remains dominant in solution. Significantly, the net increase of the ΔG_{298}^0 for the (A)-**2-anti** \rightleftharpoons (A)-**2-syn** equilibrium along the **2a** to **2d** series logically indicates that the stabilizing effect of the $C_{\text{ipso}}\cdots\text{C}\equiv\text{O}$ interaction increases with the electron-richness of the O-aryl ring.

It is now clear that hitherto unsuspected weak C...C \equiv O and H...C \equiv O interligand interactions are responsible for the abnormal multiplicity and significant dispersion of ν (CO) for complexes **2** in solution in hexane. Up to now, only intermolecular interactions, mainly of the type H...O \equiv C, had been considered as eventually affecting the ν (CO) in mononuclear metal carbonyl complexes.^[17]

A comparative analysis of the IR data obtained from hexane vs. CH₂Cl₂ solutions clearly reveals that the occurrence of such *direct* interligand interactions is distorting the ν (CO) response relative to the intrinsic electron-donicity of the :C(Ph)OC₆H₂X_{3-2,4,6} carbene ligand. Indeed, IR data from hexane allow the comparison of the ν (CO) within (A)-**2-syn** isomer, exempt of direct perturbation, from which it can be deduced that depending of X, the donor properties of the ligand follow the F < Cl \approx Br \approx I \ll H < Me scale, in agreement with chemical intuition (Table 2). Conversely, the use of IR data obtained from CH₂Cl₂ would lead to the F \ll Cl \approx Br \approx I \approx H < Me scale, overestimating the donor ability of the Cl, Br, or I-containing ligands. Clearly, the 11–14 cm⁻¹ redshift *perceived* for $\langle\nu(\text{CO})\rangle$ when going from **2a** to **2b-d** (Table 2) is due to an increase in the proportion of the (A)-**2-anti** conformers, and *not to an increase of the intrinsic donor properties of the carbene ligands*.

Table 2. Experimental and computed (*italic*) IR data, experimental Gibbs energy, and theoretical SOP energy for complexes **2a-f**.

Complex	Experimental $\nu(\text{CO})$ (hexane soln.) ^{[a],[b],[c]} / cm^{-1}	Computed $\nu(\text{CO})$ (hexane soln.) ^{[b],[d]} / cm^{-1}	Experimental $\nu(\text{CO})$ (CH_2Cl_2 soln.) ^{[a],[b]} / cm^{-1}	ΔG_{298}^0 ^[e] / kcal.mol ⁻¹	$\Delta E^{(2)[f]}$ / kcal.mol ⁻¹
(A)- 2a-anti	1978, 1911 < 1945 > [33]	1985, 1928 < 1957 >			-2.32
(B)- 2a-syn	1984, 1925 < 1955 > [33]	1992, 1941 < 1967 >	1979, 1912 < 1946 >	0.0 / 0.1	<i>n.d.</i>
(A)- 2a-syn	1994, 1937 < 1966 > [33]	1999, 1951 < 1975 >			-
(A)- 2b-anti	1976, 1909 < 1943 > [55]	1983, 1928 < 1956 >			-1.42
(B)- 2b-syn	1983, 1924 < 1954 > [21]	1991, 1940 < 1967 >	1983sh, 1972, 1917sh, 1898	+0.5 / 0.0	<i>n.d.</i>
(A)- 2b-syn	1993, 1936 < 1965 > [24]	1999, 1951 < 1975 >			-
(A)- 2c-anti	1975, 1908 < 1942 > [63]	1983,1929 < 1956 >			-1.72
(B)- 2c-syn	1983, 1923 < 1953 > [18]	1993,1942 < 1968 >	1983sh, 1969, 1917sh, 1897	+0.8 / 0.0	<i>n.d.</i>
(A)- 2c-syn	1993, 1936 < 1965 > [19]	1998, 1951 < 1975 >			-
(A)- 2d-anti	1974, 1908 < 1941 > [74]	1983, 1930 < 1957 >			-1.44
(B)- 2d-syn	1982, 1923 < 1953 > [16]	1992, 1941 < 1967 >	1967, 1896 < 1932 >	+1.2 / -0.3	<i>n.d.</i>
(A)- 2d-syn	1991, 1934 < 1963 > [10]	1999, 1951 < 1975 >			-
(A)- 2e-anti	1970s, 1913vs< 1942 >	1979, 1931 < 1955 >			-1.48
(B)- 2e-syn	1976m, 1917sh < 1947 >	1984, 1936 < 1960 >	1965, 1899 < 1932 >	<i>n.d.</i> / <i>n.d.</i>	-0.78
(A)- 2e-syn	1982m,1925m < 1954 >	1990, 1942 < 1966 >			-
(A)- 2f-anti	1963vs, 1906vs < 1935 >	1972, 1925 < 1949 >			-1.85
(B)- 2f-syn	1972w, 1911sh < 1942 >	1981, 1930 < 1956 >	1970sh, 1957, 1892	<i>n.d.</i> / <i>n.d.</i>	-0.76
(A)- 2f-syn	1978m, 1920m < 1949 >	1983, 1935 < 1959 >			-

[a] 0.1 mm CaF_2 cell *ca.* 1×10^{-2} M. [b] the value in bold between the < > signs corresponds to the averaged frequencies of the a^1 and b^2 $\nu(\text{CO})$ bands. [c] the value between brackets corresponds to the composition (in %) of the solution in the different conformers, at 298K. [d] Computed $\nu(\text{CO})$ frequencies at the PCM(*n*-hexane)-BP86/def2-SVP level. [e] ΔG_{298}^0 for the (A)-**2-anti** \rightleftharpoons (A)-**2-syn** and (A)-**2-syn** \rightleftharpoons (B)-**2-syn** equilibria. [f] Computed NBO Second-order Perturbation Energies (gas-phase, BP86/def2-SVP level)

From this point on, one may wonder whether such $C_{ipso} \cdots C \equiv O$ interligand interactions are specific to Mn^{I} aryloxy carbenes complexes or not. A search through the CSD^[18] for complexes exhibiting a relative short (*i.e.* $d < 3.1 \text{ \AA}$) $C_{ipso}(\text{aryl}) \cdots [\text{M}] - \text{C}[\text{O}]$ distance, and a significantly bent (*i.e.* $\alpha < 175^\circ$) CO ligand – both criteria being considered *a priori* as the signature of a latent $C_{ipso} \cdots C \equiv O$ interligand interaction – revealed that this situation is actually profuse in octahedral, pseudooctahedral, or trigonal bipyramidal complexes possessing an *N*-aryl-substituted *N*-heterocyclic carbene ligand, and a carbonyl ligand in *cis* relative position. Representative examples ($d < 3.0 \text{ \AA}$ and $\alpha < 172^\circ$) are listed in ref. [19]. In these complexes, the carbene plane is systematically oriented in such a way that an *N*-aryl ring eclipses a *cis* CO ligand. Preliminary DFT calculations carried out on some of them, including complexes **3**^[19a] and **4**^[19b] shown in Chart 2,

provide evidence for a significant stabilizing donation from the π ($C_{ipso}=C$) MO of the *N*-aryl substituent to a π^* ($C\equiv O$) MO of the *cis* CO ligand, which accounts for the preferred orientation of the *N*-heterocyclic carbene plane.^[20]

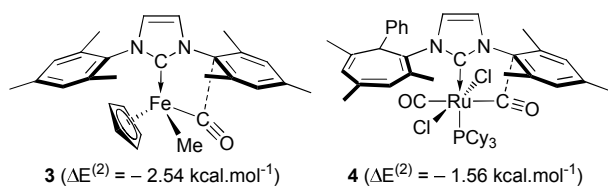


Chart 2. $C_{ipso}\cdots C\equiv O$ interligand interaction in complexes **3** and **4**.

In summary, the present study revealed that hitherto unsuspected weak $C\cdots C\equiv O$ and, to some extent, $H\cdots C\equiv O$ intramolecular interactions between the carbene and the CO ligands in half-sandwich Mn^I carbene complexes, not only determine their conformations, but also induce a significant red-shift of the $\nu(CO)$. Considering the widespread use of IR spectroscopy for evaluating the intrinsic electron-donicity of ancillary ligands through the variation of the $\nu(CO)$ in carbonyl complexes, this work shed light on a possible distortion of the $\nu(CO)$ response resulting from direct “through space” interactions with the CO, leading to an overestimation of its donor ability. Beyond this practical consequence, studies underway in our laboratories are showing that, very importantly, the occurrence of similar $C_{ipso}(\text{aryl})\cdots[M]-C$ interactions extend beyond the case carbonyl ligands to include those between carbene ligands and NHCs.

Acknowledgements

D.A.V. thanks the CNRS (France) for a 6 months temporary researcher position. R.S. thanks the French MESR for a PhD fellowship. The authors thank financial support from the Spanish MICINN and CAM (Grants CTQ2010-20714-CO2-01/BQU, Consolider-Ingenio 2010, CSD2007-00006, S2009/PPQ-1634, and Ramón y Cajal contract to I.F.). CALMIP (France) is acknowledged for HPC resources (Grant 2010 p1006). We also thank Dr Guy Lavigne for helpful discussions.

References

- [1] E. W. Abel, F. G. A. Stone, *Q. Rev. Chem. Soc.* **1969**, 23, 325–371.
- [2] a) W. Strohmeier, F. J. Müller, *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.* **1967**, 22B, 451–452; b) W. Strohmeier, F. J. Müller, *Chem. Ber.* **1967**, 100, 2812–2821; c) C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 2953–2956; d) C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, 77, 313–348; e) O. Kühl, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 693–704; f) R. Dorta; E. D. Stevens; N. M. Scott; C. Costabile, L.

- Cavalho, C. D. Hoff; S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2485; g) S. Wolf, H. Plenio, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 1487–1492; h) D. G. Gusev, *Organometallics* **2009**, *28*, 763–770; i) D. G. Gusev, *Organometallics* **2009**, *28*, 6458–6461.
- [3] E. O. Fischer, E. W. Meineke, F. R. Kreissl, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 1140–1147.
- [4] CCDC 802804 - 802808 contain full crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from the Cambridge Crystallographic Data Centre at www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif
- [5] K. G. Caulton, *Coord. Chem. Rev.* **1981**, *38*, 1–61
- [6] a) N. M. Kostić, R. F. Fenske, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3879–3884; b) B. E. R. Schilling, R. Hoffmann, D. L. Lichtenberger, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 585–591.
- [7] For a definition of *syn* and *anti* (Fischer) carbene complexes conformers see: a) I. Fernández, F. P. Cossío, A. Arrieta, B. Lecea, M. J. Mancheno, M. A. Sierra, *Organometallics* **2004**, *23*, 1065–1071; b) D. M. Andrada, M. E. Z. Michoff, I. Fernández, A. M. Granados, M. A. Sierra, *Organometallics* **2007**, *26*, 5854–5858.
- [8] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules - A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, **1990**.
- [9] a) A multipolar refinement was conducted using the MoPro program,^[9b] based on the multipole model as formulated by Hansen and Coppens;^[9c] b) C. Jelsch, B. Guillot, A. Lagoutte, C. Lecomte, *J. Appl. Cryst.* **2004**, *38*, 38–54; c) N. K. Hansen, P. Coppens, *Acta Crystallogr.* **1978**, *A34*, 909–921.
- [10] A theoretical model of the ED was obtained by single-point calculation on the 100K X-ray geometry (BP86/def2-TZVPP level). The topology of the ED was conducted using the AIMAll program package (T. A Keith, AIMAll, 2010, <http://tkgristmill.com>).
- [11] U. Koch, P. L. A. Popelier, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 9747–9754.
- [12] The mutual penetration - fourth of the Koch and Popelier criteria - of C1 and C31 was estimated to 0.7 Å. r_{C1}^0 and r_{C31}^0 were estimated to 1.70 Å and 1.85 Å, respectively, upon the analysis of the computed ED of (A)-**2b**-*syn* (BP86/def2-TZVPP level).
- [13] a) E. Espinosa, E. Molins, C. Lecomte, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *285*, 170–173; b) E. Espinosa, I. Alkorta, I. Rozas, J. Elguero, E. Molins, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *336*, 457–461.
- [14] a) $E_{int} = -313.754 V(\mathbf{r}_{bcp})$, where E_{int} is the interaction energy (in kcal.mol⁻¹, and $V(\mathbf{r}_{bcp})$ is the potential energy density (in au);^[15b] b) Yu V. Nelyubina, M. Yu Antipin, K. A. Lyssenko, *Russ. Chem. Rev.* **2010**, *79*, 167–187.
- [15] All calculations were carried out using the Gaussian 09, rev B.01 suite of programs at the BP86/def2-SVP level (see computational details in the Supporting Information).

[16] A similar, albeit smaller, interaction is in part responsible for the *anti/syn* preference in group 6 Fischer-type carbene complexes. See ref. [7].

[17] See for instance: a) P. A. Hamley, S. G. Kazarian, M. Poliakoff, *Organometallics* **1994**, *13*, 1767–1774; b) A. J. Lupinetti, S. Frau, G. Frenking, S. H. Strauss *J. Phys. Chem.* **1997**, *101*, 9551–9559; c) P. Braunstein, J.-P. Taquet, O. Siri, R. Welter, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5922–5925; d) P. A. Dub, O. A. Filippov, N. V. Belkova, J.-C. Daran, L. M. Epstein, R. Poli, E. S. Shubina, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 2008–2015; e) V. A. Levina, O. A. Filippov, E. I. Gustul, N. V. Belkova, L. M. Epstein, A. Lledós, E. S. Shubina, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11234–11246.

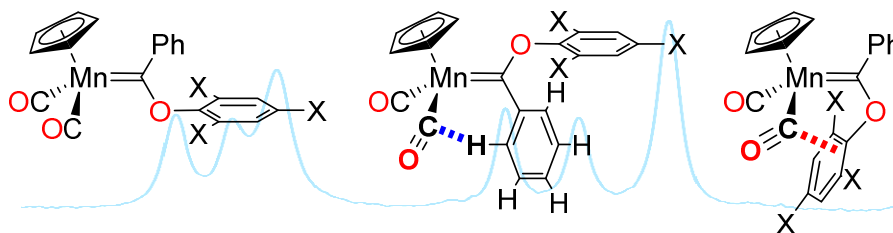
[18] CSD version 5.31 (November 2009)

[19] a) P. Buchgraber, L. Toupet, V. Guerchais, *Organometallics* **2003**, *22*, 5144–5147; b) B. R. Galan, M. Gembicky, P. M. Dominiak, J. B. Keister, S. T. Diver, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15702–15703; c) H. Sakurai, K. Sugitani, T. Moriuchi, T. Hirao, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 1750–1755; d) K. E. Krahulic, G. D. Enright, M. Parvez, R. Roesler, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4142–4143; e) G. D. Frey, K. Ofele, H. G. Krist, E. Herdtweck, W. A. Herrmann, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 2622–2634; f) S. A. Llewellyn, M. L. H. Green, A. R. Cowley, *Dalton Trans.* **2006**, 4164–4168; g) S. A. Llewellyn, M. L. H. Green, J. C. Green, A. R. Cowley, *Dalton Trans.* **2006**, 2535–2541; h) S. Kim, S. Y. Choi, Y. T. Lee, K. H. Park, H. Sitzmann, Y. K. Chung, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 5390–5394; i) V. César, N. Lugan, G. Lavigne, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11286–11287.

[20] It is tempting to assume that this interaction affects the $\nu(\text{CO})$ stretching frequencies but such an influence cannot be evaluated in that case, due to the cyclic nature of NHC ligands that naturally precludes the existence the alternative *syn* conformer.

Text for the table of contents

Weak $C_{ipso}\cdots C\equiv O$ and $H_{ortho}\cdots C\equiv O$ interligand interactions within Mn^I aryloxycarbene complexes are seen to induce a significant redshift of the corresponding IR $\nu(CO)$ stretching frequencies, revealing that the position of such bands may not univocally correlate with the intrinsic electron-donicity of ancillary ligands.



Do $\nu(\text{CO})$ stretching frequencies in metal carbonyl complexes univocally correlate with the intrinsic electron-donicity of ancillary ligands?

Dmitry A. Valyaev, Rémy Brousses, Noël Lugan,* Israel Fernández,* Miguel A. Sierra

Supplementary Information

Experimental section	S2
Synthesis and spectroscopic characterization of the complexes	S2
X-ray diffraction studies	S5
Table 1S. Crystal data and structure refinements for complexes 2a , and 2c-e .	S9
Table 2S. Crystal Data and Details of the Structure Determination for Complex 2b .	S11
Table 3S. Bond Distances (Angstrom) for complexes 2a-e .	S13
Table 4S. Selected bond angles ($^{\circ}$) for complexes 2a-e .	S15
Table 5S. Multipolar parameters for complex 2b .	S16
Table 6S. Values of the experimental and theoretical (<i>italic</i>) orthodox parameters at selected bond critical point.	S21
Table 7S. Cartesian coordinates (in \AA) and total energies (in a.u., non corrected zero-point vibrational energies included) of all the stationary points discussed in the text.	S23
Figure 1S. Perspective views of complexes 2b-f .	S38
Figure 2S. Residual electron density maps for 2b after the multipolar refinement.	S39
Figure 3S. Laplacian of the experimental electron density for 2b , in the Mn1/C1/C31 plane	S40
Figure 4S. Laplacian of the experimental and theoretical electron density for 2b in various planes.	S41
Figure 5S. Experimental and theoretical molecular graph for 2b .	S42
Figure 6S. Ball and stick representations of complexes (A)- 2-anti .	S43
Figure 7S. Ball and stick representations of complexes (B)- 2-syn .	S44
Figure 8S. IR spectra of complexes 2a-f , and in hexane solution.	S45
Figure 8S. IR spectra of complexes 2a-f , and in CH_2Cl_2 solution.	S46
Graph 1S. Plot of $-\ln([\text{(A)-2-syn}]/[\text{(A)-2-anti}])$ vs. $1/T$.	S47
Graph 2S. Plot of $-\ln([\text{(A)-2-anti}]/[\text{(A)-2-syn}])$ vs. $1/T$.	S48

X-ray Diffraction Studies. Data were collected on a Bruker D8 APEX II diffractometer (**2a**, **2c**, and **2e**), or an Oxford Diffraction Xcalibur diffractometer (**2d**), at 180K). All calculations were performed on a PC-compatible computer using the WinGX system.^[2S] Full crystallographic data are given in Table 1S. The structures were solved using the SIR92 program,^[3S] which revealed in each instance the position of most of the non-hydrogen atoms. All remaining non-hydrogen atoms were located by the usual combination of full matrix least-squares refinement and difference electron density syntheses by using the SHELX program.^[4S] Atomic scattering factors were taken from the usual tabulations. Anomalous dispersion terms for Mn, Br, or I atoms were included in Fc. All non-hydrogen atoms were allowed to vibrate anisotropically. All the hydrogen atoms were set in idealized positions ($C(sp^2)-H = 0.93 \text{ \AA}$; U_{iso} 1.2 time greater than the U_{eq} of the carbon atom to which the hydrogen atom is attached) and their position were refined as “riding” atoms. Selected bond distances and angles for complexes **2a**, **2c**, **2e**, and **2d** are given in Table 3S and 4S.

A high resolution data set was collected for **2b** at 100K, on an Oxford Diffraction Gemini diffractometer. The frames were reduced using the CRYALIS suite of programs.^[5S] Semi-empirical absorption corrections using spherical harmonics were applied using the SCALE3 ABSPACK algorithm as implemented in CRYALIS. The resulting 190086 reflections ($\langle \text{redundancy} \rangle = 8.6$) were merged in Laue group $2/m$ with the use of the program SORTAV^[6S] to give 21584 unique reflections up to a resolution of 1.13 \AA^{-1} ($R_{int} = 0.0355$). Other crystallographic and data collection details are given in Table 2S. In a first step, the crystal structure was solved using SIR92,^[3S] then refined in a classical manner by full matrix least-squares on F^2 using the SHELX program.^[4S] Details of this initial refinement are given in Table 2S. Subsequent multipole refinement was carried out within the Hansen-Coppens formalism^[7S] using the MoPro package.^[8S] An electroneutrality constraint was applied. The multipole expansion was truncated at the hexadecapole level ($l_{max} = 4$) for Mn and at the octupole level ($l_{max} = 3$) for the oxygen and carbon atoms; a H–C bond directed dipole ($l_{max} = 2$) was introduced for the hydrogen atoms. The positions and the thermal parameters were first refined using high resolution data only ($1.1 > S > 0.7 \text{ \AA}^{-1}$). The positions and the isotropic thermal parameters for the hydrogen atoms were allowed to vary in a restrained model as implemented in MoPro [$C-H = 1.083 \text{ \AA}$]. Then the valence electron density was fitted using low resolution data only ($S < 0.7 \text{ \AA}^{-1}$) in successive cycles on P_v , κ , $P_{lm\pm}$ and κ' parameters, until convergence was reached. For Mn, the multipoles were allowed to refine assuming $3d^5$ valence configuration, the 4s electrons being set in the core. Some constraints were applied to some multipole parameters and to some of the κ/κ' parameters. The multipole parameters for the carbon atoms of the Cp ring and the Ph ring were allowed to vary with respect to imposed symmetries within the functional groups. Two sets of κ/κ' for the two type of chemically different O atoms (Mn–CO, $OC_6H_2Cl_3$) and five sets of κ/κ' for the five type of chemically different C atoms (Mn–CO, Mn=C, C_5H_5 , C_6H_5 , and $C_6H_2Cl_3$) were used and refined. The \square and \square' parameters for the hydrogen atoms were fixed to 1.2. In the final cycles of refinement, all parameters were allowed to vary (within the limits of the above constraints and restraints), with data for which $I > 3\square(I)$, truncated at 1.1 \AA^{-1} . Final multipolar parameters for complex **2b** are given in Table 5S. The Hirshfeld rigid bond test^[9S] is respected for most of the interatomic bonds involving light atoms (C, O); the Mn–C exhibit some discrepancies, which is usual for atoms with highly different atomic weight. Some of the C–C also do not fulfil the rigid bond test; this might be due to an incomplete deconvolution of thermal smearing effects or, for the C atoms of the Cp ring, to a slight disorder of the latter group. The analysis of the topology of the electron density was carried out using WinXPro program package.^[10S] topological parameters at selected bond critical points in **2b** are shown in Table 6S.

Computational Details. All the calculations reported in this paper were obtained with the GAUSSIAN 09 suite of programs.^[11S] Electron correlation was partially taken into account using the hybrid functional usually denoted as BP86^[12S] using the double- ξ quality plus polarization def2-SVP basis set for all atoms.^[13S] All complexes were characterized by frequency calculations,^[14S] and have positive definite Hessian matrices. Solvent effects were modeled using the Polarizable

Continuum Model (PCM)^[15S] with hexane as solvent. The geometries were fully re-optimized with the PCM method at the BP86/def2-SVP level.

Donor-acceptor interactions were computed using the natural bond orbital (NBO)^[16S] method. The energies associated with these two-electron interactions have been computed according to the following equation:

$$\Delta E_{\phi\phi^*}^{(2)} = -n_{\phi} \frac{\langle \phi^* | \hat{F} | \phi \rangle^2}{\varepsilon_{\phi^*} - \varepsilon_{\phi}}$$

where \hat{F} is the DFT equivalent of the Fock operator and ϕ and ϕ^* are two filled and unfilled Natural Bond Orbitals having ε_{ϕ} and ε_{ϕ^*} energies, respectively; n_{ϕ} stands for the occupation number of the filled orbital.

Wavefunctions for AIM calculations were computed at the BP86/def2-TZVPP level using the gas-phase fully optimized geometries at BP86/def2-SVP level.

References

-
- [1S] G. L. Geoffroy in *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, Vol. 7 (Ed. by W. A. Herrmann), George Thieme, Stuttgart-New York, **1997**, pp. 173–178.
- [2S] Farrugia, L. J. *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 837–838.
- [3S] Altomare, A.; Cascarano, G.; Giacovazzo, C.; Guagliardi, A. *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 343–350.
- [4S] Sheldrick, G. M. *Acta Cryst.* **2008**, *A64*, 112–122.
- [5S] CrysAlis RED, Oxford Diffraction Ltd., Version 1.171.33.42.
- [6S] Blessing, R. H. *J. Appl. Crystallogr.* **1989**, *22*, 396–397.
- [7S] Hansen, N. K.; Coppens, P. *Acta Crystallogr.* **1978**, *A34*, 909–921.
- [8S] Jelsch, C.; Guillot, B.; Lagoutte, A.; Lecomte, C. *J. Appl. Cryst.* **2004**, *38*, 38–54.
- [9S] Hirsfeld, F. L. *Acta Crystallogr.* **1976**, *A32*, 239–244.
- [10S] Stash, A.; Tsirelson, V. *J. Appl. Crystallogr.* **2002**, *35*, 371–373.
- [11S] Gaussian 09, Revision B.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [12S] a) Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100; b) Perdew, J. P. *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824.
- [13S] Weigend, F.; Alhrichs, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–2305.
- [14S] McIver, J. W.; Komornicki, A. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 2625–2633
- [15S] a) Miertuš, S.; Scrocco, E.; Tomasi, J. *Chem. Phys.* **1981**, *55*, 117–129; b) Pascual-Ahuir, J. L.; Silla, E.; Tuñón, I. *J. Comp. Chem.* **1994**, *15*, 1127–1138; c) Barone, V.; Cossi, M. *J. Phys. Chem. A*, **1998**, *102*, 1995–2001.
- [16S] a) Foster, J. P.; Weinhold, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7211–7218; b) Reed, A. E.; Weinhold, F. *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 1736–1740; c) Reed, A. E.; Weinstock, R. B.; Weinhold, F. *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735–746; d) Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899–926.

Table 1S. Crystal data and structure refinements for complexes **2a**, and **2c-e**.

Complex	2a	2c	2d	2e
Empirical formula	C ₂₀ H ₁₂ F ₃ MnO ₃	C ₂₀ H ₁₂ Br ₃ MnO ₃	C ₂₀ H ₁₂ I ₃ MnO ₃	C ₂₀ H ₁₅ MnO ₃
M_r	412.24	594.97	735.94	358.26
T / K	180	180	160	180
$\lambda / \text{\AA}$	0.71069			
Crystal system	triclinic	triclinic	triclinic	monoclinic
Space group (no.)	P -1(#2)	P -1(#2)	P -1(#2)	P2 ₁ /c (#14)
$a / \text{\AA}$	8.2336(7)	8.4439(3)	9.4340(3)	13.011(5)
$b / \text{\AA}$	10.0874(10)	10.4614(4)	9.7193(3)	7.196(5)
$c / \text{\AA}$	11.2604(11)	11.1368(5)	12.3117(3)	19.2790(18)
$\alpha / ^\circ$	76.063(4)	90.384(3)	106.892(2)	90
$\beta / ^\circ$	72.351(3)	95.826(3)	91.936(2)	101.662(5)
$\gamma / ^\circ$	72.468(3)	99.166(3)	94.497(2)	90
$V / \text{\AA}^3$	838.24(14)	965.93(7)	1074.96(6)	1640.3(14)
Z	2	2	2	4
$D_c / \text{g.cm}^{-3}$	1.633	2.046	2.274	1.4510
μ / mm^{-1}	0.8384	6.906	4.939	0.819
F(000)	416	572	680	736
$\theta_{\text{max}} / ^\circ$	26.4	26.4	26.4	26.4
Completeness to				
$\theta_{\text{max}} (\%)$	0.99	0.99	0.99	0.99
Index range, hkl	-10<h<10 -12<k<12 -14<l<14	-10<h<10 -13<k<13 -13<l<13	-11<h<11 -12<k<12 -15<l<15	-15<h<16 -8<k<18 -22<l<22
Reflections collected	23425	30330	14587	41483
Independent reflections	3427	3941	4385	3311
Parameters	245	244	245	217
GOF	1.20	1.38	1.06	1.15
$R [I > 2\sigma(I)]$	0.0222	0.0198	0.0231	0.0362
$R_w [I > 2\sigma(I)]$	0.0736	0.0608	0.0562	0.1017
R (all data)	0.0236	0.0258	0.0282	0.0458
R_w (all data)	0.0759	0.0590	0.0547	0.1105
$\Delta\rho_{\text{min/max}} / \text{e.\AA}^{-3}$	-0.23/0.28	-0.56/0.48	-1.18/0.80	-0.37/0.36

Table 2S. Crystal Data and Details of the Structure Determination for Complex **2b**.

Crystal data	
Complex	2b
Empirical formula	C ₂₀ H ₁₂ Cl ₃ MnO ₃
<i>M</i> _r	461.59
<i>T</i> / K	100
λ / Å	0.71069
Crystal system	monoclinic
Space group (no.)	P2 ₁ /c (#14)
<i>a</i> / Å	17.0219(6)
<i>b</i> / Å	8.4748(3)
<i>c</i> / Å	13.4414(5)
α / °	90
β / °	107.503(2)
γ / °	90
<i>V</i> / Å ³	1849.24(12)
<i>Z</i>	4
<i>D</i> _c / g·cm ⁻³	1.658
μ / mm ⁻¹	1.170
<i>F</i> (000)	928
Number of measured reflctns (<redundancy>)	190086 (8.6)
Number of independent reflctns (<i>R</i> _{int})	21584 (0.0355)
SHELX refinement (S < 0.63 Å⁻¹)	
θ_{\max} / °	26.4
Completeness to θ_{\max} (%)	0.99
Index range, <i>hkl</i>	-21<h<20 -10<k<10 -16<l<16
Independent reflections	3778
Parameters	244
<i>GOF</i>	0.99
<i>R</i> [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)] (calculated against <i>F</i> ²)	0.0202
<i>R</i> _w [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)] (calculated against <i>F</i> ²)	0.0796
<i>R</i> (all data) (calculated against <i>F</i> ²)	0.0214
<i>R</i> _w (all data) (calculated against <i>F</i> ²)	0.0813
$\Delta\rho_{\min/\max}$ / e·Å ⁻³	-0.30/0.40
MoPro refinement (S < 1.1 Å⁻¹)	
θ_{\max} / °	53.2
Completeness to θ_{\max} (%)	0.97
Index range, <i>hkl</i>	-37<h<36 -19<k<19 -30<l<30
Independent reflections (<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>))	14759
Parameters /restraints	728 / 48
<i>GOF</i>	1.10
<i>R</i> [<i>I</i> >3 σ (<i>I</i>)] (calculated against <i>F</i>)	0.0186
<i>R</i> _w [<i>I</i> >3 σ (<i>I</i>)] (calculated against <i>F</i>)	0.0203
$\Delta\rho_{\min/\max}$ / e·Å ⁻³	-0.54/0.46

Table 3S. Bond Distances (Angstrom) for complexes **2a-e**.

	2a	2b	2c	2d	2e
Mn1-C1	1.7792(16)	1.7846(5)	1.784(2)	1.773(3)	1.784(3)
Mn1-C2	1.8000(14)	1.7985(4)	1.795(3)	1.789(3)	1.785(3)
Mn1-C3	1.8369(13)	1.8739(4)	1.858(2)	1.857(3)	1.873(3)
Mn1-C11	2.1560(15)	2.1612(6)	2.141(3)	2.143(4)	2.149(3)
Mn1-C12	2.1694(17)	2.1654(5)	2.157(3)	2.142(4)	2.159(3)
Mn1-C13	2.1706(16)	2.1772(6)	2.173(2)	2.167(4)	2.167(3)
Mn1-C14	2.1691(15)	2.1647(5)	2.158(3)	2.157(4)	2.166(3)
Mn1-C15	2.1426(15)	2.1686(5)	2.153(2)	2.155(4)	2.152(3)
hal1-C32	1.3477(18)	1.7154(4)	1.885(3)	2.087(3)	-
hal2-C34	1.3447(19)	1.7258(6)	1.889(2)	2.096(3)	-
hal3-C36	1.3475(18)	1.7211(5)	1.886(2)	2.088(3)	-
O1-C1	1.151(2)	1.1588(8)	1.155(3)	1.160(4)	1.154(3)
O2-C2	1.143(3)	1.1542(7)	1.154(3)	1.148(4)	1.148(4)
O3-C3	1.4007(17)	1.3747(5)	1.382(3)	1.373(3)	1.365(3)
O3-C31	1.3811(16)	1.3715(6)	1.377(3)	1.382(4)	1.399(3)
C3-C21	1.490(2)	1.4907(5)	1.486(3)	1.494(4)	1.497(4)
C1...C31	-	2.7932(7)	2.840(3)	2.855(4)	2.852(4)
C11-C12	1.409(2)	1.4230(10)	1.398(3)	1.396(6)	1.417(6)
C11-C15	1.411(2)	1.4130(10)	1.417(4)	1.400(7)	1.401(4)
C12-C13	1.418(2)	1.4221(10)	1.406(3)	1.404(6)	1.392(5)
C13-C14	1.405(2)	1.4174(8)	1.415(4)	1.393(7)	1.403(5)
C14-C15	1.422(2)	1.4080(9)	1.405(4)	1.424(6)	1.392(5)
C21-C22	1.393(2)	1.4028(6)	1.396(3)	1.396(4)	1.386(4)
C21-C26	1.3971(1)	1.4006(6)	1.394(3)	1.385(4)	1.394(4)
C22-C23	1.391(2)	1.3942(9)	1.383(3)	1.380(5)	1.391(4)
C23-C24	1.380(2)	1.3924(9)	1.380(4)	1.382(6)	1.377(4)
C24-C25	1.389(4)	1.3933(8)	1.378(4)	1.375(6)	1.375(4)
C25-C26	1.389(3)	1.3930(7)	1.387(4)	1.393(5)	1.386(4)
C31-C32	1.384(2)	1.3972(5)	1.389(3)	1.384(4)	1.380(4)
C31-C36	1.384(2)	1.3964(5)	1.382(4)	1.391(4)	1.374(4)
C32-C33	1.380(2)	1.3915(5)	1.380(3)	1.393(4)	1.394(4)
C33-C34	1.371(2)	1.3908(6)	1.381(4)	1.388(4)	1.382(4)
C34-C35	1.376(2)	1.3925(7)	1.377(3)	1.379(4)	1.377(4)
C35-C36	1.376(2)	1.3892(7)	1.387(3)	1.382(4)	1.389(4)

2a : hal = F; **2b**: hal = Cl; **2c**: hal = Br; **2d**: hal = I.

Table 4S. Selected bond angles (°) for complexes **2a-e**.

	2a	2b	2c	2d	2e
C1-Mn1-C2	88.46(7)	92.15(2)	91.34(11)	91.60(15)	91.38(12)
C1-Mn1-C3	94.55(6)	100.732(2)	101.21(10)	100.01(12)	100.22(11)
C2-Mn1-C3	87.80(6)	84.85(2)	90.02(9)	91.48(15)	85.78(11)
C3-O3-C31	119.53(11)	120.82(4)	122.37(16)	121.9(2)	122.6(2)
Mn1-C1-O1	176.94(13)	170.64(6)	170.5(2)	171.6(2)	170.9(2)
Mn1-C2-O2	177.23(13)	177.24(5)	178.5(2)	177.7(3)	177.6(2)
Mn1-C3-O3	121.00(10)	130.93(3)	132.07(15)	134.2(2)	131.46(18)
Mn1-C3-C21	127.13(10)	124.21(3)	124.49(16)	122.17(18)	124.91(16)
O3-C3-C21	111.83(11)	104.73(4)	103.45(17)	103.7(2)	103.42(19)
C3-C21-C22	121.36(12)	119.99(4)	120.2(2)	120.2(3)	121.2(2)
C3-C21-C26	119.21(14)	121.25(5)	121.0(2)	121.1(3)	120.0(2)
O3-C31-C32	120.63(13)	120.40(4)	121.1(2)	120.3(3)	119.2(2)
O3-C31-C36	122.75(12)	120.84(4)	119.8(2)	120.3(3)	118.4(2)
C32-C31-C36	116.50(13)	118.51(4)	118.6(2)	119.4(3)	122.1(2)
C31-C32-C33	123.29(14)	121.26(3)	121.4(2)	120.7(3)	118.2(2)
C32-C33-C34	116.71(14)	118.42(4)	118.3(2)	118.4(3)	120.2(2)
C33-C34-C35	123.41(15)	122.00(4)	122.0(2)	121.8(3)	120.6(2)
C34-C35-C36	117.18(15)	118.20(5)	118.5(2)	118.9(3)	119.8(3)
C31-C36-C35	122.91(14)	121.57(4)	121.2(2)	120.8(3)	119.1(2)
hal1-C32-C31	117.83(13)	119.78(3)	119.07(17)	120.5(2)	-
hal1-C32-C33	118.88(13)	118.94(3)	119.49(18)	118.8(2)	-
hal2-C34-C33	118.37(14)	119.04(5)	119.03(17)	119.5(2)	-
hal2-C34-C35	118.22(15)	118.96(5)	118.92(19)	118.7(2)	-
hal3-C36-C31	117.53(13)	119.17(4)	119.86(17)	120.7(2)	-
hal3-C36-C35	119.56(14)	119.26(3)	118.97(19)	118.6(2)	-

2a : hal = F; **2b**: hal = Cl; **2c**: hal = Br; **2d**: hal = I.

Table 5S. Multipolar parameters for complex **2b**.

atom:	Mn1									
system coord.	D_0 Z Mn1 C3 X									
k, k'	1.012698 1.238100									
Pv	5.7500									
P00	0.0000									
P1m±	-0.0380 -0.0100 0.0780									
P2m±	0.0270 0.0190 -0.0300 0.0130 0.0080									
P3m±	0.0020 0.0680 -0.0500 -0.0230 -0.0210 0.0610 -0.0030									
P4m±	-0.0120 0.0850 0.0620 -0.0370 0.2040 0.0140 -0.0580 0.1510 0.0450									
atom:	Cl1									
system coord.	C32 Z Cl1 C35 Y									
k, k'	1.090720 1.037473									
Pv	6.8520									
P00	0.0000									
P1m±	0.0090 -0.0160 -0.0210									
P2m±	-0.0020 -0.0160 -0.1360 0.0390 0.0110									
P3m±	-0.0060 0.0260 -0.0140 0.1090 0.0100 0.0050 -0.0050									
atom:	Cl2									
system coord.	C34 Z Cl2 C31 Y									
k, k'	1.090720 1.037473									
Pv	6.8700									
P00	0.0000									
P1m±	-0.0500 -0.0260 0.0090									
P2m±	0.0240 0.0400 -0.2110 -0.0140 0.0840									
P3m±	0.0030 0.0020 0.0010 0.1280 0.0140 -0.0110 -0.0120									
atom:	Cl3									
system coord.	C36 Z Cl3 C33 Y									
k, k'	1.090720 1.037473									
Pv	7.0130									
P00	0.0000									
P1m±	-0.0140 -0.0400 -0.0050									
P2m±	-0.0350 -0.0010 -0.1610 0.0150 -0.0020									
P3m±	-0.0030 -0.0260 0.0260 0.0920 0.0030 -0.0080 0.0110									
atom:	O1									
system coord.	C1 Z O1 Mn1 Y									
k, k'	1.007445 1.164340									
Pv	6.2220									
P00	0.0000									
P1m±	0.0330 -0.0040 0.0330									
P2m±	-0.0200 -0.0030 0.0880 0.0010 -0.0160									
P3m±	0.0240 0.0100 -0.0140 0.0090 0.0050 0.0310 0.0140									
atom:	O2									
system coord.	C2 Z O2 Mn1 Y									
k, k'	1.007445 1.164340									
Pv	6.1330									
P00	0.0000									
P1m±	-0.0590 0.0000 -0.0200									
P2m±	-0.0110 0.0880 0.0500 -0.0160 -0.0630									
P3m±	0.0110 0.0230 0.0010 -0.0410 -0.0050 -0.0120 0.0040									
atom:	O3									
system coord.	C3 X O3 C31 Y									
k, k'	1.000525 0.940536									
Pv	6.3480									
P00	0.0000									
P1m±	-0.0420 -0.0210 -0.0050									
P2m±	0.0240 -0.0180 0.0310 -0.0140 0.0180									
P3m±	-0.0130 -0.0080 -0.0310 0.0000 0.0090 -0.0030 0.1140									

Table 5S (continued)

atom:	C1						
system coord.	Mn1 Z C1 O1 Y						
k, k'	1.042098 0.869505						
Pv	4.1600						
P00	0.0000						
P1m±	-0.0250 0.0910 0.0130						
P2m±	-0.0680 -0.1160 0.4610 0.0140 -0.0250						
P3m±	-0.0060 0.0080 0.0710 -0.1520 0.0050 0.0160 0.0160						
atom:	C2						
system coord.	Mn1 Z C2 O2 Y						
k, k'	1.042098 0.869505						
Pv	4.0850						
P00	0.0000						
P1m±	0.0000 0.0250 0.0120						
P2m±	-0.0150 -0.0470 0.5200 0.0150 -0.0110						
P3m±	-0.0160 0.0260 -0.0040 -0.1940 -0.0180 0.0150 -0.0350						
atom:	C3						
system coord.	C21 X C3 C31 Y						
k, k'	1.020025 0.797247						
Pv	4.2210						
P00	0.0000						
P1m±	-0.2010 0.0050 -0.0750						
P2m±	0.1120 -0.0700 -0.2910 -0.0280 0.1020						
P3m±	-0.1060 0.0210 -0.0820 0.0480 -0.1100 0.0470 0.3690						
atom:	C11						
system coord.	D_0 X C11 Mn1 Z						
k, k'	1.014022 1.014193						
Pv	4.1830						
P00	0.0000						
P1m±	0.0000 -0.0190 0.0820						
P2m±	0.0000 0.0000 -0.2320 0.0260 0.0320						
P3m±	0.0000 0.0000 0.0000 -0.0040 -0.0130 -0.0080 -0.3220						
atom:	C12						
system coord.	D_0 X C12 Mn1 Z						
k, k'	1.014022 1.014193						
Pv	4.2320						
P00	0.0000						
P1m±	0.0000 0.0180 0.0090						
P2m±	0.0000 0.0000 -0.2680 0.0060 -0.0470						
P3m±	0.0000 0.0000 0.0000 -0.0770 0.0450 -0.1170 -0.2720						
atom:	C13						
system coord.	D_0 X C13 Mn1 Z						
k, k'	1.014022 1.014193						
Pv	4.1500						
P00	0.0000						
P1m±	0.0000 0.0320 -0.0110						
P2m±	0.0000 0.0000 -0.2130 0.0100 -0.0850						
P3m±	0.0000 0.0000 0.0000 -0.0360 0.0440 -0.0570 -0.2310						
atom:	C14						
system coord.	D_0 X C14 Mn1 Z						
k, k'	1.014022 1.014193						
Pv	4.2250						
P00	0.0000						
P1m±	0.0000 -0.0170 0.0080						
P2m±	0.0000 0.0000 -0.1960 0.0050 0.0200						
P3m±	0.0000 0.0000 0.0000 -0.0100 0.0050 -0.0390 -0.2300						

Table 5S (continued)

atom:	C15						
system coord.	D_0 X C15 Mn1 Z						
k, k'	1.014022 1.014193						
Pv	4.1830						
P00	0.0000						
P1m±	0.0000	-0.0650	0.1520				
P2m±	0.0000	0.0000	-0.2170	-0.0090	-0.0040		
P3m±	0.0000	0.0000	0.0000	0.0840	-0.0110	0.0340	-0.3530
atom:	C21						
system coord.	C22 X C21 C26 Y						
k, k'	1.043144 1.042439						
Pv	3.9780						
P00	0.0000						
P1m±	0.0310	0.0000	0.0380				
P2m±	0.0110	0.0000	-0.1480	0.0000	-0.0120		
P3m±	-0.0090	0.0000	0.0200	0.0000	0.0060	0.0000	0.2210
atom:	C22						
system coord.	C21 X C22 C23 Y						
k, k'	1.043144 1.042439						
Pv	4.1070						
P00	0.0000						
P1m±	0.0110	0.0000	-0.0050				
P2m±	0.0300	0.0000	-0.2140	0.0000	0.0120		
P3m±	0.0180	0.0000	0.0240	0.0000	-0.0070	0.0000	0.2660
atom:	C23						
system coord.	C22 X C23 C24 Y						
k, k'	1.043144 1.042439						
Pv	4.0320						
P00	0.0000						
P1m±	0.0050	0.0000	0.0180				
P2m±	0.0080	0.0000	-0.1660	0.0000	0.0290		
P3m±	-0.0300	0.0000	0.0250	0.0000	0.0210	0.0000	0.2330
atom:	C24						
system coord.	C23 X C24 C25 Y						
k, k'	1.043144 1.042439						
Pv	4.0790						
P00	0.0000						
P1m±	0.0440	0.0000	0.0140				
P2m±	-0.0280	0.0000	-0.1710	0.0000	0.0270		
P3m±	0.0200	0.0000	0.0290	0.0000	0.0120	0.0000	0.2370
atom:	C25						
system coord.	C24 X C25 C26 Y						
k, k'	1.043144 1.042439						
Pv	4.0320						
P00	0.0000						
P1m±	0.0120	0.0000	-0.0050				
P2m±	0.0020	0.0000	-0.1860	0.0000	0.0300		
P3m±	0.0050	0.0000	0.0190	0.0000	-0.0500	0.0000	0.2360
atom:	C26						
system coord.	C21 X C26 C25 Y						
k, k'	1.043144 1.042439						
Pv	4.0920						
P00	0.0000						
P1m±	0.0410	0.0000	0.0240				
P2m±	0.0000	0.0000	-0.1810	0.0000	0.0200		
P3m±	-0.0530	0.0000	-0.0040	0.0000	-0.0370	0.0000	0.2470

Table 5S (continued)

atom:	C31						
system coord.	C32 X C31 C36 Y						
k, k'	1.044412 1.004884						
Pv	3.9400						
P00	0.0000						
P1m±	0.0960 0.0040 0.0630						
P2m±	-0.0380 -0.0090 -0.1150 -0.0080 0.0420						
P3m±	0.0040 0.0020 0.0430 -0.0070 0.0090 -0.0130 0.2640						
atom:	C32						
system coord.	C31 X C32 C33 Y						
k, k'	1.044412 1.004884						
Pv	4.0270						
P00	0.0000						
P1m±	0.0420 -0.0020 0.0850						
P2m±	-0.0580 -0.0180 -0.1600 -0.0140 0.0190						
P3m±	-0.0290 0.0250 0.0400 0.0010 0.0030 -0.0090 0.2710						
atom:	C33						
system coord.	C32 X C33 C34 Y						
k, k'	1.044412 1.004884						
Pv	3.9520						
P00	0.0000						
P1m±	-0.0390 -0.0140 0.0070						
P2m±	0.0060 0.0160 -0.1920 0.0220 -0.0110						
P3m±	-0.0610 -0.0210 0.0260 -0.0180 -0.0020 0.0080 0.2140						
atom:	C34						
system coord.	C33 X C34 C35 Y						
k, k'	1.044412 1.004884						
Pv	3.9850						
P00	0.0000						
P1m±	0.0120 0.0190 0.0780						
P2m±	-0.0760 -0.0150 -0.1630 0.0000 0.0470						
P3m±	-0.0230 0.0000 0.0150 0.0160 0.0160 0.0150 0.2910						
atom:	C35						
system coord.	C34 X C35 C36 Y						
k, k'	1.044412 1.004884						
Pv	3.8040						
P00	0.0000						
P1m±	-0.0150 0.0160 0.0300						
P2m±	-0.0240 0.0090 -0.1990 -0.0070 0.0160						
P3m±	-0.0340 -0.0160 0.0370 -0.0230 -0.0130 0.0170 0.2490						
atom:	C36						
system coord.	C31 X C36 C35 Y						
k, k'	1.044412 1.004884						
Pv	3.9980						
P00	0.0000						
P1m±	0.0660 0.0030 0.0200						
P2m±	-0.0500 0.0130 -0.1620 0.0080 0.0220						
P3m±	-0.0130 -0.0150 0.0200 -0.0170 0.0260 0.0380 0.2870						
atom:	H11						
system coord.	C11 Z H11 C12 X						
k, k'	1.200000 1.200000						
Pv	0.7570						
P00	0.0000						
P1m±	0.0000 0.1560 0.0000						
atom:	H12						
system coord.	C12 Z H12 C11 X						
k, k'	1.200000 1.200000						
Pv	0.6670						
P00	0.0000						
P1m±	0.0000 0.1480 0.0000						

Table 5S (continued)

atom:	H13			
system coord.	C13 Z H13 C12 X			
k, k'	1.200000 1.200000			
Pv	0.7600			
P00	0.0000			
P1m±	0.0000 0.1620	0.0000		
atom:	H14			
system coord.	C14 Z H14 C13 X			
k, k'	1.200000 1.200000			
Pv	0.7250			
P00	0.0000			
P1m±	0.0000 0.1010	0.0000		
atom:	H15			
system coord.	C15 Z H15 C11 X			
k, k'	1.200000 1.200000			
Pv	0.7170			
P00	0.0000			
P1m±	0.0000 0.1660	0.0000		
atom:	H22			
system coord.	C22 Z H22 C21 X			
k, k'	1.200000 1.200000			
Pv	0.7970			
P00	0.0000			
P1m±	0.0000 0.1150	0.0000		
atom:	H23			
system coord.	C23 Z H23 C22 X			
k, k'	1.200000 1.200000			
Pv	0.7910			
P00	0.0000			
P1m±	0.0000 0.1880	0.0000		
atom:	H24			
system coord.	C24 Z H24 C23 X			
k, k'	1.200000 1.200000			
Pv	0.8580			
P00	0.0000			
P1m±	0.0000 0.1580	0.0000		
atom:	H25			
system coord.	C25 Z H25 C24 X			
k, k'	1.200000 1.200000			
Pv	0.8500			
P00	0.0000			
P1m±	0.0000 0.1280	0.0000		
atom:	H26			
system coord.	C26 Z H26 C21 X			
k, k'	1.200000 1.200000			
Pv	0.8470			
P00	0.0000			
P1m±	0.0000 0.1890	0.0000		
atom:	H33			
system coord.	C33 Z H33 C32 X			
k, k'	1.200000 1.200000			
Pv	0.7950			
P00	0.0000			
P1m±	0.0000 0.1180	0.0000		
atom:	H35			
system coord.	C35 Z H35 C34 X			
k, k'	1.200000 1.200000			
Pv	0.7830			
P00	0.0000			
P1m±	0.0000 0.1420	0.0000		

Table 6S. Values of the experimental and theoretical (*italic*) orthodox parameters^[a] at selected bond critical point.

method	bond	d	$\rho(r)$	ρ	$\rho^{\square}(r)$	ρ_1	ρ_2	ρ_3	G	V	E_{int}
XRD	C1...C31	2.793	0.100	0.16	1.08	0.21	-0.18	1.47	0.010	-0.009	2.8
<i>DFT/XRD</i>		<i>2.793</i>	<i>0.108</i>	<i>0.21</i>	<i>1.04</i>	<i>-0.22</i>	<i>-0.18</i>	<i>1.44</i>	<i>0.010</i>	<i>-0.009</i>	<i>2.8</i>
<i>DFT</i>		<i>2.825</i>	<i>0.099</i>	<i>0.40</i>	<i>0.97</i>	<i>-0.21</i>	<i>-0.15</i>	<i>1.33</i>	<i>0.009</i>	<i>-0.008</i>	<i>2.5</i>
	C26...H13	2.545	0.072	0.92	0.82	-0.15	-0.08	1.05	0.007	-0.006	1.8
		<i>2.545</i>	<i>0.077</i>	<i>0.40</i>	<i>0.84</i>	<i>-0.15</i>	<i>-0.11</i>	<i>1.11</i>	<i>0.008</i>	<i>-0.006</i>	<i>2</i>
		<i>2.796</i>	<i>0.054</i>	<i>0.83</i>	<i>0.62</i>	<i>-0.08</i>	<i>-0.04</i>	<i>0.74</i>	<i>0.005</i>	<i>-0.004</i>	<i>1.3</i>
	C13...H22	3.016	0.023	0.50	0.38	-0.07	-0.05	0.50	0.003	-0.002	0.6
		<i>3.016</i>	<i>0.038</i>	<i>0.25</i>	<i>0.45</i>	<i>-0.09</i>	<i>-0.07</i>	<i>0.62</i>	<i>0.004</i>	<i>-0.003</i>	<i>0.8</i>
		<i>3.159</i>	<i>0.028</i>	<i>1.3</i>	<i>0.33</i>	<i>-0.07</i>	<i>-0.03</i>	<i>0.42</i>	<i>0.003</i>	<i>-0.002</i>	<i>0.6</i>
	C13...H12		<i>not detected</i>								
			<i>0.034</i>	<i>1.22</i>	<i>0.40</i>	<i>-0.08</i>	<i>-0.04</i>	<i>0.51</i>	<i>0.003</i>	<i>-0.002</i>	<i>0.7</i>
			<i>not detected</i>								
	C11...O2		<i>not detected</i>								
			<i>0.022</i>	<i>1.07</i>	<i>0.29</i>	<i>-0.05</i>	<i>-0.02</i>	<i>0.36</i>	<i>0.002</i>	<i>-0.001</i>	<i>0.4</i>
			<i>not detected</i>								
	Mn1-C1	1.785	1.082	0.02	12.93	-5.56	-5.45	23.95	0.225	-0.317	
		<i>1.785</i>	<i>1.051</i>	<i>0.16</i>	<i>11.37</i>	<i>-4.88</i>	<i>-4.22</i>	<i>20.46</i>	<i>0.196</i>	<i>-0.274</i>	
		<i>1.770</i>	<i>1.089</i>	<i>0.14</i>	<i>11.62</i>	<i>-5.06</i>	<i>-4.45</i>	<i>21.13</i>	<i>0.204</i>	<i>-0.287</i>	
	Mn1-C2	1.798	1.036	0.01	13.00	-5.20	-5.13	23.33	0.216	-0.298	
		<i>1.798</i>	<i>1.011</i>	<i>0.12</i>	<i>11.45</i>	<i>-4.66</i>	<i>-4.15</i>	<i>20.26</i>	<i>0.190</i>	<i>-0.261</i>	
		<i>1.789</i>	<i>1.041</i>	<i>0.12</i>	<i>11.37</i>	<i>-4.94</i>	<i>-4.42</i>	<i>20.73</i>	<i>0.193</i>	<i>-0.269</i>	
	Mn1-C3	1.874	1.018	0.27	8.13	-5.87	-4.63	18.62	0.179	-0.274	
		<i>1.874</i>	<i>0.940</i>	<i>0.10</i>	<i>8.01</i>	<i>-4.39</i>	<i>-3.99</i>	<i>16.40</i>	<i>0.145</i>	<i>-0.208</i>	
		<i>1.871</i>	<i>0.950</i>	<i>0.11</i>	<i>7.95</i>	<i>-4.54</i>	<i>-4.10</i>	<i>16.59</i>	<i>0.146</i>	<i>-0.209</i>	
	Mn1-C11	2.161	0.449	42.05	5.92	-1.42	-0.03	7.37	0.072	-0.083	
		<i>2.161</i>	<i>0.483</i>	<i>1.71</i>	<i>5.09</i>	<i>-1.44</i>	<i>-0.53</i>	<i>7.07</i>	<i>0.072</i>	<i>-0.090</i>	
		<i>2.162</i>	<i>0.480</i>	<i>1.86</i>	<i>4.94</i>	<i>-1.55</i>	<i>-0.54</i>	<i>7.03</i>	<i>0.070</i>	<i>-0.088</i>	
	Mn1-C12	2.165	<i>not detected</i>								
		<i>2.165</i>	<i>0.480</i>	<i>2.91</i>	<i>5.08</i>	<i>-1.62</i>	<i>-0.41</i>	<i>7.11</i>	<i>0.071</i>	<i>-0.090</i>	
		<i>2.181</i>	<i>0.469</i>	<i>2.16</i>	<i>4.83</i>	<i>-1.52</i>	<i>-0.48</i>	<i>6.83</i>	<i>0.068</i>	<i>-0.086</i>	
	Mn1-C13	2.177	0.436	7.64	5.68	-1.39	-0.16	7.23	0.069	-0.079	
		<i>2.177</i>	<i>0.470</i>	<i>6.81</i>	<i>5.25</i>	<i>-1.47</i>	<i>-0.19</i>	<i>6.91</i>	<i>0.072</i>	<i>-0.089</i>	
			<i>not detected</i>								
	Mn1-C14	2.165	<i>not detected</i>								
		<i>2.165</i>	<i>0.496</i>	<i>1.27</i>	<i>4.74</i>	<i>-1.66</i>	<i>-0.73</i>	<i>7.12</i>	<i>0.070</i>	<i>-0.090</i>	
		<i>2.175</i>	<i>0.483</i>	<i>1.08</i>	<i>4.49</i>	<i>-1.61</i>	<i>-0.77</i>	<i>6.87</i>	<i>0.066</i>	<i>-0.086</i>	
	Mn1-C15	2.169	<i>not detected</i>								
		<i>2.169</i>	<i>not detected</i>								
		<i>2.176</i>	<i>0.465</i>	<i>4.62</i>	<i>5.18</i>	<i>-1.33</i>	<i>-0.24</i>	<i>6.75</i>	<i>0.071</i>	<i>-0.088</i>	
	O1-C1	1.159	3.333	0.07	-17.10	-33.98	-31.71	48.58	0.768	-1.713	
		<i>1.159</i>	<i>3.150</i>	<i>0.01</i>	<i>10.38</i>	<i>-33.73</i>	<i>-33.42</i>	<i>77.53</i>	<i>0.968</i>	<i>-1.829</i>	
		<i>1.175</i>	<i>3.029</i>	<i>0.01</i>	<i>5.69</i>	<i>-31.31</i>	<i>-31.04</i>	<i>68.04</i>	<i>0.881</i>	<i>-1.702</i>	
	O2-C2	1.154	3.454	0.03	-21.50	-35.73	-34.55	48.78	0.792	-1.807	
		<i>1.154</i>	<i>3.180</i>	<i>0.00</i>	<i>11.19</i>	<i>-34.19</i>	<i>-34.08</i>	<i>79.46</i>	<i>0.987</i>	<i>-1.859</i>	
		<i>1.175</i>	<i>3.072</i>	<i>0.00</i>	<i>7.04</i>	<i>-32.07</i>	<i>-31.97</i>	<i>71.08</i>	<i>0.909</i>	<i>-1.745</i>	
	O3-C3	1.375	2.006	0.03	-11.48	-14.31	-13.97	16.80	0.301	-0.721	
		<i>1.375</i>	<i>1.850</i>	<i>0.14</i>	<i>-10.98</i>	<i>-13.61</i>	<i>-11.91</i>	<i>14.54</i>	<i>0.296</i>	<i>-0.705</i>	
		<i>1.376</i>	<i>1.830</i>	<i>0.14</i>	<i>-10.59</i>	<i>-13.35</i>	<i>-11.67</i>	<i>14.43</i>	<i>0.293</i>	<i>-0.696</i>	

Table 6S (continued)

O3–C31	1.372	2.064	0.08	-13.94	-17.18	-15.84	19.08	0.302	-0.749
	<i>1.372</i>	<i>1.935</i>	<i>0.04</i>	<i>-15.15</i>	<i>-14.45</i>	<i>-13.86</i>	<i>13.16</i>	<i>0.266</i>	<i>-0.689</i>
	<i>1.372</i>	<i>1.922</i>	<i>0.04</i>	<i>-14.77</i>	<i>-14.27</i>	<i>-13.71</i>	<i>13.21</i>	<i>0.267</i>	<i>-0.688</i>
C3–C21	1.491	1.902	0.10	-13.22	-13.93	-12.70	13.41	0.257	-0.650
	<i>1.491</i>	<i>1.815</i>	<i>0.08</i>	<i>-17.0</i>	<i>-13.35</i>	<i>-12.39</i>	<i>8.68</i>	<i>0.069</i>	<i>-0.314</i>
	<i>1.495</i>	<i>1.798</i>	<i>0.08</i>	<i>-16.7</i>	<i>-13.18</i>	<i>-12.26</i>	<i>8.66</i>	<i>0.067</i>	<i>-0.309</i>

[a] d (Å), $\rho(r)$ ($\text{e} \cdot \text{Å}^{-3}$), $\nabla^2 \rho(r)$ ($\text{e} \cdot \text{Å}^{-5}$), G (au), V (au) and E_{int} ($\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) are the interatomic distance, the ED, the laplacian of the ED, the ellipticity of the bond, kinetic, potential, and contact energies, respectively;¹
[b] ED computation (BP86/def2-TZVPP) based on the XRD geometry; [c] ED computation (BP86/def2-TZVPP) based on the optimized gas-phase geometry (BP86/def2-SVP).

Table 7S. Cartesian coordinates (in Å) and total energies (in a. u., non corrected zero-point vibrational energies included) of all the stationary points discussed in the text. All calculations have been performed at the BP86/def2-SVP + \square ZPVE level of theory.

Dans le cadre de ce manuscrit, les coordonnées cartésiennes et les énergies totales de tous les complexes dont la géométrie a été optimisée par DFT ont été supprimées. Elles sont disponibles ici : http://onlinelibrary.wiley.com/store/10.1002/chem.201100651/asset/supinfo/chem_201100651_sm_miscellaneous_information.pdf?v=1&s=3e7c8d3eea9afdfc134eb5c9473c4412306d5a87

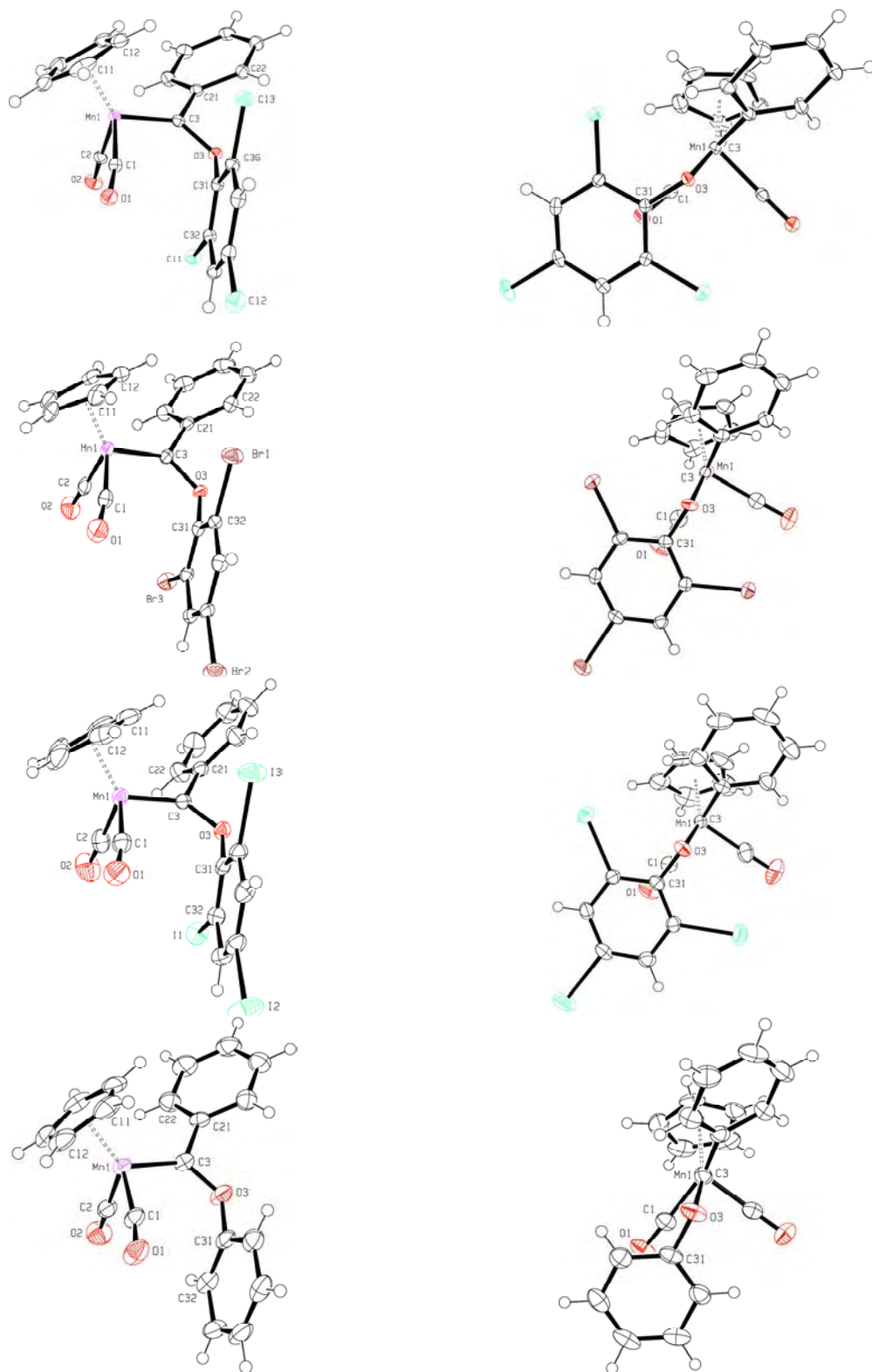


Figure 1S. Left column: perspective views of complexes $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{Ph})\text{OAr}$, **2b-f**. Right column: perspective views of the same complexes in Fischer's projection along the Mn=C bond. Ellipsoids are show at the 70% probability level.

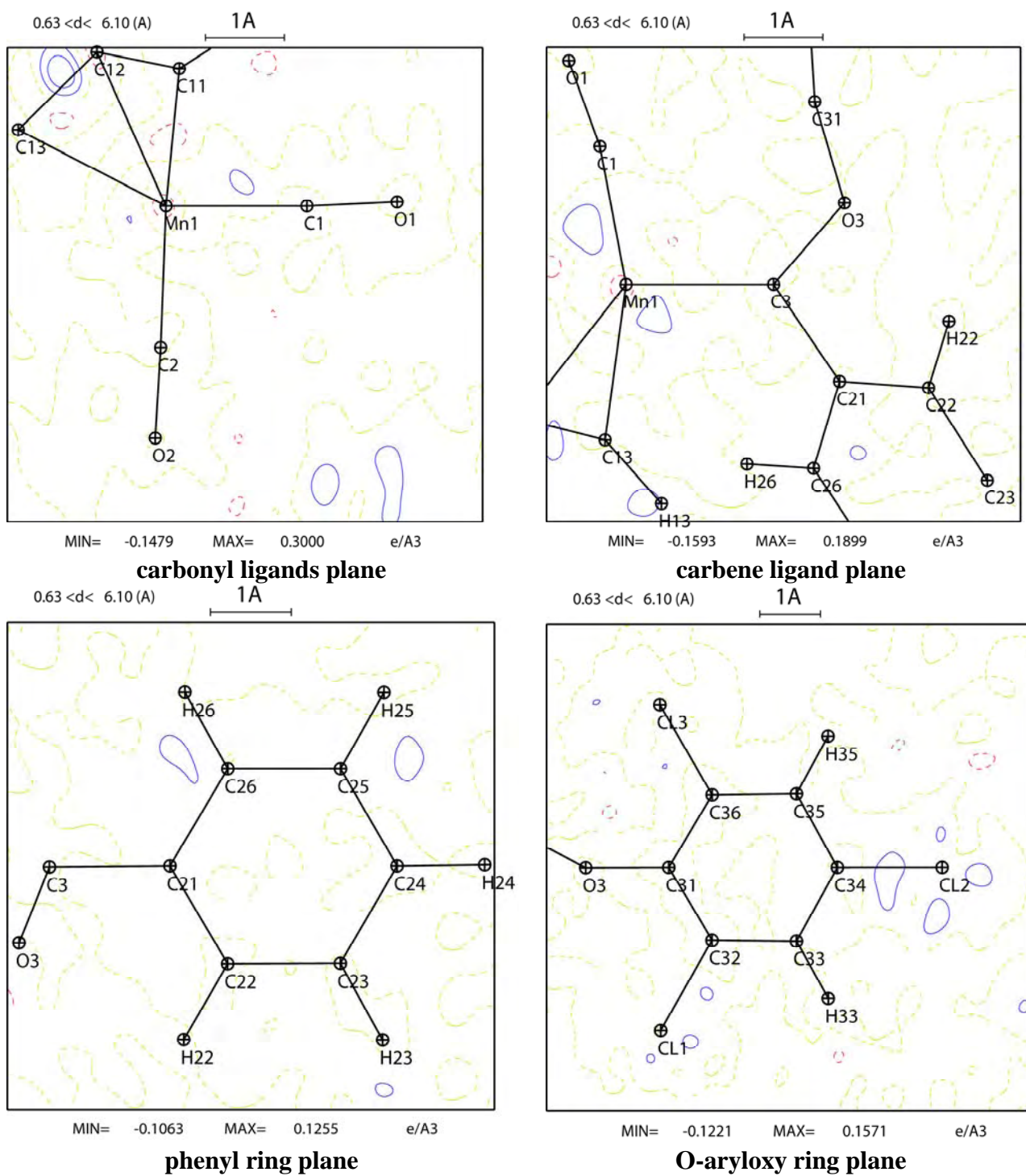


Figure 2S. Residual electron density maps for **2b** after the multipolar refinement in various planes ($0.1 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$ isocontours, $I > 3\sigma(I)$, $S < 0.8 \text{ Å}^{-1}$).

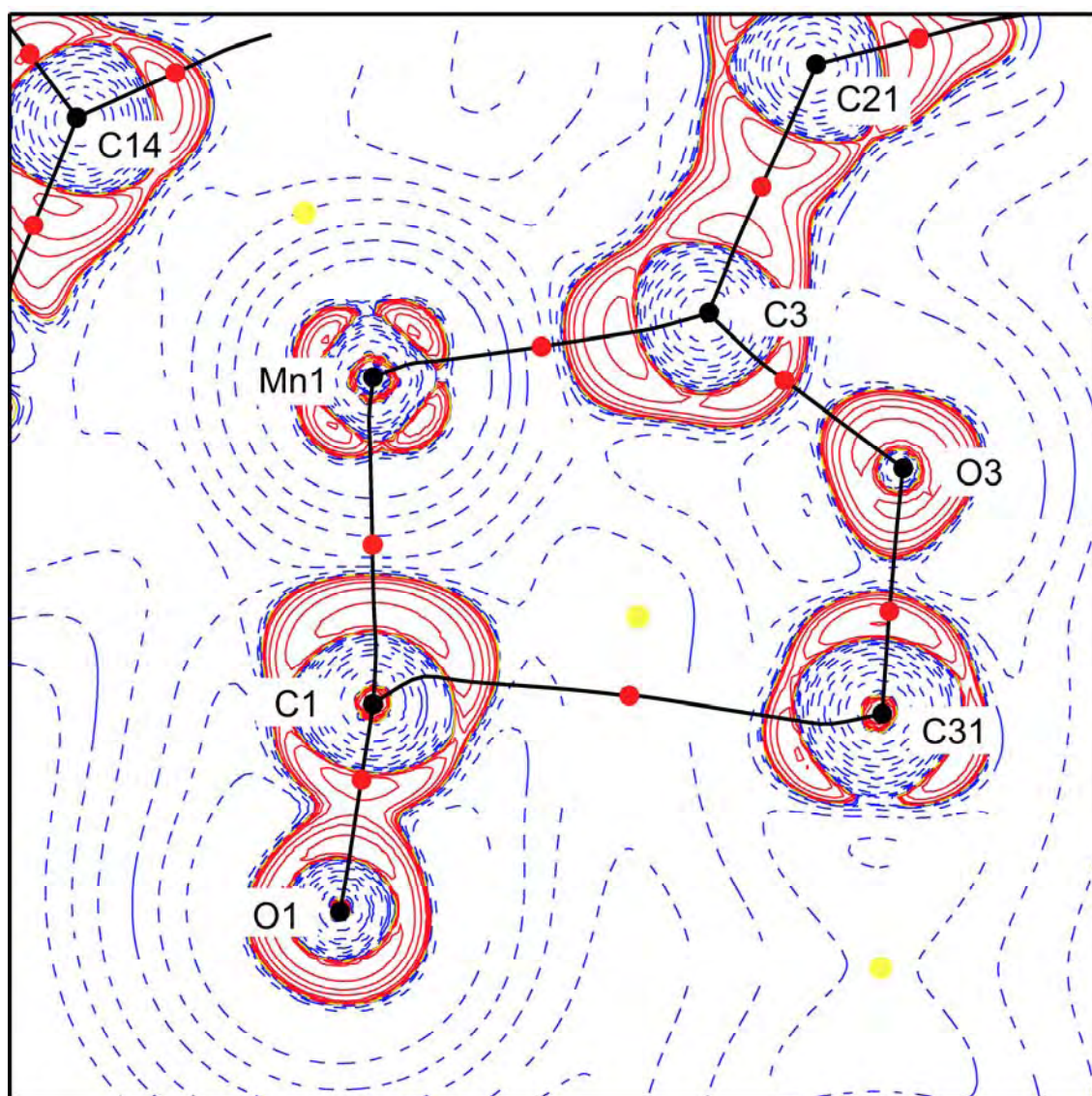


Figure 3S. Laplacian of the experimental electron density for **2b**, in the Mn1/C1/C31 plane (contours are drawn at 0.000, $\pm 2.0 \times 10^n$, $\pm 4.0 \times 10^n$, $\pm 8.0 \times 10^n$ e.Å⁻⁵ levels; where $n = 0, -3, \pm 2, \pm 1$), including bond paths (black lines), nuclear attractors (black dots), bond critical points (red dots), and ring critical points (yellow dots).

(1) Espinosa, E.; Molins, E.; Lecomte, C. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 285, 170.

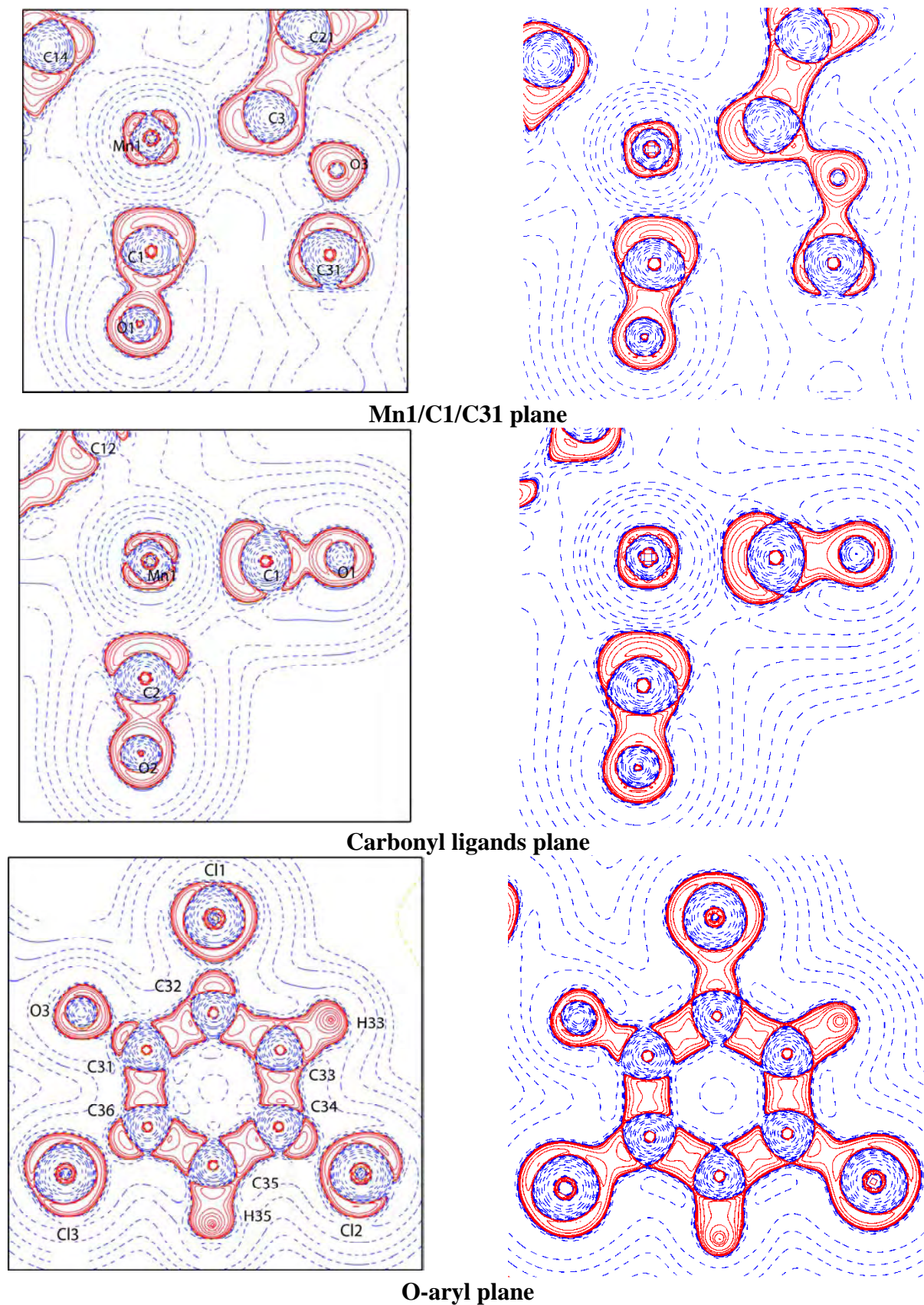


Figure 4S. Laplacian of the experimental (left column) and theoretical (BP86/def2-TZVPP, based on XRD) (right column) electron density for **2b**, in various plane (contours are drawn at 0.000, $\square 2.0 \times 10n$, $\square 4.0 \times 10n$, $\square 8.0 \times 10n$ e. \AA^{-5} levels; where $n = 0, -3, \square 2, \square 1$).

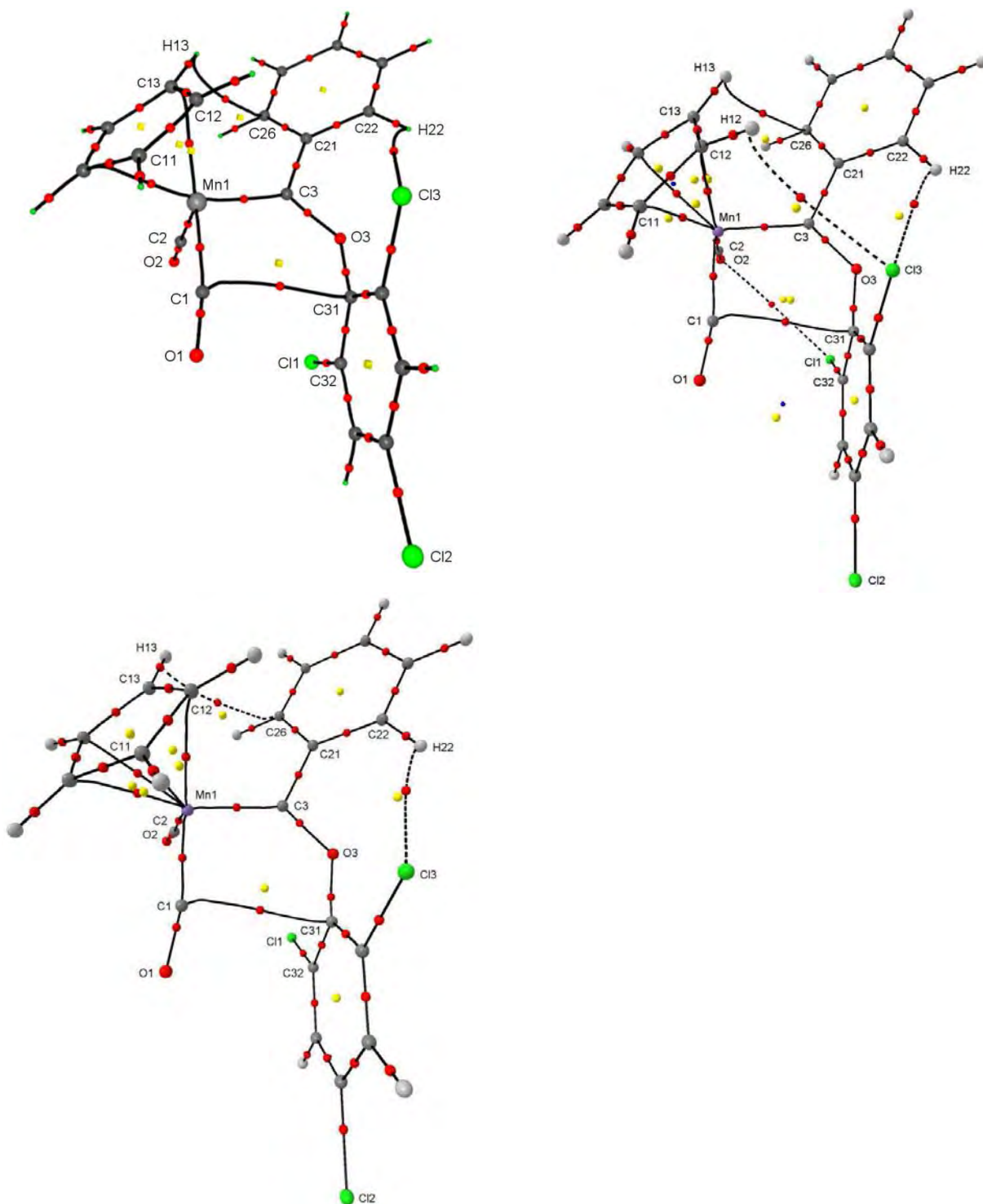


Figure 5S. Experimental (a), and theoretical (b) and (c), molecular graph for **2b**. Black lines are bond paths, small red dots are bond critical points, small yellow dots are ring critical points. (a): experimental; (b): theoretical (BP86/def2-TZVPP), based on XRD geometry; (c): theoretical (BP86/def2-TZVPP), based optimized geometry (BP86/def2-SVP).

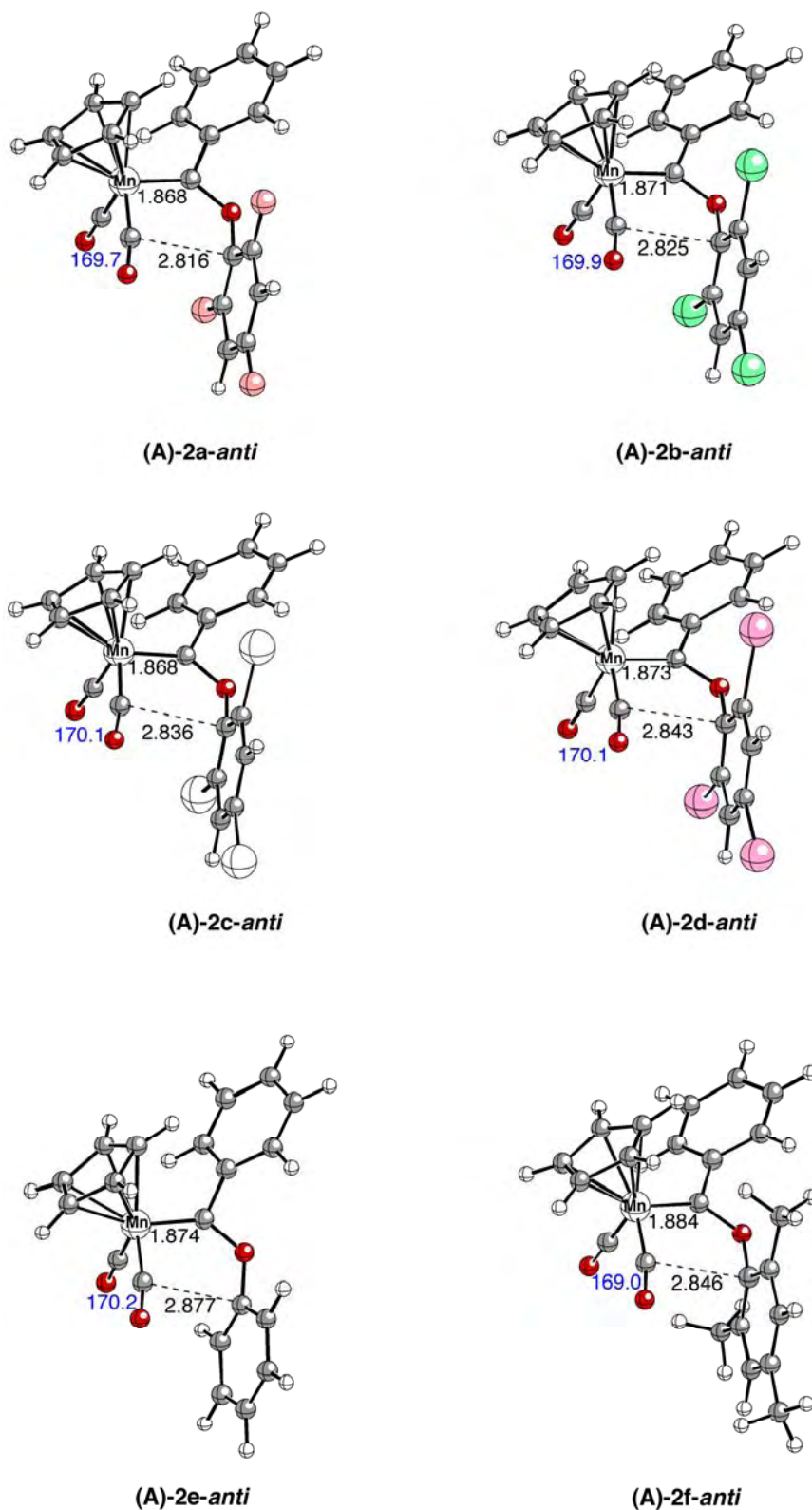


Figure 6S. Ball and stick representations of complexes (A)-2-anti. All structures correspond to fully optimized BP86/def2-SVP geometries. Bond distances are given in Å and Mn-C-O angles (in blue) in degrees.

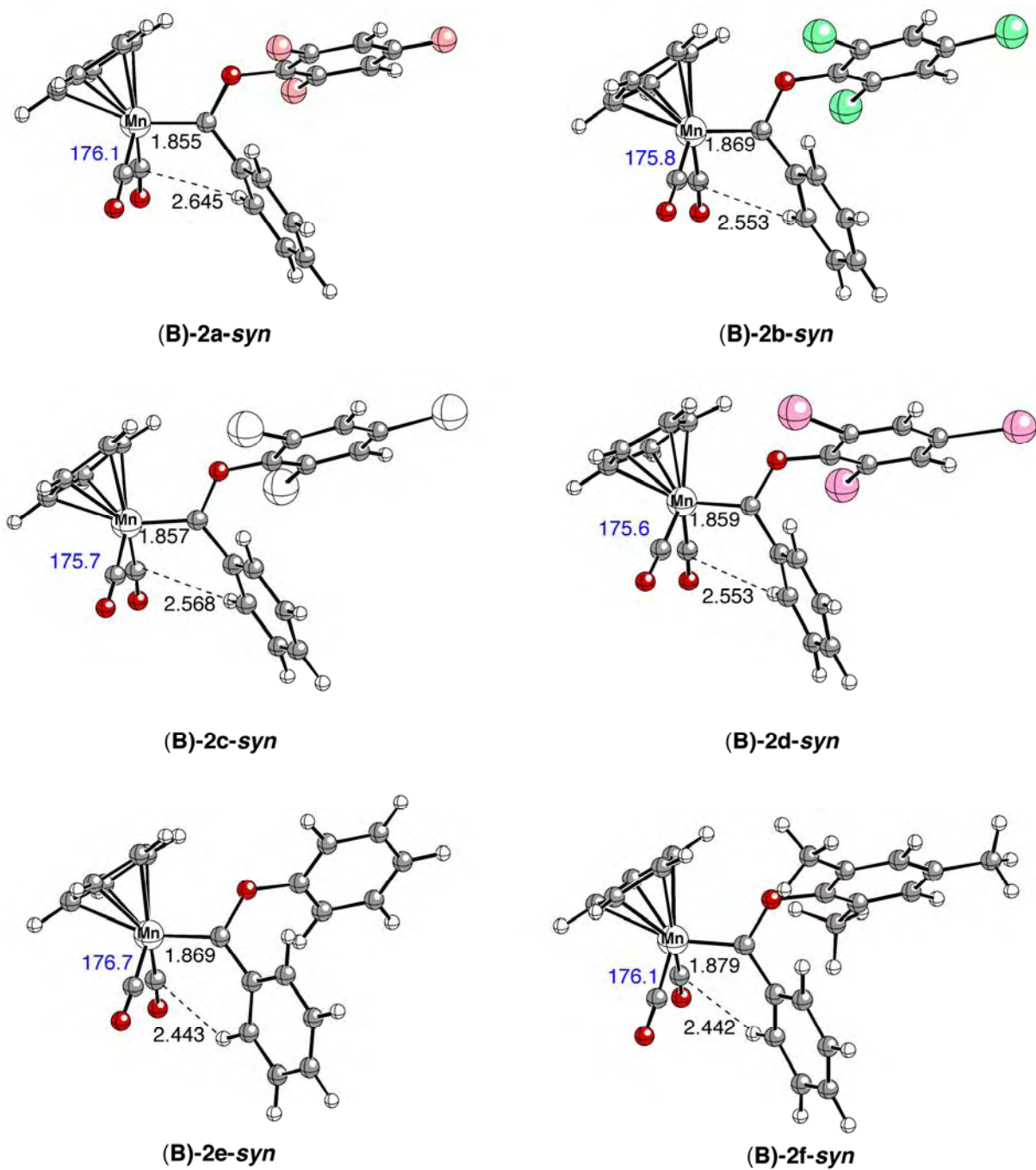


Figure 7S. Ball and stick representations of complexes **(B)-2-syn**. All structures correspond to fully optimized BP86/def2-SVP geometries. Bond distances are given in Å and Mn-C-O angles (in blue) in degrees.

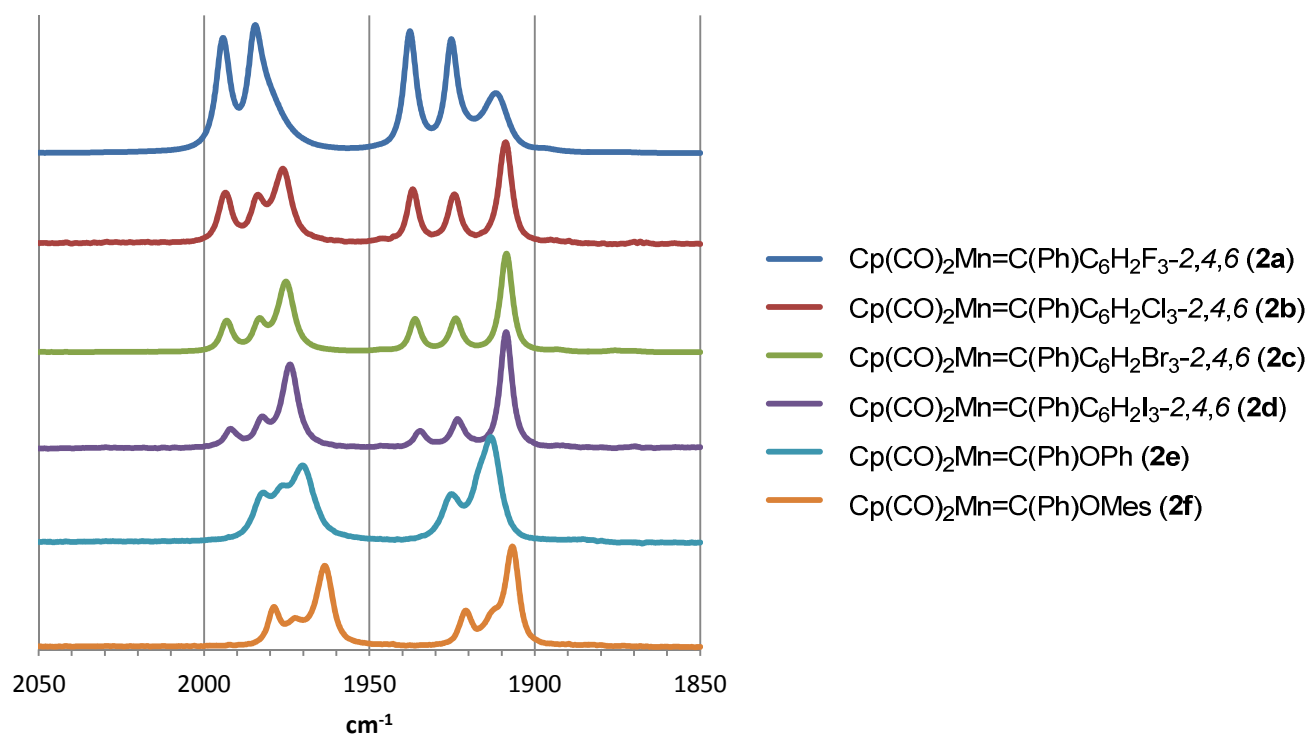


Figure 8S. IR spectra of complexes **2a-f**, and in hexane solution (0.1 mm CaF₂ cell, *ca.* 1×10⁻² M).

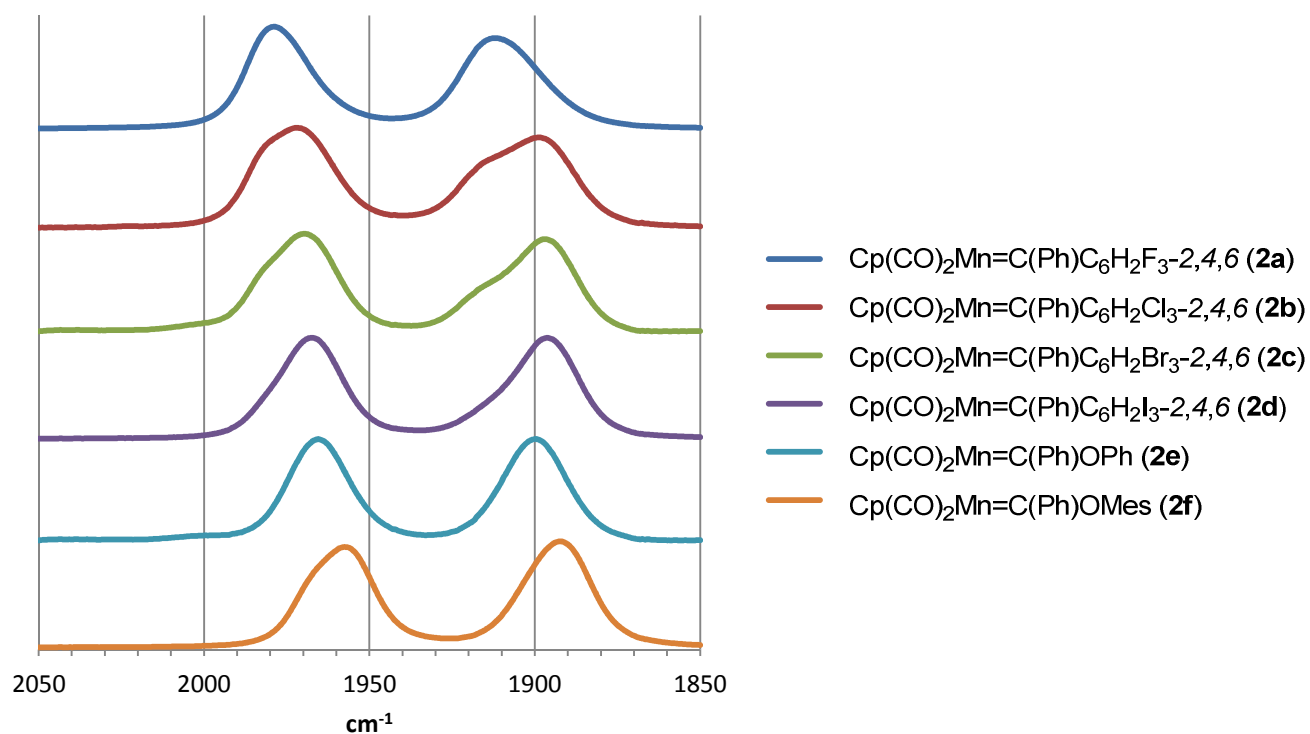
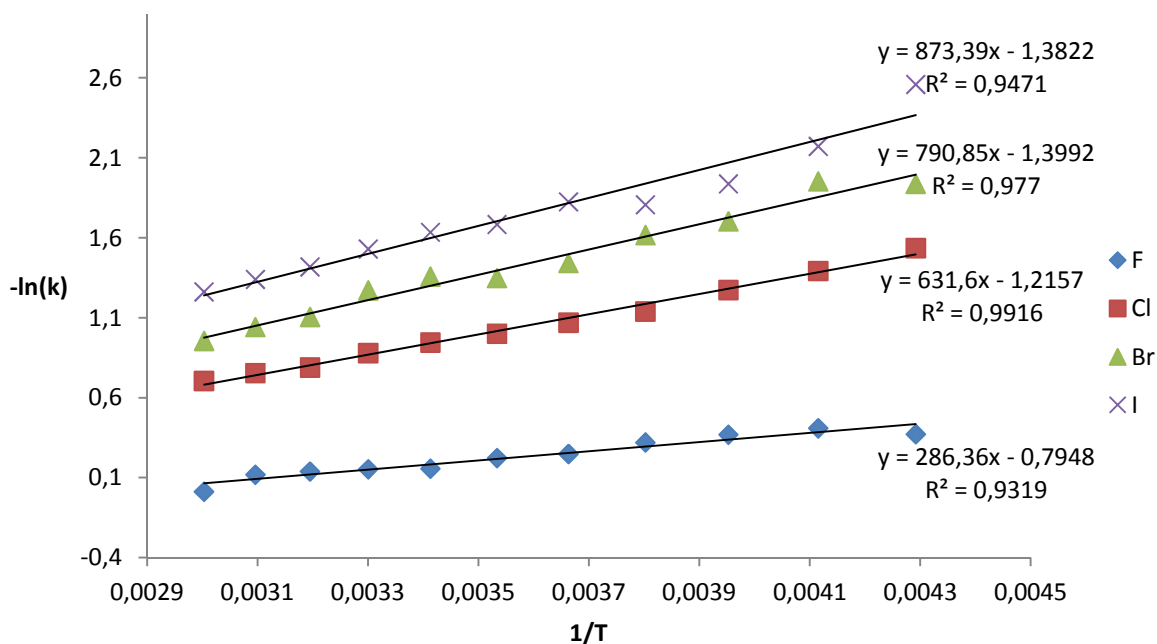


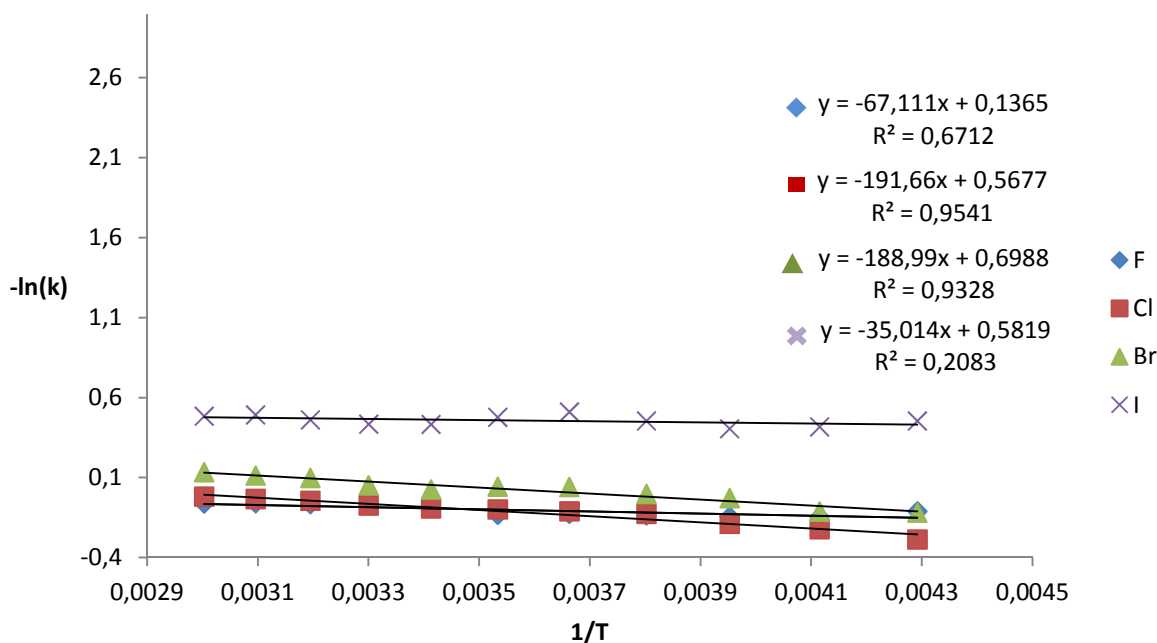
Figure 9S. IR spectra of complexes **2a-f** in CH₂Cl₂ solution (0.1 mm CaF₂ cell, *ca.* 1×10⁻² M).

(B)-2-syn vs. (A)-2-anti



Graph 1S. Plot of $-\ln([(A)-2-syn]/[(A)-2-anti])$ vs. $1/T$.

(A)-2-syn vs. (B)-2-syn



Graph 2S. Plot of $-\ln([(A)-2-anti]/[(A)-2-syn])$ vs. $1/T$.

Chapitre 3

Mise en évidence d'interactions intramoléculaires non-covalentes C...C au sein de complexes de carbènes *N*-hétérocycliques de manganèse(I) et du fer(II)

I. Introduction

L'étude de la topologie de la densité électronique *expérimentale* au sein du complexe aryloxy carbène $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{Ph})\text{OC}_6\text{H}_2\text{Cl}_{3-2,4,6}$ (Cf. Chapitre précédent) dans le cadre de la théorie AIM a donc révélé l'existence d'une interaction intramoléculaire faible entre le groupement aryle et un des ligands carbonyles proximal dans ce complexe (Figure 3.1.1).

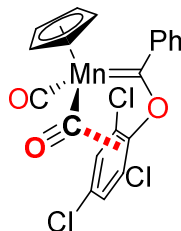


Figure 3.1.1 : Interaction non-covalente C...C dans le complexe $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{Ph})\text{OC}_6\text{H}_2\text{Cl}_{3-2,4,6}$

Cette interaction a été rationalisée selon la DFT comme résultant d'une délocalisation à 2 e^- stabilisante depuis l'orbitale moléculaire $\pi_{\text{Cipso-Cortho}}$ du groupement aryle vers l'orbitale moléculaire $\pi^*_{\text{C}=\text{O}}$ du ligand carbonyle. Au-delà d'une incidence sur la conformation du complexe, il a été montré que cette interaction avait aussi une incidence sur les fréquences de vibration ν_{CO} des ligands carbonyles et donc qu'elle pouvait biaiser leur réponse vis-à-vis des propriétés de donation du ligand.¹ A ce stade, nous nous sommes demandés si l'occurrence d'une telle interaction se limitait à ce cas d'espèce – à savoir les aryloxy carbènes du Mn(I) dérivés du cymantène – ou bien si elle pouvait être observée dans d'autres familles de complexes.

Une recherche dans la base de données du « Cambridge Crystallographic Data Centre » (CCDC)² pour d'autres complexes de métaux de transition susceptibles de développer une interaction *intramoléculaire* impliquant un groupement aryle et un ligand carbonyle a donc été conduite. Elle a été effectuée selon des critères qui nous semblaient pertinents, à savoir :

- complexe carbonyle de n'importe quel métal de transition ;
- présence d'un groupement aryle en β du métal ;
- distance $\text{C}_{\text{aryle}}\dots\text{C}_{\text{CO}}$ (d) relativement courte, $d < 3.1 \text{ \AA}$;
- ligand carbonyle relativement coudé, $165^\circ < \angle \text{M}-\text{C}-\text{O} < 175^\circ$.

¹ Valyaev, D. A.; Brousses, R.; Lugan, N.; Fernández, I.; Sierra, M. A. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6602.

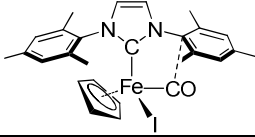
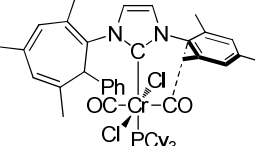
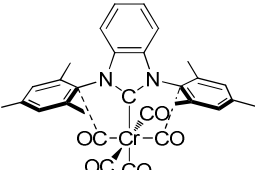
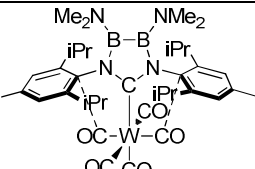
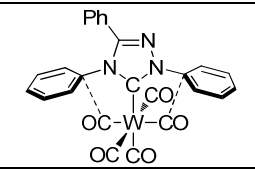
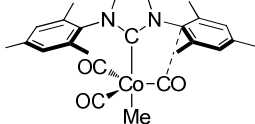
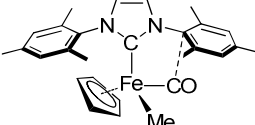
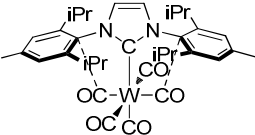
² CSD version 5.31 (November 2009)

Cette recherche a donné pléthore (312) de résultats concordants dont de nombreux (116) *complexes carbonyle / carbène N-hétérocyclique* (NHC) de divers métaux de transition. Ceci nous a évidemment interpellé dans la mesure où notre équipe s'intéresse très activement à la chimie des NHCs libres et complexés pour des applications en synthèse organique et en catalyse.³

Une sélection de complexes représentatifs ($d < 3.0 \text{ \AA}$ et $\angle \text{M-C-O} < 172^\circ$) est donnée dans la référence 4_{a-h}.⁴ Des calculs théoriques préliminaires effectués selon la DFT en collaboration avec Israel Fernandez à l'Université Complutense de Madrid sur quelques-uns de ces complexes de géométrie octaédrique, pseudo-octaédrique, ou bipyramide à base triangle (Tableau 3.1.1) ont effectivement suggéré une possibilité d'interaction entre un groupement N-aryle d'un NHC et un groupement carbonyle en position *cis*, de même nature ($\pi_{\text{Cipso-Cortho}} \rightarrow \pi^*_{\text{C=O}}$) et de même magnitude que celle mise en évidence dans le complexe $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{Ph})\text{OC}_6\text{H}_2\text{Cl}_3\text{-2,4,6}$.

³ (a) Benhamou, L.; César, V.; Gornitzka, H.; Lugan, N.; Lavigne, G. *Chem. Commun.* **2009**, 4720; (b) Benhamou, L.; César, V.; Lugan, N.; Lavigne, G. *Organometallics* **2007**, *26*, 4673; (c) Benhamou, L.; Chardon, E.; Lavigne, G.; Bellemin-Lapponnaz, S. p.; César, V. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2705; (d) César, V.; Barthes, C.; Farre, Y. C.; Cuisiat, S. V.; Vacher, B. Y.; Brousses, R.; Lugan, N.; Lavigne, G. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 7373; (e) César, V.; Lugan, N.; Lavigne, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11286; (f) César, V.; Lugan, N.; Lavigne, G. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 361; (g) César, V.; Lugan, N.; Lavigne, G. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 11432; (h) César, V.; Misal Castro, L. C.; Dombrey, T.; Sortais, J.-B.; Darcel, C.; Labat, S.; Miqueu, K.; Sotiropoulos, J.-M.; Brousses, R.; Lugan, N.; Lavigne, G. *Organometallics* **2013**, *32*, 4643; (i) César, V.; Tourneux, J.-C.; Vujkovic, N.; Brousses, R.; Lugan, N.; Lavigne, G. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 2349; (j) Vujkovic, N.; César, V.; Lugan, N.; Lavigne, G. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 13151; (k) César, V.; Labat, S.; Miqueu, K.; Sotiropoulos, J.-M.; Brousses, R.; Lugan, N.; Lavigne, G. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 17113.

⁴ (a) Buchgraber, P.; Toupet, L.; Guerchais, V. *Organometallics* **2003**, *22*, 5144; (b) Galan, B. R.; Gembicky, M.; Dominiak, P. M.; Keister, J. B.; Diver, S. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15702; (c) Sakurai, H.; Sugitani, K.; Moriuchi, T.; Hirao, T. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 1750; (d) Krahulic, K. E.; Enright, G. D.; Parvez, M.; Roesler, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4142; (e) Frey, G. D.; Öfele, K.; Krist, H. G.; Herdtweck, E.; Herrmann, W. A. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 2622; (f) Llewellyn, S. A.; Green, M. L. H.; Cowley, A. R. *Dalton Trans.* **2006**, 4164; (g) Llewellyn, S. A.; Green, M. L. H.; Green, J. C.; Cowley, A. R. *Dalton Trans.* **2006**, 2535; (h) Kim, S.; Choi, S. Y.; Lee, Y. T.; Park, K. H.; H. Sitzmann; Chung, Y. K. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 5390.

Complexes	références	$\Delta E^{(2)[a]}$ /kcal.mol ⁻¹	d (C _{ipso} -CO) ^[b] /Å	\angle M-C-O ^[b] /°
	[4a]	1.45	2.845 [2.983]	167.9 [170.49]
	[4b]	2.54	2.845 [2.823]	166.7 [167.84]
	[4c]	0.97	2.939 [2.903, 2.945]	169.5 [168.33, 169.29]
	[4d]	2.35	2.893 [2.865, 2.930]	170.9 [166.88, 169.43]
	[4e]	0.73 0.61	3.106, 3.113 [2.981, 3.142]	175.3, 175.4 [170.70, 172.54]
	[4f]	0.51	3.020 [2.932]	169.9 [168.65]
	[4g]	1.56	2.842 [2.871]	168.7 [169.59]
	[4h]	0.49	2.976 [2.927]	170.0 [169.39]

[a] énergie de perturbation de second ordre (NBO, phase gaz, BP86/def2-SVP); [b] valeurs après optimisation de géométrie [valeurs expérimentales].

Tableau 3.1.1 : Résultats des calculs DFT pour quelques complexes choisis de type L_nM(CO)(NHC) (I. Fernandez, Université Complutense de Madrid).

Nous avons alors projeté d'établir sur la base *expérimentale* d'une étude de densité de charge par diffraction des rayons X à haute résolution l'existence – ou non – d'une interaction (N-)aryle...CO au sein d'un quelconque complexe organométallique présentant un ligand NHC et un ligand CO en position *cis*, étant entendu que l'étape de cristallogenèse allait être l'étape limitante du projet.

Compte tenu des acquis de notre équipe dans le domaine de la synthèse des ligands NHCs³ et de la chimie organométallique des dérivés du cymantène,^{1,5} notre intérêt s'est naturellement porté vers la synthèse d'une série de complexes du type Cp⁽⁺⁾(CO)₂Mn(NHC) (Figure 3.1.2) qui n'avaient jamais été décrits lorsque nous avons engagé ces travaux.⁶

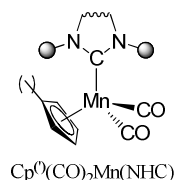


Figure 3.1.2 : Complexe de manganèse NHCs choisie pour cette étude.

Les ligands NHCs qui ont dans un premier temps retenus notre attention sont les imidazoli(di)n-2-ylidènes représentés ci-dessous (Figure 3.1.3) car leur synthèse est connue, rapide et simple (*vide infra*). Le IMe, dépourvu de groupement aryle pouvait offrir une référence quant à l'orientation « naturelle » d'un ligand NHC dans un complexe de type Cp⁽⁺⁾(CO)₂Mn(NHC).

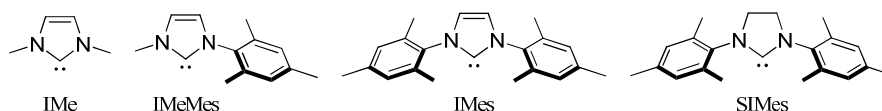


Figure 3.1.3 : Ligands NHCs du type imidazoli(di)n-2-ylidènes retenus.

Au-delà de ces carbènes classiques, nous avons également choisi de coordonner au manganèse des NHCs issus d'une thématique développée dans l'équipe – à savoir des carbènes NHCs au squelette arrière fonctionnalisé – et en particulier le NHC IMesO⁻ (Figure 3.1.4) qui a été développé par Laure Benhamou lors de ses travaux de thèse.^{3b,7} Il est à noter que les propriétés de donation électronique de ce ligand sont modulables par alkylation avant

⁵ (a) Lugan, N.; Fernandez, I.; Brousses, R.; Valyaev, D. A.; Lavigne, G.; Ustynyuk, N. A. *Dalton Trans.* **2013**, 42, 898; (b) Valyaev, D. A.; Lugan, N.; Lavigne, G.; Ustynyuk, N. A. *Organometallics* **2008**, 27, 5180; (c) Valyaev, D. A.; Lugan, N. I.; Lavigne, G.; Ustynyuk, N. A. *Organometallics* **2011**, 30, 2318; (d) Valyaev, D. A.; Peterleitner, M. G.; Leont'eva, L. I.; Novikova, L. N.; Semeikin, O. V.; Khrustalev, V. N.; Antipin, M. Y.; Ustynyuk, N. A.; Skelton, B. W.; White, A. H. *Organometallics* **2003**, 22, 5491; (e) Valyaev, D. A.; Peterleitner, M. G.; Semeikin, O. V.; Utegenov, K. I.; Ustynyuk, N. A.; Sournia-Saquet, A.; Lugan, N.; Lavigne, G. *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 3207.

⁶ Dans l'intervalle, Whittlesey *et al.* ont rapporté la synthèse d'une série de complexes de type Cp⁽⁺⁾(CO)₂Mn(NHC) et ont étudiés leur comportement sous condition photolytiques : (a) Batoool, M.; Martin, T. A.; Algarra, A. G.; George, M. W.; Macgregor, S. A.; Mahon, M. F.; Whittlesey, M. K. *Organometallics* **2012**, 31, 4971; (b) Batoool, M.; Martin, T. A.; Naser, M. A.; George, M. W.; Macgregor, S. A.; Mahon, M. F.; Whittlesey, M. K. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 11225.

⁷ Benhamou, L., Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2009.

ou après coordination tout en gardant les mêmes propriétés d'encombrement stériques vis-à-vis du métal.^{3b}

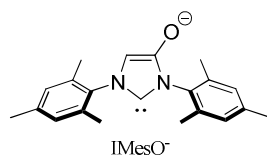


Figure 3.1.4 : Ligand NHC au squelette arrière fonctionnalisé retenu.

L'obtention de monocristaux convenant à une étude de densité de charge par diffraction des rayons X à haute résolution n'étant pas vraiment prédictible, nous avons constamment examiné avec attention tous les échantillons cristallins produits par ailleurs au sein de l'équipe. C'est ainsi que nous nous sommes également intéressés sous un aspect structural à une série de complexes de fer(II) de type $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{NHC})]^+$ synthétisés par Vincent César.^{3h} Ces complexes sont isostructuraux et isoélectroniques aux complexes $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{NHC})$ (Figure 3.1.5) mais présentent des ligands NHCs à six chaînons induisant intrinsèquement une proximité plus importante des groupements aryles et carbonyles.

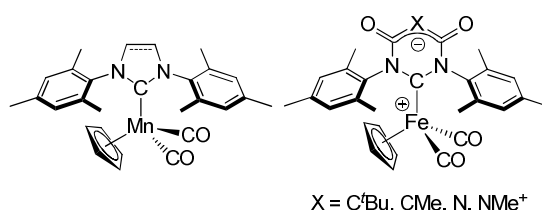


Figure 3.1.5 : Complexes de fer(II) $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{NHC})]^+$.

Ce chapitre débutera par une courte introduction sur les NHCs, puis nous détaillerons la synthèse des précurseurs des NHCs cibles. Nous décrirons ensuite la méthode de synthèse et la caractérisation d'une variété de complexes de type $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{NHC})$. Parmi tous les complexes synthétisés, un seul complexe – $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{IMeMes})$ – a donné des monocristaux d'une qualité suffisante pour envisager une étude de densité de charge par diffraction des rayons X à haute résolution. Cette dernière sera présentée dans le paragraphe VIII.

II. Les carbènes N-hétérocycliques (NHCs)

1. Historique

Par définition, un NHC est une espèce possédant un carbone divalent à six électrons de valence compris dans un hétérocycle contenant au moins un atome d'azote. L'étude des NHCs a tout d'abord été amorcée dans les années 1960 par les groupes de Wanzlick et Öfele en 1968.^{8,9} Par la suite, la chimie organométallique des NHCs fut étudiée principalement par le groupe de Lappert.¹⁰

La chimie des NHCs connaît un rebondissement lorsque le premier carbène singulet acyclique libre fut isolé en 1988 par Bertrand et *al.*¹¹ puis un autre trois ans plus tard, avec la synthèse et l'isolement du premier NHC libre par Arduengo en 1991 (Schéma 3.2.1).¹² Cet imidazol-2-ylidène, IAd, est stable à température ambiante et est obtenu par simple déprotonation de son sel précurseur d'imidazolium (IAd)⁺·Cl⁻.

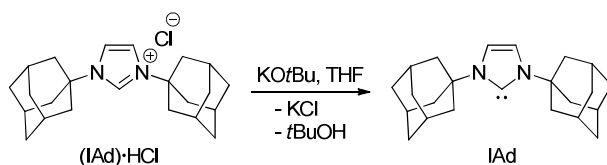


Schéma 3.2.1 : Synthèse du premier NHC libre IAd à température ambiante par Arduengo.

Les NHCs ont des propriétés électroniques et stériques très intéressantes et leurs précurseurs sont des sels stables et faciles à manipuler. Ces différents facteurs expliquent l'engouement considérable dont ils font l'objet ces 20 dernières années. La chimie des NHCs s'est développée grâce notamment à la grande variété des méthodes de synthèse des précurseurs des NHCs. Ces dernières ont d'ailleurs fait l'objet d'une revue récente dans *Chemical Reviews* par l'équipe en collaboration avec le groupe de S. Bellemin-Lapponnaz à Strasbourg.^{3d}

2. Propriétés électroniques et stériques des NHCs

Les NHCs retenus possèdent deux azotes en α du carbone carbénique déficient en électrons qu'ils stabilisent par une donation de leur doublet électronique (Figure 3.2.1).

⁸ Öfele, K. *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, 42.

⁹ Wanzlick, H. W.; Schönherr, H. *J. Angew. Chem., Int. Ed.* **1968**, *7*, 141.

¹⁰ Lappert, M. F. *J. Organomet. Chem.* **1988**, *358*, 185.

¹¹ Igau, A.; Grutzmacher, H.; Baceiredo, A.; Bertrand, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6463.

¹² Arduengo, A. J.; Harlow, R. L.; Kline, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361.

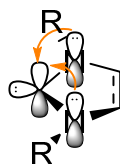


Figure 3.2.1 : Stabilisation du carbone carbénique par donation des doublets libres des atomes d'azote.

La donation des deux azotes entraîne un gap entre la HOMO et la LUMO plus important des orbitales frontières de ces carbènes qui sont donc singulets et ils sont considérés comme étant de type L dans le modèle covalent ou formalisme de Green, ils sont donneurs d'un doublet ou d'une paire d'électrons. De ce fait, ils sont donc de très bons ligands σ -donneurs de deux électrons ou nucléophiles et sont peu π -accepteurs ou peu électrophiles.

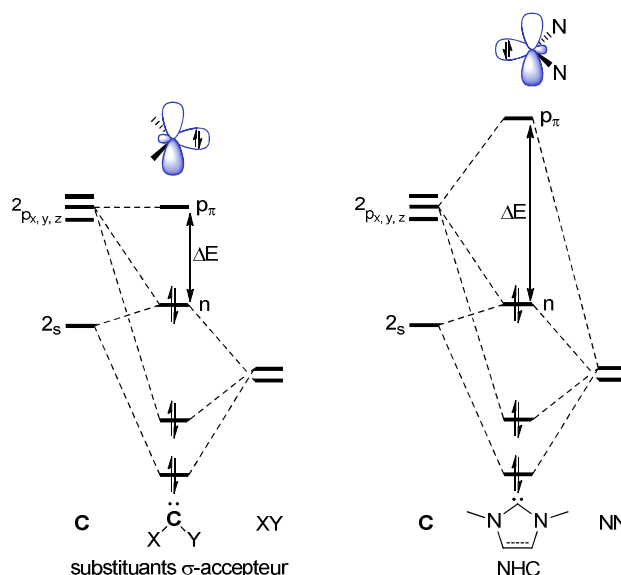


Schéma 3.2.2 : Diagrammes de perturbation des orbitales moléculaires de carbène singulet.

La deuxième différence vient des propriétés stériques qui sont contrôlées par les substituants des azotes. Dans les complexes métalliques, les substituants pointent vers le métal et définissent un cône protecteur par libre rotation du ligand autour de la liaison métal carbène (Figure 3.2.2). Cet encombrement stérique est un des atouts majeurs des NHCs car tout fragment lié au centre carbénique est protégé vis-à-vis de réactions secondaires.

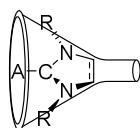


Figure 3.2.2 : Cône d'encombrement stérique engendré par les substituants des azotes des NHCs.

Pour pouvoir discuter de l'encombrement stérique des NHCs Nolan *et al.* ont introduit le paramètre %V_{occ}. Il s'agit d'évaluer en pourcentage l'occupation du volume d'une sphère de 3.5 Å centrée sur le métal par le ligand NHC.¹³ Ce calcul est basé sur les paramètres structuraux obtenu par diffraction des rayons X. Pour pouvoir comparer plusieurs NHCs, il faut considérer une famille de complexes avec le même métal et le même environnement de ligand. La distance métal-carbène est fixée à 2.1 Å, le rayon de la sphère est de 3.5 Å et le pas est de 0.05 Å, (Figure 3.2.3).¹⁴

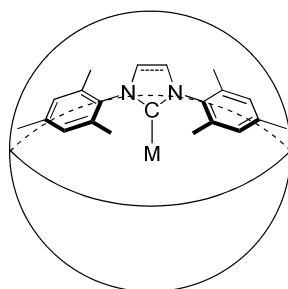


Figure 3.2.3 : Modèle de la sphère utilisé pour le calcul %V_{occ}.

3. Les complexes de NHCs dérivés du [méthyl]cymantène, Cp'(CO)₂MnNHC

Il n'existait aucun complexe de NHC dérivé du cymantène ou du méthylcymantène lorsque nous avons entrepris ce projet. Dans l'intervalle, Whittlesey *et al.* ont décrit la synthèse de Cp'(CO)₂Mn(IEt₂Me₂),^{6a} puis de Cp'(CO)₂Mn(IⁱPr₂Me₂), Cp'(CO)₂Mn(IDipp) et Cp'(CO)₂Mn(IMes)^{6b} (Figure 3.2.4).

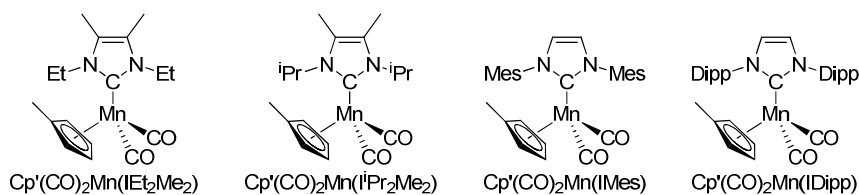


Figure 3.2.4 : Complexes de manganèses synthétisés par voie photochimique par le groupe de Whittlesey.

¹³ Kelly III, R. A.; Clavier, H.; Giudice, S.; Scott, N. M.; Stevens, E. D.; Bordner, J.; Samardjiev, I.; Hoff, C. D.; Cavallo, L.; Nolan, S. P. *Organometallics* **2008**, *27*, 202.

¹⁴ Poater, A.; Cosenza, B.; Correa, A.; Giudice, S.; Ragone, F.; Scarano, V.; Cavallo, L. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 1759.

Ces complexes sont obtenus par irradiation dans le visible ($\lambda > 285$ nm) d'un mélange de méthylcymantène et du carbène adéquat libre, généré et isolé par une méthode décrite dans la littérature,¹⁵ dans l'hexane, à température ambiante.

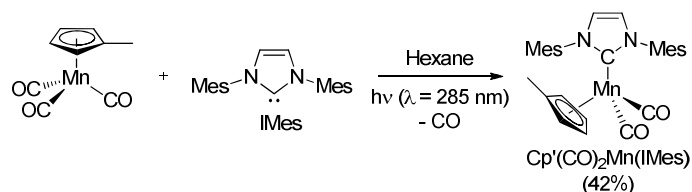


Schéma 3.2.3 : Synthèse du complexe **3_{bc}** par la méthode décrite par le groupe de Whittlesey.

Les auteurs ont montré par spectroscopie IR résolue en temps que ces complexes étaient susceptibles de perdre un ligand carbonyle sous irradiation photochimique (355 nm) pour donner des espèces transitoires vraisemblablement stabilisées par des interactions δ -, ε -, ou ϕ -agostiques (Schéma 3.2.4).^{6b}

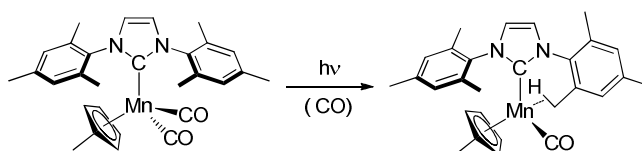


Schéma 3.2.4 : Interaction ε -agostiques proposée dans le cas du complexe **3_{bc}** photolysé sous CO.

Il est à noter que les structures des espèces fugaces monocarbonyles ont été proposées sur la base de calculs dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) tandis que des interactions intramoléculaires agostiques ont été mises en évidence par des calculs selon la théorie quantique des atomes dans la molécule (QTAIM). Aucun calcul n'a par ailleurs été entrepris sur les précurseurs dicarbonylés.

III. Synthèse des précurseurs de NHCs

1. Sels d'imidazoliums à substituants alkyles

Les sels d'imidazoliums (IMe)·HOTf et (IMeMes)·HI sont obtenus par quaternisation du noyau imidazole correspondant par un agent alkylant. Le 1-méthylimidazole est commercial et le 1-mésitylimidazole est obtenu de la façon suivante :

¹⁵ Arduengo III, A. J.; Krafczyk, R.; Schmutzler, R.; Craig, H. A.; Goerlich, J. R.; Marshall, W. J.; Unverzagt, M. *Tetrahedron* **1999**, 55, 14523.

- Synthèse du N-mésitylimidazole

La synthèse est réalisée selon une méthode brevetée par Arduengo et al.¹⁶ par condensation de la mésitylamine sur le glyoxal, ce qui conduit à la formation du mésitylimidazole. Cette synthèse se fait en une étape mais nécessite deux types de purification pour obtenir un produit pur. Tout d'abord, une purification par chromatographie sur gel de silice pour éliminer les sous-produits de réaction. Et ensuite, le produit est distillé au four à boules à 120°C sous vide pour obtenir un solide blanc.

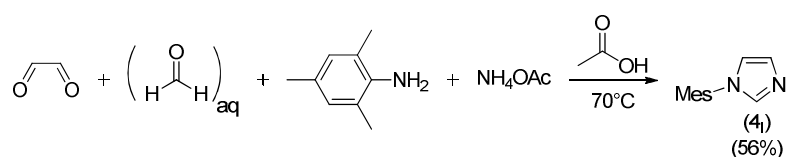


Schéma 3.3.1 : Synthèse du mésitylimidazole

- Quaternisation de l'imidazole

La synthèse de (IMe)-HOTf est réalisée par alkylation de l'atome d'azote par le MeOTf dans le CH₂Cl₂ à 0°C (Schéma 3.3.2). La purification nécessite un traitement basique pour éliminer l'imidazole en excès.¹⁷ Le (IMe)-HOTf est obtenu avec un rendement de 80%. Le précurseur (IMeMes)-HI est quant à lui obtenu par alkylation du mésitylimidazole par l'iodure de méthyle dans le THF à TA pendant cinq jours (Schéma 3.3.2). Une recristallisation dans un mélange CH₂Cl₂/Et₂O permet d'obtenir le précurseur (IMeMes)-HI avec un très bon rendement (95%). Les résultats concordent avec ceux décrits dans la littérature.¹⁸

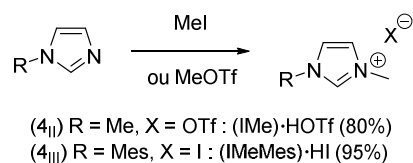


Schéma 3.3.2 : Sels d'imidazolium obtenus par quaternisation d'un noyau imidazole.

2. Sels d'imidazol(in)ium arylés

- Chlorure de 1,3-dimésitylimidazolium

¹⁶ Arduengo III, A. J., Gentry Jr, Frederick P., Taverkere Prakash K., Simmons III, Howard E. US, 2001; Vol. **US 6,177,575 B1**.

¹⁷ Zoller, U. *Tetrahedron* **1988**, *44*, 7413.

¹⁸ Nieto-Oberhuber, C.; López, S.; Echavarren, A. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6178.

La synthèse de ce précurseur a été décrite par Nolan *et al.* et s'effectue en deux étapes.¹⁹ La première étape est une condensation de l'aniline sur le glyoxal en présence d'acide en quantité catalytique dans le méthanol qui conduit à la précipitation du diazabutadiène. Lors de la seconde étape, la bisimine réagit en milieu acide avec le paraformaldéhyde pour donner le chlorure de 1,3-dimésitylimidazolium avec des rendements moyens et inférieurs à ceux obtenus dans la littérature.

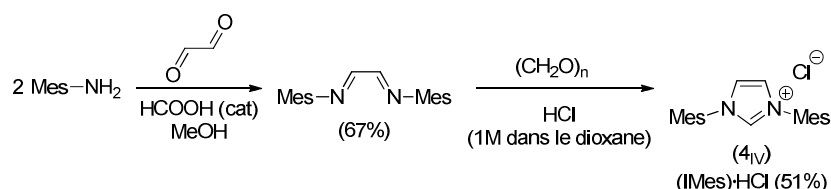


Schéma 3.3.3 : Synthèse du chlorure de 1,3-dimésitylimidazolium.

- Chlorure de 1,3-dimésitylimidazolium (SIMes·HCl)

La synthèse de ce précurseur est relativement simple, elle a été développée par Grubbs et Kuhn en 2008.²⁰ Elle consiste à faire réagir la N,N'-di(mésityl)formamidine avec le dichloroéthane en large excès (15 équiv) en présence de 1,1 équiv de diisopropyléthylamine comme base extérieure (Schéma 3.3.4). Le produit est obtenu par simple filtration avec un bon rendement de 89%.

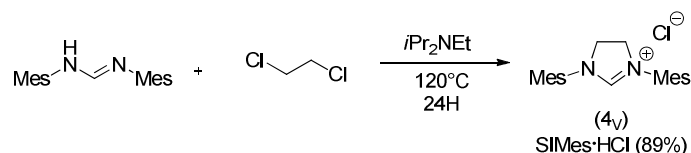


Schéma 3.3.4 : Synthèse du chlorure de 1,3-dimésitylimidazolium.

3. Le chlorure du 4-hydroxy-1,3-dimésitylimidazolium

La mise au point de la synthèse de ce précurseur a fait l'objet des travaux de thèse de Laure Benhamou.^{7, 3a} Cette synthèse en deux étapes peut être réalisée sur plusieurs grammes. La première réaction est une acylation de la N,N'-di(mésityl)formamidine par le chlorure de chloroacétyle en présence de triéthylamine à 0°C sous air et dans l'acétate d'éthyle non distillé. La formamidine acylée est obtenue avec un bon rendement de 97% après purification sur colonne de gel de silice. La seconde étape de cyclisation est réalisée sous atmosphère

¹⁹ Jafarpour, L.; Stevens, E. D.; Nolan, S. P. *J. Organomet. Chem.* **2000**, 606, 49.

²⁰ Kuhn, K. M.; Grubbs, R. H. *Org. Lett.* **2008**, 10, 2075.

inerte. L'acyl-formamidine est dissoute dans le DMF distillé et le mélange est chauffé à 100°C pendant une heure. Après refroidissement, le chlorure de 4-hydroxy-1,3-dimésitylimidazolium est obtenu par précipitation avec un grand volume d'Et₂O puis lavé avec ce même solvant pour donner une poudre rose très pâle avec un bon rendement de 74%. Il est à noter que le 4-hydroxy-1,3-dimésitylimidazolium résulte d'un déplacement de l'équilibre cétoénolique de l'intermédiaire vers la forme énol qui est stabilisé par une délocalisation électronique au niveau de l'hétérocycle.

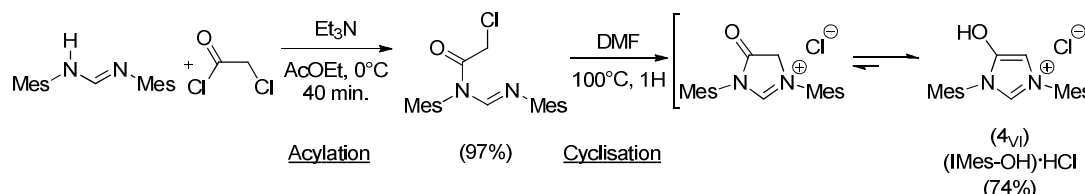


Schéma 3.3.5 : Synthèse du chlorure de 4-hydroxy-1,3-dimésitylimidazolium.

IV. Synthèse et caractérisation spectroscopique des complexes Cp^(ν)(CO)₂MnNHC (3_{aa-d} et 3_{bb-c})

1. Synthèse

Il est bien connu que le cymantène ou le méthylcymantène sont particulièrement inertes thermiquement vis-à-vis de la substitution d'un ligand carbonyle par un quelconque autre ligand.²¹ Par contre, elle devient très aisée sous irradiation, à température ambiante, voire à basse température. La littérature est dans le domaine particulièrement abondante^{21a, 22} et il apparaît que la photosubstitution peut être conduite dans le visible (filtre Pyrex[®])^{22h} ou l'UV (filtre quartz)^{22d, 22g, 22j} et dans des solvants coordonnants (THF, Et₂O, CH₂Cl₂ dans une moindre mesure)^{22a, 22f, 22j} comme non-coordinants (alcane...) ^{22b, 22c} (Schéma 3.4.1).

²¹ (a) Caulton, K. G. *Coord. Chem. Rev.* **1981**, 38, 1; (b) Paz-Sandoval, M. d. I. A.; Powell, P.; Drew, M. G. B.; Perutz, R. N. *Organometallics* **1984**, 3, 1026.

²² (a) Andreatta, J. R.; Cieslinski, G. B.; Batool, M.; Sun, X.-Z.; George, M. W.; Brothers, E. N.; Darenbourg, D. J.; Bengali, A. A. *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 7787; (b) Calladine, J. A.; Duckett, S. B.; George, M. W.; Matthews, S. L.; Perutz, R. N.; Torres, O.; Vuong, K. Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, null; (c) Childs, G. I.; Colley, C. S.; Dyer, J.; Grills, D. C.; Sun, X.-Z.; Yang, J.; George, M. W. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 1901; (d) Creaven, B. S.; Dixon, A. J.; Kelly, J. M.; Long, C.; Poliakoff, M. *Organometallics* **1987**, 6, 2600; (e) Giordano, P. J.; Wrighton, M. S. *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 160; (f) Handwerker, H.; Beruda, H.; Kleine, M.; Zybill, C. *Organometallics* **1992**, 11, 3542; (g) Heilweil, E. J.; Johnson, J. O.; Mosley, K. L.; Lubet, P. P.; Webster, C. E.; Burkey, T. J. *Organometallics* **2011**, 30, 5611; (h) Herberhold, M.; Kremnitz, W.; Trampisch, H.; Hitam, R. B.; Rest, A. J.; Taylor, D. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 1261; (i) Kemnitz, C. R.; Ball, E. S.; McMahon, R. J. *Organometallics* **2012**, 31, 70; (j) Klassen, J. K.; Selke, M.; Sorensen, A. A.; Yang, G. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1267; (k) Kreiter, C. G.; Wachter, N. K.; Reiß, G. J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1999, 655; (l) Strohmeier, W.; Barbeau, C.; Von Hobe, D. *Chem. Ber.* **1963**, 96, 3254.

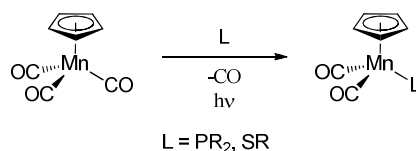


Schéma 3.4.1 : Synthèse du complexe Cp(CO)₂MnL par substitution photochimique d'un carbonyle.

Il est à noter que les complexes à ligands labiles Cp⁽⁺⁾(CO)₂Mn(THF) ou Cp⁽⁺⁾(CO)₂Mn(Et₂O) – obtenus respectivement par irradiation de Cp⁽⁺⁾Mn(CO)₃ dans le THF ou l'éther – sont souvent utilisés comme intermédiaire de réaction (Schéma 3.4.2), le THF ou l'éther étant facilement déplacé par des ligands plus basiques et/ou plus nucléophiles.^{22a, 22f, 22j}

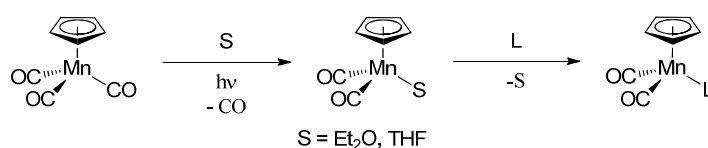


Schéma 3.4.2 : Synthèse de complexe Cp(CO)₂MnL par l'intermédiaire d'un complexe stabilisé par le solvant.

Les ligands NHCs étant justement très basiques, c'est cette méthode que nous avons dans un premier temps choisie d'exploiter pour la synthèse des complexes Cp⁽⁺⁾(CO)₂Mn(NHC). Ainsi, avons-nous tenté de faire réagir une solution du carbène IMes libre – généré extemporanément par déprotonation de l'imidazolium dans le THF – avec Cp(CO)₂Mn(THF) généré par irradiation de cymantène dans le THF (Schéma 3.4.3). Cette méthode s'est toutefois révélée d'une efficacité limitée; le complexe Cp(CO)₂Mn(IMes) n'ayant finalement été obtenu qu'à faible rendement.

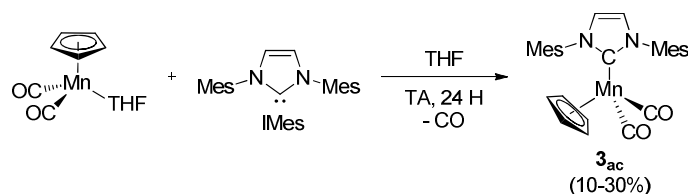


Schéma 3.4.3 : Synthèse du complexe **3_{ac}** par l'intermédiaire du Cp(CO)₂MnTHF.

La synthèse la plus efficace s'effectue en fait en deux temps. La première étape consiste à générer le carbène libre par déprotonation de l'imidazolium correspondant avec une base appropriée dans le THF. Le carbène libre est alors ajouté à une solution de cymantène dans le THF qui est ensuite irradiée. Durant l'irradiation, nous pouvons observer la formation du complexe Cp⁽⁺⁾(CO)₂Mn(THF) (pourpre) qui paraît se former au régime adéquat pour une réaction optimale avec le carbène libre présent en solution. (Schéma 3.4.4).

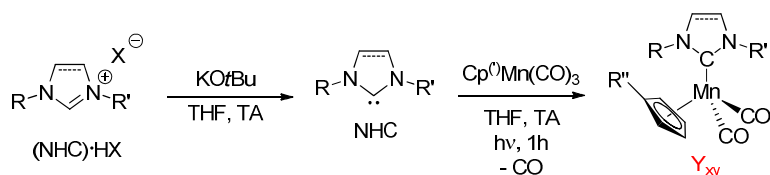


Schéma 3.4.4 : Synthèse adoptée pour les complexes Cp^(I)(CO)₂Mn(NHC).

D'un point de vue technique, cette substitution sous irradiation se fait au mieux dans un réacteur photochimique (Figure 3.4.1) à double parois permettant une irradiation dite interne qui est plus efficace qu'une irradiation dite externe. Dans le cas d'une irradiation externe, l'absorption de complexes colorés en solution diminue l'efficacité de la photolyse, et c'est notamment le cas du complexe intermédiaire Cp^(I)(CO)₂Mn(THF) qui est d'une couleur pourpre intense.



Figure 3.4.1 : Photographie du réacteur photochimique.

Dans le cas d'une irradiation interne, la solution se situe autour de la lampe ainsi l'irradiation se fait à 360°, le trajet de la lumière est donc diminué. Cependant, il faut travailler avec une solution très diluée (10⁻³ M) afin d'optimiser le temps réactionnel qui est d'une heure pour nos complexes. De plus, il faut veiller à refroidir la lampe tout au long de la manipulation de façon à éviter la décomposition des composés due à une élévation de la température de la solution provoquée par un échauffement de la lampe.

L'avancement de la réaction est contrôlé par spectroscopie IR en suivant l'évolution des bandes d'absorption ν_{CO} des groupements carbonyles. Au cours de la réaction trois espèces peuvent ici être observées : le cymantène (ou le méthylcymantène) qui est le réactif, le complexe intermédiaire Cp^(I)(CO)₂Mn(THF) et le complexe Cp^(I)(CO)₂Mn(NHC) attendu. Le

réactif de départ est un complexe tri-carbonyle caractérisé en IR par deux bandes de vibration ν_{CO} : une bande relativement fine et d'intensité moyenne à 2020 cm^{-1} et une deuxième beaucoup plus intense et large à 1932 cm^{-1} . Les complexes dicarbonyles formés au cours de cette synthèse, que ce soit le complexe intermédiaire $\text{Cp}^{(\cdot)}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{THF})$ ou les complexes $\text{Cp}^{(\cdot)}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{NHC})$ sont caractérisés par deux bandes de vibrations en IR correspondant aux vibrations symétriques et antisymétriques ν_{CO} des ligands carbonyles en *cis*. Ainsi, le complexe $\text{Cp}^{(\cdot)}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{THF})$ (très sensible à l'air) donne deux bandes à 1925 et 1851 cm^{-1} tandis que complexes NHCs obtenus lors de la synthèse donne deux bandes légèrement décalées vers les basses fréquences telles que consignées dans le tableau 3.4.1. La réaction est considérée comme terminée lorsque les bandes correspondantes au complexe de départ et intermédiaire ont disparu.

Après la photolyse, la solution est filtrée sous atmosphère inerte sur une courte colonne d'alumine pour éliminer les sels issus de la formation du carbène et pour éliminer les éventuelles traces du complexe intermédiaire $\text{Cp}^{(\cdot)}(\text{CO})_2\text{MnTHF}$ qui se décompose alors sur colonne. Après évaporation du solvant, les complexes sont purifiés par chromatographie sur colonne d'alumine neutre pour séparer le produit $\text{Cp}^{(\cdot)}(\text{CO})_2\text{MnNHC}$ des traces de cymantène restantes.

Les complexes $\text{Cp}^{(\cdot)}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{NHC})$ ainsi obtenus sont stables à l'air et à l'humidité sous forme solide. Il est cependant préférable de les conserver à (-20°C) pour un stockage à long terme. Les données caractéristiques des six complexes synthétisés par cette méthode sont répertoriées dans le tableau 3.4.1 ci-dessous.

Entrée	Y_{xy}	Cp/Cp'	NHC	Rdt	$\delta_{(\text{CO})} (^{13}\text{C})$	$\delta_{(\text{CMn})} (^{13}\text{C})$	$\nu_{(\text{CO})} (\text{cm}^{-1})$ (CH_2Cl_2)	$\nu_{(\text{CO})} (\text{cm}^{-1})$ (THF)
1	3_{aa}	Cp	IMe	56%	235.2 ppm	198.6 ppm	1906, 1831	1911, 1840
2	3_{ab}	Cp	IMeMes	80%	234.8 ppm	201.0 ppm	1909, 1835	1914, 1845
3	3_{ac}	Cp	IMes	80%	234.7 ppm	203.1 ppm	1908, 1836	1914, 1846
4	3_{ad}	Cp	SIMes	78%	234.9 ppm	234.2 ppm	1927, 1850	1916, 1849
5	3_{bb}	Cp'	IMeMes	97%	235.0 ppm	202.1 ppm	1906, 1831	1910, 1842
6	3_{bc}	Cp'	IMes	75% [42%] ^{6b}	235.0 ppm	204.2 ppm	1905, 1832	1910, 1844

Tableau 3.4.1 : Données spectroscopiques caractéristiques pour les complexes **3_{aa-d}** et **3_{bb-c}**.

2. Caractérisation spectroscopique

Les complexes ont été entièrement caractérisés par les spectroscopies IR, RMN de masse et par analyse élémentaire (Cf. partie expérimentale).

- Spectroscopie IR

Les complexes ont été analysés en spectroscopie IR en solution. Les bandes de vibration ν_{CO} sont larges, intenses et leurs fréquences de vibration sont très proches $\nu_{(\text{CO})} = 1911, 1840 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{(\text{CO})} = 1914, 1845 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{(\text{CO})} = 1914, 1846 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{(\text{CO})} = 1919, 1849 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{(\text{CO})} = 1910, 1842 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu_{(\text{CO})} = 1911, 1840 \text{ cm}^{-1}$ pour les complexes **3_{aa}**, **3_{ab}**, **3_{ac}**, **3_{ad}**, **3_{bb}** et **3_{bc}**, respectivement (Tableau 3.4.1).

Le complexe **3_{ad}** se démarque des autres avec une valeur moyenne des deux bandes vibrations supérieures à celles enregistrées pour les autres complexes ($\nu_{(\text{CO})}^{\text{av}} = 1888 \text{ cm}^{-1}$). Le résultat, en accord avec la littérature,²³ s'explique par le fait que le ligand SIMes est moins donneur que les autres NHCs de la série. Nous verrons dans le Chapitre 4, que l'électrochimie permet en fait une analyse beaucoup plus fine des propriétés de donation de ces carbènes.

complexe	$\nu_{(\text{CO})} (\text{cm}^{-1}) (\text{CH}_2\text{Cl}_2)$	$\nu_{(\text{CO})}^{\text{av}} (\text{cm}^{-1}) (\text{CH}_2\text{Cl}_2)$
3_{aa}	1906, 1831	1868
3_{ab}	1909, 1835	1872
3_{ac}	1908, 1836	1872
3_{ad}	1927, 1850	1888
3_{bb}	1906, 1831	1868
3_{bc}	1905, 1832	1868
$\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{Me})\text{OEt}$	1961, 1896	1928
2_b	1983sh, 1917sh	1950
2_b	1972, 1898	1935

Tableau 3.4.2 : Valeurs des fréquences de vibration des carbonyles et valeur moyenne de ces fréquences des complexes **3_{aa-d}**, **3_{bb-c}**, $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{Me})\text{OEt}$ et **2_b**.

Les fréquences ν_{CO} des complexes NHCs sont déplacées de plus de 40 cm^{-1} vers les basses fréquences par rapport aux bandes ν_{CO} des complexes $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{Me})\text{OEt}$ et **2_b**, ce qui est accord avec la propriété σ -donnatrice connue des NHCs.

Une comparaison de la fréquence des bandes ν_{CO} dans ces complexes et dans l'alkoxycarbène **1** présenté dans le Chapitre 1 ($\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{Me})\text{OEt}$: $\nu_{\text{CO}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ 1961, 1896 cm^{-1}) ou encore l'aryloxy carbène $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{Ph})(\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3-2,4,6)$ présenté dans le

²³ Dröge, T.; Glorius, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 6940.

Chapitre 2 (**2_b** : $\nu_{\text{CO}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ 1983sh, 1972, 1917sh, 1898 cm^{-1} , montre clairement, si besoin était, qu'avec un tel déplacement vers les basses fréquences de plus de 40 cm^{-1} en moyenne, les ligands NHCs sont de bien meilleurs donneurs que ne le sont les alkoxy ou aryloxy-carbènes.

- RMN ^1H et ^{13}C

La RMN ^{13}C est la méthode de choix pour caractériser les complexes carbéniques, les atomes de carbone carbéniques donnant un signal caractéristique à bas champ, dans une zone allant typiquement de 150 à 270 ppm pour les complexes NHCs.²⁴ Ici, les signaux des carbones carbéniques apparaissent entre 198.6 et 203.1 ppm pour les complexes NHCs insaturés **3_{aa-c}** / **3_{bb-c}**, le plus blindé étant celui du complexe **3_{aa}**. Dans le cas du complexe **3_{ad}** où le NHC est insaturé, le signal du carbone carbénique est déblindé et résonne à 234 ppm.

Nous trouverons dans la partie expérimentale, le détail des données RMN de chacun des complexes. Les spectres sont trompeusement simples eu égard à la complexité des ligands et des complexes. Cette simplicité ne peut s'expliquer que par une libre rotation – à l'échelle de temps de la RMN – des ligands Cp^(*c*) autour de l'axe reliant leur centroïde au métal et des ligands carbéniques autour de l'axe Mn←C.

A titre d'exemple, les spectres RMN ^1H et ^{13}C du complexe **3_{ac}** sont présentés ci-dessous (Figure 3.4.2). Le ligand Cp apparaît simplement sous la forme d'un signal singulet, tant en RMN ^1H (à 3.98 ppm) qu'en RMN ^{13}C (à 81.7 ppm) du fait de la rotation du ligand Cp autour de l'axe *cnt*-Mn. En RMN ^1H , le ligand IMes ne donne qu'un seul singulet pour les quatre CH_{meta} (7.03 ppm), un seul singulet pour les deux $\text{CH}_{\text{Im-4,5}}$ (6.97 ppm), un seul singulet pour les deux CMe_{para} (2.38 ppm) et un seul singulet pour les quatre $\text{CMe}_{\text{ortho}}$ (2.09 ppm). La libre rotation des groupements mésityles autour des $\text{C}_{\text{ipso-N}}$ étant empêchée,²⁵ seule une libre rotation de l'entièreté du ligand IMes autour de l'axe Mn←C permet de rendre compte d'une figure de résonance aussi simple. L'analyse des signaux en ^{13}C avec un signal pour les quatre CH_{meta} (129.3 ppm), un seul signal pour les deux $\text{CH}_{\text{Im-4,5}}$ (124.6 ppm), un signal pour les deux CMe_{para} (21.3 ppm), et un signal pour les quatre $\text{CMe}_{\text{ortho}}$ (18.5 ppm), nous conduit à la même conclusion.

²⁴ Tapu, D.; Dixon, D. A.; Roe, C. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3385.

²⁵ César, V., Université Louis Pasteur, **2004**.

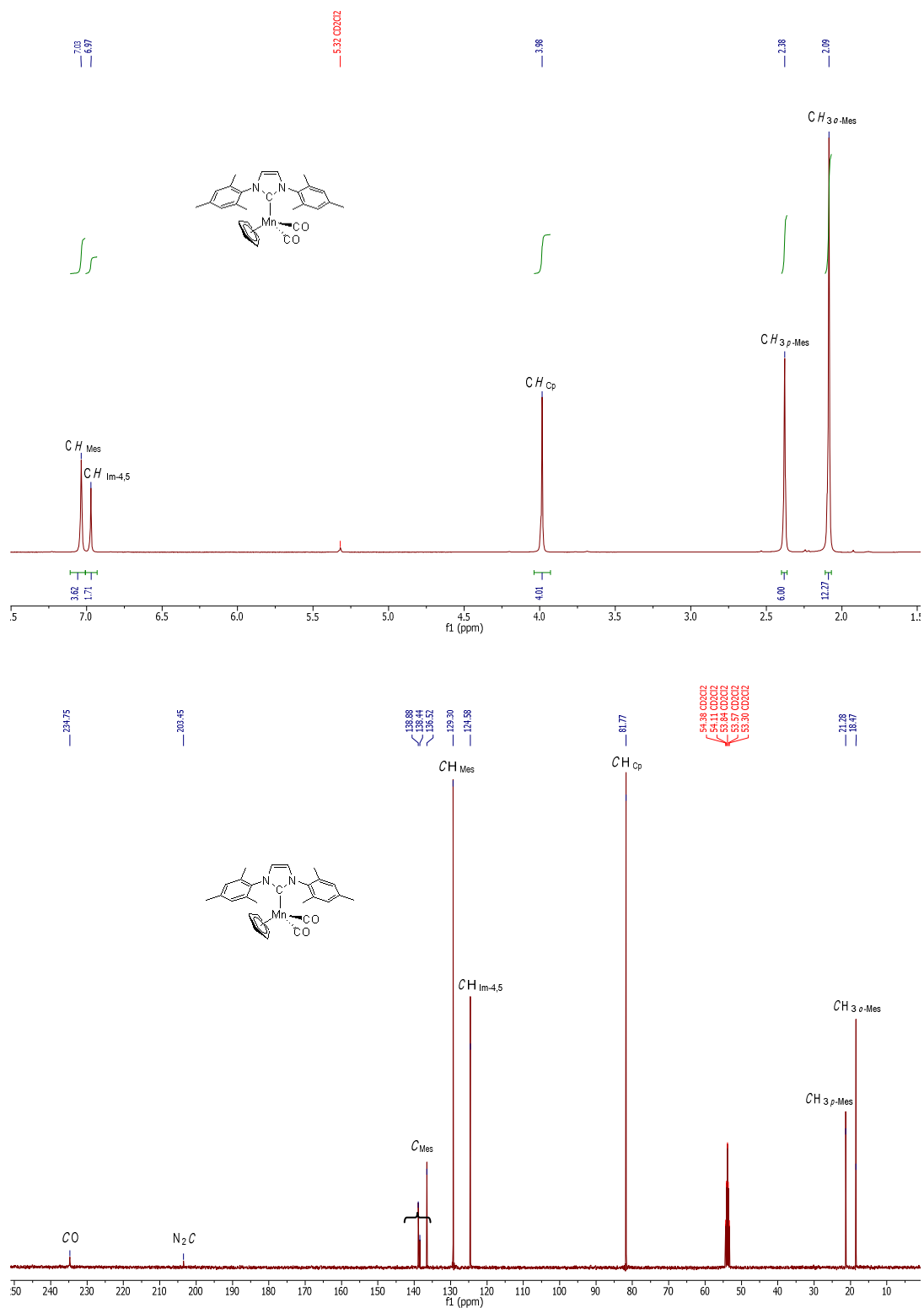


Figure 3.4.2 : Spectres RMN ^1H et ^{13}C du complexe **3ac** dans le CD_2Cl_2 .

Une analyse par RMN ^1H et ^{13}C à basse température a été réalisée sur les quatre complexes **3ab**, **3ac**, **3bb** et **3bc** afin d'essayer de déterminer la barrière de rotation des ligands NHCs autour de la liaison $\text{Mn}\leftarrow\text{C}$. Dans la gamme de température 298-193 K sur le

spectromètre Bruker AV500liq (500 MHz en ^1H , 125 MHz en ^{13}C), nous n'avons observé aucun dédoublement des signaux, ce qui signifie que la vitesse de rotation est toujours restée supérieure à l'échelle de temps de la RMN dans cette gamme de température à ces fréquences d'observation.

- Spectroscopie de masse

Ces six complexes ont été analysés après ionisation par électro-spray. Pour l'ensemble des complexes $\mathbf{3}_{\text{aa-d}}$ $\mathbf{3}_{\text{bb-c}}$, le pic de l'ion moléculaire correspondant à M^+ a été observée, ce qui indique que les complexes s'oxydent très facilement lors de l'ionisation.

V. Synthèse et caractérisation spectroscopique des complexes $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnSIMes}(=\text{O})$ $\mathbf{3}_{\text{c}}$ et $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnSIMes}(=\text{O})_2$ $\mathbf{3}_{\text{d}}$

1. Synthèse du complexe $\mathbf{3}_{\text{c}}$

La stratégie utilisée pour synthétiser le complexe dérivé du cymantène portant le ligand NHC à squelette arrière fonctionnalisé IMesO^- est, à la base, semblable à celle que nous avons décrite pour l'obtention des complexes $\mathbf{3}_{\text{aa-d}}$ et $\mathbf{3}_{\text{bb-c}}$, à savoir une irradiation d'une solution de cymantène dans le THF en présence du carbène libre généré extemporanément.

Le carbène IMesO^- est synthétisé par double déprotonation de l'imidazolium de départ avec du LiHMDS. Un équivalent de base sert à déprotoner la fonction énol pour former une espèce neutre zwitterionique puis un deuxième équivalent de base sert à générer le carbène anionique libre en solution dans le THF à température ambiante (Schéma 3.5.1).^{4b, 7}

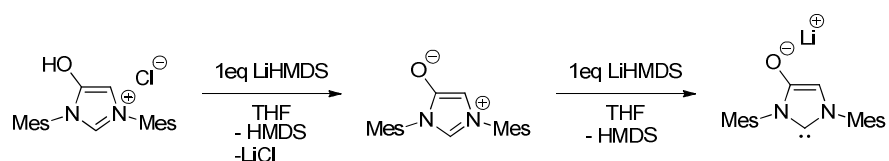


Schéma 3.5.1 : Synthèse du carbène libre IMesO^- .

La solution de IMesO^- est ajoutée à une solution de cymantène dans le THF qui est ensuite irradiée comme cela a été décrit pour les complexes $\mathbf{3}_{\text{aa-d}}$ / $\mathbf{3}_{\text{bb-c}}$. Le suivi réactionnel par infrarouge montre, avec en particulier deux jeux de deux bandes de vibration ν_{CO} à 1925 et 1851 ainsi qu'à 1903 et 1833, la présence de deux complexes dicarbonyles : le complexe intermédiaire $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{THF})$ et le complexe $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnIMesO}^-$. Après 90 minutes

l'irradiation est arrêtée, le spectre IR de la solution brute montre alors majoritairement le complexe anionique. A ce stade, nous n'avons pas tenté d'isoler le produit de réaction. En se basant sur les résultats antérieurs obtenus dans l'équipe relatifs à la synthèse de complexes parents du Rh(I),^{3b, 7} le milieu réactionnel est acidifié par addition d'un excès de NH₄Cl solide. Le mélange réactionnel est filtré sur une courte colonne d'alumine puis le THF est évaporé. Ce brut est ensuite purifié par chromatographie sur alumine sous atmosphère inerte. Après cristallisation, des cristaux jaunes du complexe Cp(CO)₂MnSIMes(=O) (**3_c**) sont obtenus avec un rendement de 40%.

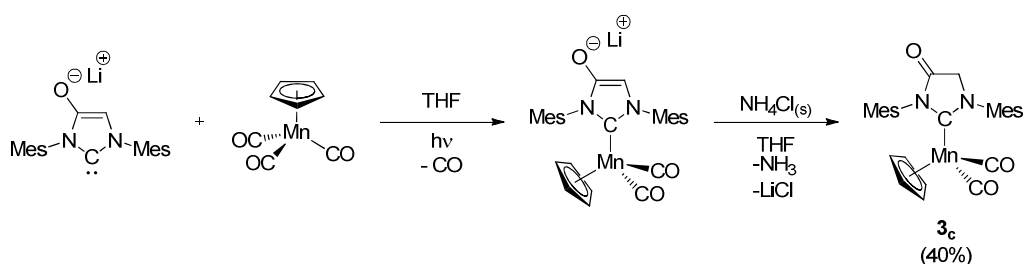


Schéma 3.5.2 : Synthèse du complexe Cp(CO)₂MnSIMes(=O) **3_c**.

Malgré de nombreux essais, nous n'avons pas réussi à améliorer le rendement de cette réaction. De plus, le complexe **3_c** formé est en solution relativement réactif vis-à-vis du dioxygène de l'air pour donner le complexe **3_d** décrit ci-après.

2. Synthèse du complexe Cp(CO)₂MnSIMes(=O)₂ **3_d**

Le complexe **3_c** est relativement stable en solution mais uniquement dans des solvants rigoureusement dégazés. Lors des diverses expériences d'isolement, en particulier sur colonne de chromatographie, nous nous sommes aperçus que le complexe **3_c** (jaune) se transformait lentement en solution pour donner un composé bien défini (marron). Quelques monocristaux de cette espèce ont pu être obtenus et une analyse par diffraction des rayons X (*vide infra*) a révélé qu'il s'agissait du complexe Cp(CO)₂MnSIMes(=O)₂, **3_d**, représenté ci-dessous, résultant formellement de l'oxydation du squelette arrière du ligand NHC. Nous avons alors cherché à accroître les rendements en cette espèce.



Figure 3.5.1 : Oxydation du ligand NHC dans le complexe **3_c**.

Le complexe **3_c** réagit avec l'oxygène en présence d'un excès de base pour former le complexe **3_d**, (Schéma 3.5.1). Ensuite différentes conditions reproduisant les conditions de la colonne ont été testées pour comprendre cette oxydation.

Oxydant	Solvant	Base	Résultats	Rdt
Al ₂ O ₃	Et ₂ O	-	Pas de réaction	-
Al ₂ O ₃ + O ₂	Et ₂ O	-	Oxydation en 60 min	10-80%
SiO ₂	Et ₂ O	-	Pas de réaction	-
SiO ₂ + O ₂	Et ₂ O	-	Pas de réaction	-
O ₂	CH ₂ Cl ₂	-	Pas de réaction	-
O ₂	CH ₂ Cl ₂	Et ₃ N	Oxydation en 24H	80%
H ₂ O	CH ₂ Cl ₂	Et ₃ N	Pas de réaction	-
H ₂ O + O ₂	CH ₂ Cl ₂	Et ₃ N	Oxydation en 12H	80%
Pyridine-N-oxyde	CH ₂ Cl ₂	Et ₃ N	Pas de réaction	-
S ₈	CH ₂ Cl ₂	Et ₃ N	Pas de réaction	-
S ₈ + O ₂	CH ₂ Cl ₂	Et ₃ N	Pas de réaction	-

Tableau 3.5.1 : Réactions testées pour comprendre l'oxydation.

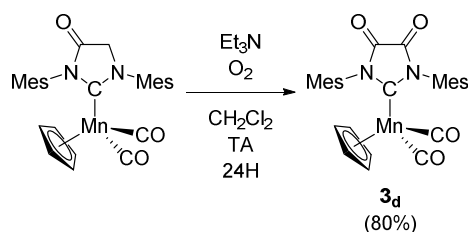


Schéma 3.5.3 : Synthèse retenue pour le complexe **3_d**.

Les tests préliminaires présentés dans le tableau 3.5.1 ont montré que l'oxydation par l'oxygène se produit en présence d'un excès de base. Lorsque la réaction est réalisée dans l'Et₂O, la réaction n'est pas reproductible et les rendements sont aléatoires à cause d'une décomposition occasionnelle. Nous avons donc choisi la réaction présentée sur le schéma 3.5.3 comme réaction standard pour l'obtention du complexe **3_d** pour sa reproductibilité.

3. Caractérisation spectroscopique des complexes **3_c** et **3_d**

Les caractéristiques spectroscopiques les plus pertinentes pour les complexes **3_c** et **3_d** sont résumées dans le tableau 3.5.2 ci-dessous.

Entrée	Y _v	y = NHC	Rdt	δ _(CO) (¹³ C)	δ _(CMn) (¹³ C)	ν _(CO) (cm ⁻¹) (CH ₂ Cl ₂)	ν _(CO) (cm ⁻¹) (THF)
1	3_c	SIMes(=O)	40 %	232.4 ppm	254.8 ppm	1928, 1860, 1742	1929, 1865, 1749
2	3_d	SIMes(=O) ₂	80 %	229.8 ppm	259.2 ppm	1968, 1911, 1741	1961, 1907, 1749

Tableau 3.5.2 : Données caractéristiques des complexes **3_c** et **3_d**.

- Infra-rouge

Le complexe **3_c** est caractérisé en IR par deux bandes intenses correspondant aux vibrations des ν_{CO} des carbonyles à 1929 et 1865 cm^{-1} ainsi qu'une bande d'intensité moyenne à 1749 cm^{-1} correspondant à la vibration $\nu_{\text{C=O}}$ de la fonction amide sur le squelette arrière. Une comparaison des fréquences de vibration ν_{CO} moyenne dans les complexes **3_c** et **3_{ad}** (1894 cm^{-1} vs. 1888 cm^{-1}) montre qu'en acquérant un caractère d'amido carbène, le ligand SIMes(=O) est moins donneur que ne l'est le ligand parent SIMes.

Pour le complexe **3_a**, les bandes de vibration ν_{CO} des ligands carbonyles apparaissent à 1968 et 1911 cm^{-1} . Elles sont décalées vers les hautes fréquences par rapport à celles du complexe **3_c**, le ligand SIMes(=O)₂ présentant un caractère de diamido carbène encore moins donneur que son précurseur SIMes(=O). Les groupements C=O sur le squelette arrière donnent une bande de vibration $\nu_{\text{C=O}}$ à 1741 cm^{-1} , très intense.

- RMN ¹H et ¹³C

Les signaux des protons des mésityles dans le complexe **3_c** apparaissent comme deux jeux de trois singulets $\delta \text{CH}_{\text{Mes}} = 7.03$ et 7.02 ppm, $\delta \text{CH}_3_{p\text{-Mes}} = 2.35$ et 2.33 ppm et $\delta \text{CH}_3_{o\text{-Mes}} = 2.25$ et 2.19 ppm. Les deux mésityles sont donc magnétiquement inéquivalents. Le fait que les groupements CH_{Mes} et $\text{CH}_3_{o\text{-Mes}}$ sont cependant deux à deux magnétiquement équivalents révèlent une libre rotation du ligand SIMes(=O) autour de l'axe Mn–C. Les protons du CH_2 de l'imidazolyle sont caractérisés par un signal singulet à $\delta \text{CH}_2 = 4.22$ ppm. Les protons du Cp apparaissent sous forme d'un singulet à $\delta \text{CH}_{\text{Cp}} = 4.00$ ppm comme pour les complexes **3_{aa-d}** / **3_{bb-c}** décrits précédemment. En RMN ¹³C, le signal du carbone carbénique apparaît à $\delta \text{N}_2\text{C} = 254.8$ ppm, donc à champ beaucoup plus faible que dans le complexe parent **3_{ad}**.^{3a} La fonction C=O du squelette arrière donne un signal singulet à $\delta(\text{C=O}) = 171.5$ ppm et le CH_2 du cycle imidazolyle un signal singulet à $\delta(\text{CH}_2) = 55.8$ ppm.

Le spectre de RMN ¹H du complexe **3_a**, avec trois singulets $\delta \text{CH}_{\text{Mes}} = 7.06$ ppm, $\delta \text{CH}_3_{p\text{-Mes}} = 2.37$ ppm et $\delta \text{CH}_3_{o\text{-Mes}} = 2.17$ ppm pour le ligand SIMes(=O)₂ et un singulet pour le ligand Cp à $\delta \text{CH}_{\text{Cp}} = 4.33$ ppm présente la même simplicité trompeuse que ceux des complexes **3_{aa-d}** / **3_{bb-c}** décrits précédemment, due ici aussi à une libre rotation du ligand autour de l'axe Mn–C (et du Cp autour de l'axe cnt–Mn). De ce point de vue, nous aurions pu penser que le carbène SIMes(=O)₂ dans **3_a**, peu donneur, allait de ce fait permettre à la liaison

Mn←C d'acquérir un caractère double et par là, allait éventuellement augmenter la barrière de rotation du carbène autour de l'axe Mn–C. Cependant, l'analyse par RMN ^1H et ^{13}C à basse température des complexes $\mathbf{3_c}$ et $\mathbf{3_d}$ n'a pas apporté de résultat concluant (298-193 K sur le spectromètre Bruker AV500 (500 MHz en ^1H , 125 MHz en ^{13}C)). Finalement, le signal du carbone carbénique apparaît à 259.2 ppm tandis que les signaux des carbonyles sont blindés par rapport aux complexes $\mathbf{3_{aa}}$, $\mathbf{3_{ab}}$, $\mathbf{3_{ac}}$, $\mathbf{3_{ad}}$, $\mathbf{3_{bb}}$ et $\mathbf{3_{bc}}$, ils résonnent à $\delta\text{Mn-CO} = 229.8$ ppm.

- Etude par spectroscopie de masse

L'analyse du complexe $\mathbf{3_c}$ a été réalisée par impact électronique. Le pic de l'ion moléculaire de $\mathbf{3_c}$ est à $M/Z = 496$ correspond à M^+ comme observé pour les complexes précédents $\mathbf{3_{aa-d}}$ et $\mathbf{3_{bb-c}}$.

Pour le complexe $\mathbf{3_d}$ le pic de l'ion moléculaire correspond à $M+H^+$ $M/Z = 511$. Ce complexe a été analysé avec la méthode de l'électro-spray. La masse du complexe $\mathbf{3_d}$ est supérieure à la masse observée pour $\mathbf{3_c}$ et la différence correspond à un atome d'oxygène de plus associé à la perte d'un proton.

VI. Etude structurale des complexes $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnNHC}$ (NHC = IMe , IMeMes , IMes ou SIMes), ($\mathbf{3_{aa-d}}$) et $\text{Cp}^{(\prime)}(\text{CO})_2\text{MnNHC}$ (NHC = IMeMes ou IMes) ($\mathbf{3_{bb-c}}$).

La structure des six complexes $\mathbf{3_{aa-d}}$ et $\mathbf{3_{bb-c}}$ a été déterminée par diffraction des rayons X sur monocristaux. Les conditions de mesure sont répertoriées dans le tableau 3.6.1 ci-dessous. Les données pour le complexe $\mathbf{3_{ab}}$ ont été collectées à 100 K, dans les conditions d'une étude de densité de charge (*vide infra*).

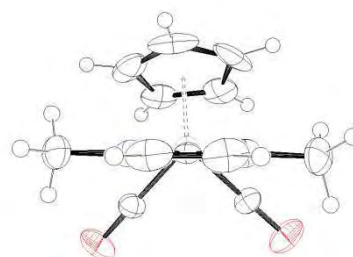
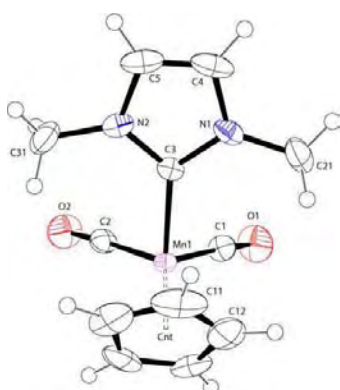
Complexes	3_{aa}	3_{ab}	3_{ac}	3_{ad}	3_{bb}	3_{bc}
Formule brute	C ₂₄ H ₂₆ Mn ₂ N ₄ O ₄	C ₂₀ H ₂₁ MnN ₂ O ₂	C ₂₈ H ₂₉ MnN ₂ O ₂	C ₂₈ H ₃₁ MnN ₂ O ₂	C ₂₁ H ₂₃ MnN ₂ O ₂	C ₂₉ H ₃₁ MnN ₂ O ₂
<i>M_r</i>	544.37	376.32	480.47	482.49	390.35	494.50
<i>T</i> / K	173(2)	100(2)	173(2)	173(2)	173(2)	173(2)
λ / Å	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Système cristallin	monoclinique	monoclinique	orthorhombique	monoclinique	monoclinique	Tétragonale
Groupe d'espace (no.)	P2 ₁ /c (#14)	P2 ₁ /n (#14)	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (#19)	Cc (#9)	P2 ₁ /n (#14)	P4 ₁ (#76)
<i>a</i> / Å	13.3992 (8)	11.5678 (1)	17.1106 (7)	24.3640 (7)	10.7579 (2)	17.4052 (3)
<i>b</i> / Å	20.5575 (13)	10.2763 (2)	17.4726 (7)	24.4690 (7)	12.0390 (3)	17.4052 (3)
<i>c</i> / Å	8.7414 (5) Å	15.0625 (2)	31.9496 (13)	16.9590 (5)	15.1473 (3)	33.0616 (10)
α°	90	90	90	90	90	90
β°	90.623 (3)	98.42 (1)	90	105.592 (2)	98.664 (2)	90
γ°	90	90	90	90	90	90
<i>V</i> / Å ³	2407.7 (3)	1771.24 (6)	9551.9 (7)	9738.3 (5)	1940.4 (7)	10015.71 (18)
<i>Z</i>	4	4	16	16	4	16
<i>D_c</i> / g.cm ⁻³	1.502	1.412	1.336	1.316	1.336	1.312
μ / mm ⁻¹	1.09	0.76	0.58	0.57	0.697	0.555
F(000)	1120	784	4032	4064	816	4160
Nombre de réflexions mesurées	79124	452216	131665	191644	81014	286412
Nombre de réflexions indépendantes	4916	21142	19534	19663	6904	20479
		Affinement SHELX (S < 0.8 Å⁻¹)				
2 θ_{\max} / °	26.4	53.2	26.4	26.4	32.8	26.4
Complétude à θ_{\max} (%)	0.99	0.99	0.99	0.99	0.96	0.99
Plage des indices, <i>hkl</i>	-16< <i>h</i> <16 -25< <i>k</i> <25 -10< <i>l</i> <10	-26< <i>h</i> <25 0< <i>k</i> <23 0< <i>l</i> <33	-21< <i>h</i> <21 -21< <i>k</i> <21 -39< <i>l</i> <39	-30< <i>h</i> <30 -30< <i>k</i> <30 -21< <i>l</i> <21	-16< <i>h</i> <16 -18< <i>k</i> <18 -22< <i>l</i> <23	-21< <i>h</i> <21 -19< <i>k</i> <21 -41< <i>l</i> <41
Réflexions indépendantes utilisées	4916	16568	19534	19663	6904	20479
Paramètres	311	682	1213	1213	240	1254
<i>GOF</i>	1.124	1.217	1.134	1.112	1.05	1.14
<i>R</i> [I>2 σ (I)] (calculé sur <i>F</i> ²)	0.0421	0.0152	0.0314	0.0351	0.0320	0.0513
<i>R_w</i> [I>2 σ (I)] (calculé sur <i>F</i> ²)	0.0457	0.0200	0.0828	0.0837	0.0897	0.1246
<i>R</i> (toutes données) (calculé sur <i>F</i> ²)	0.1065	0.0152	0.0446	0.038	0.0503	0.0560
<i>R_w</i> (toutes données) (calculé sur <i>F</i> ²)	0.1085	0.0200	0.0980	0.0851	0.939	0.1279
$\Delta\rho_{\max/\min}$ / e.Å ⁻³	-1.13/0.84	0.23/-0.02	0.47/-0.58	0.33/-0.51	0.41/-0.29	0.44/-0.71

Tableau 3.6.1 : Détails des conditions de mesure des complexes **3_{aa-d}** et **3_{bb-c}**.

Les six complexes **3_{aa}**, **3_{ab}**, **3_{ac}**, **3_{ad}**, **3_{bb}** et **3_{bc}** cristallisent dans des groupes d'espace P2₁/c, P2₁/n, P2₁2₁2₁, Cc, P2₁/n et P4₁, respectivement. Curieusement, une majorité des complexes est obtenue avec plusieurs motifs indépendants par maille, 2 pour **3_{aa}**, 4 pour **3_{ac}**, **3_{ad}**, et **3_{bc}**.

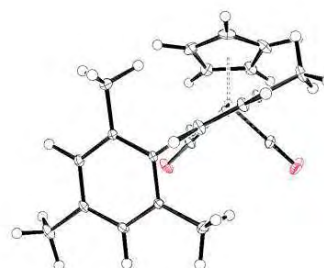
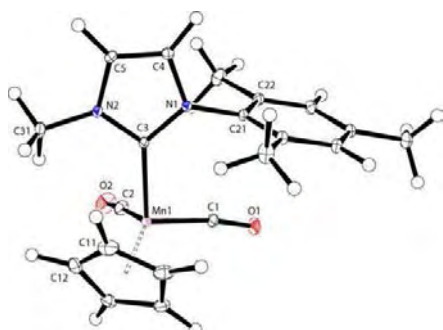
La figure 3.6.1 contient dans la première colonne une vue en perspective des complexes **3_{aa-d}** et **3_{bb-c}** et dans la seconde colonne une vue en projection de Fischer selon l'axe Mn-C(NHC) de ces mêmes complexes.

3_{aa}



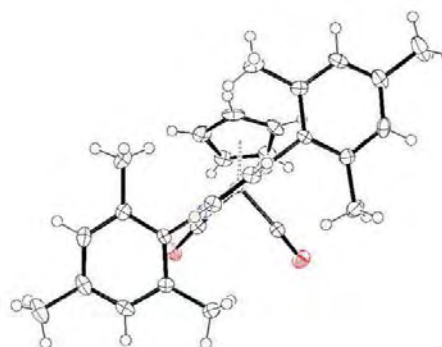
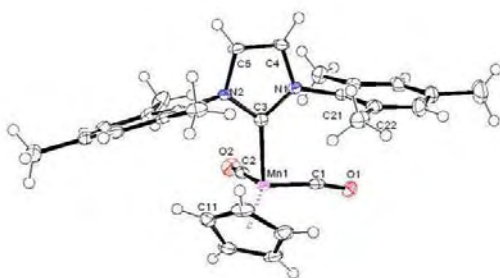
$$\text{cnt-Mn1-C3-N1} = -82.8[3]^\circ \text{ et } \text{cnt-Mn1-C3-N2} = 91.0[4]^\circ$$

3_{ab}



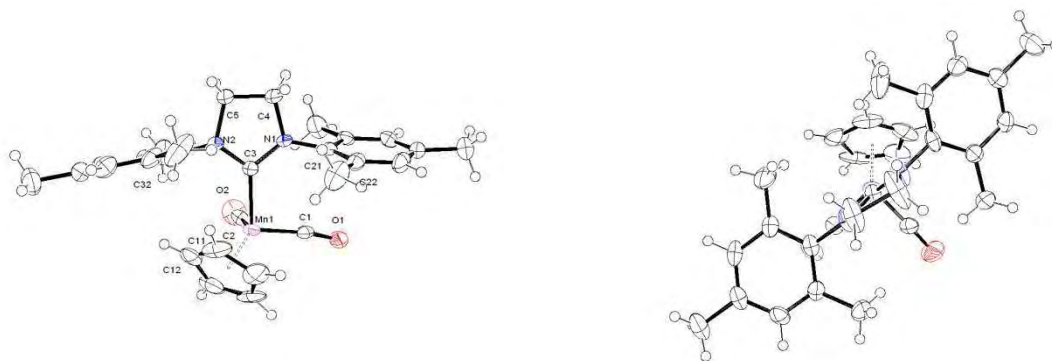
$$\text{cnt-Mn1-C3-N1} = 112.71(2)^\circ \text{ et } \text{cnt-Mn1-C3-N2} = -62.53(3)^\circ$$

3_{ac}



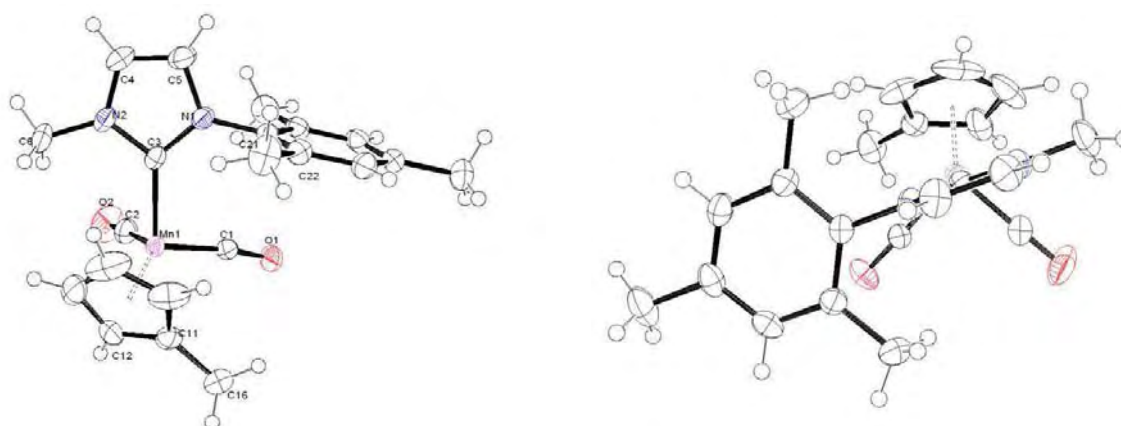
$$\text{cnt-Mn1-C3-N1} = 125.3[15]^\circ \text{ et } \text{cnt-Mn1-C3-N2} = -54.7[10]^\circ$$

3_{ad}



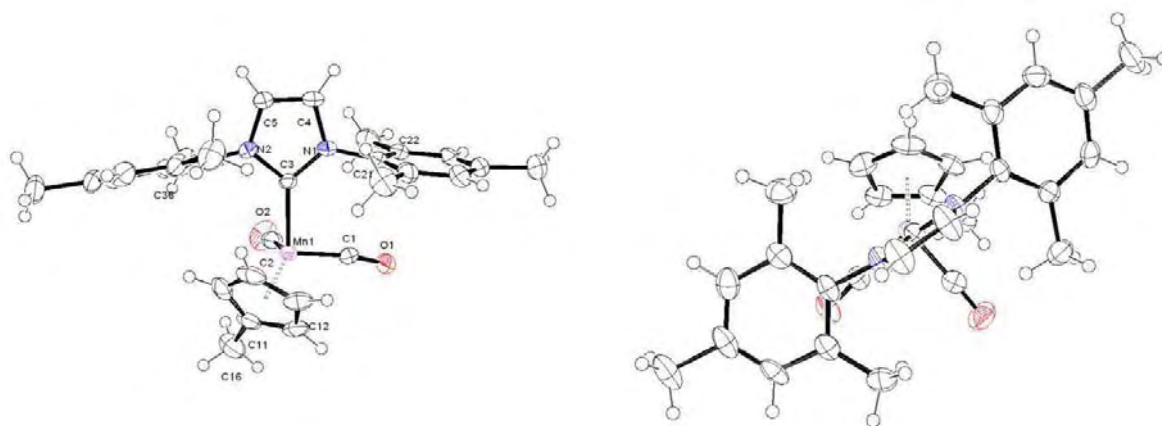
cnt-Mn1-C3-N1 = 131.1[13]° et cnt-Mn1-C3-N2 = -51.9[14]°

3_{bb}



cnt-Mn1-C3-N1 = 106.1(2)° et cnt-Mn1-C3-N2 = -71.1(2)°

3_{bc}



cnt-Mn1-C3-N1 = 122.7[38]° et cnt-Mn1-C3-N2 = -58.7[26]°

Figure 3.6.1 : Vues en perspective des complexes **3_{aa-d}** et **3_{bb-c}**, les ellipsoïdes de vibrations thermiques sont dessinés au niveau de probabilité de 50 %.

Une sélection de distance et d'angles de liaison pour chacun des six complexes est donnée dans le tableau 3.6.2.²⁶

Entrée	distance (Å) et angle (°)	$\mathbf{3}_{aa}$	$\mathbf{3}_{ab}$	$\mathbf{3}_{ac}$	$\mathbf{3}_{ad}$	$\mathbf{3}_{bb}$	$\mathbf{3}_{bc}$
1	Mn-C3	1.987[1]	2.0008(3)	2.003[3]	1.993[5]	1.987(2)	1.996[3]
2	C3-N1	1.367[1]	1.3724(3)	1.366[1]	1.354[3]	1.370(2)	1.372[2]
3	C3-N2	1.366[1]	1.3690(3)	1.374[2]	1.359[3]	1.371(2)	1.384[6]
4	N1-C4	1.390[1]	1.3905(3)	1.387[1]	1.387[2]	1.389(2)	1.389[4]
5	N2-C5	1.385[1]	1.3864(3)	1.391[2]	1.391[3]	1.379(2)	1.385[5]
6	C4-C5	1.331[2]	1.3510(4)	1.339[2]	1.505[7]	1.332(2)	1.505[7]
7	Mn-C1	1.764[1]	1.7641(3)	1.767[2]	1.760[3]	1.760(2)	1.759[3]
8	Mn-C2	1.758[1]	1.7687(3)	1.761[3]	1.758[3]	1.758(2)	1.760[6]
9	C1-O1	1.163[1]	1.1657(7)	1.164[3]	1.168[4]	1.162(2)	1.167[6]
10	C2-O2	1.161[1]	1.1691(10)	1.167[3]	1.164[5]	1.156(2)	1.158[11]
11	Mn-cnt	1.782[1]	1.7857(2)	1.788[2]	1.786[2]	1.781(1)	1.786[3]
12	C21-C1	-	2.8994(3)	2.883[14]	2.849[14]	3.051(2)	2.907[10]
13	Mn-C1-O1	175.4[1]	171.44(5)	170.8[3]	170.0[1]	171.8(1)	170.7[5]
14	Mn-C2-O2	176.4[1]	174.82(6)	174.5[3]	174.7[4]	177.5(2)	173.9[3]
15	cnt-Mn-C3-N1	-82.8[3]	112.71(2)	125.3[15]	131.1[13]	106.1(2)	122.8[38]
16	cnt-Mn-C3-N2	91.0[4]	-62.53(3)	-54.7[10]	-51.9[14]	-71.1(2)	-58.7[26]
17	C1-Mn-C3-N1	-52.4[4]	-20.71(3)	-9.3[14]	-4.5[9]	-30.0(2)	-11.4[29]
18	C1-Mn-C3-N2	133.8[5]	164.05(2)	82.6[15]	172.6[8]	152.9(1)	167.1[23]

Tableau 3.6.2 : Distances et angles de liaison caractéristiques des complexes $\mathbf{3}_{aa-d}$ et $\mathbf{3}_{bb-c}$.

La géométrie de chacun des complexes est typiquement pseudo-octaédrique en tabouret de piano, un ligand Cp^(*c*) occupant trois sites de coordination en *fac*, les deux ligands carbonyles et le ligand NHC complétant l'octaèdre de coordination avec des angles CO-Mn-CO et CO-Mn-C(NHC) équivalents et proches de 90°. Les distances métal-ligand ne présentent aucune singularité au sein de la série, les distances Mn-C(O) ($\langle \text{Mn-C(O)} \rangle = 1.761 \text{ \AA}$), Mn-C(NHC) ($\langle \text{Mn-C(NHC)} \rangle = 1.994 \text{ \AA}$) et Mn-cnt ($\langle \text{Mn-cnt} \rangle = 1.785 \text{ \AA}$) étant égales à l'erreur expérimentale près.

Avec une valeur moyenne de 1.995 Å, les distances métal-carbone Mn-C(NHC) sont légèrement plus longues que dans les aminocarbènes dérivés du cymantène ($\langle \text{Mn-C} \rangle = 1.926 \text{ \AA}$)²⁷ et surtout bien plus longues que dans les alkoxy-carbènes ($\langle \text{Mn-C} \rangle = 1.882 \text{ \AA}$),^{5d}

²⁶ Les complexes $\mathbf{3}_{aa}$, $\mathbf{3}_{ac}$, $\mathbf{3}_{ad}$, et $\mathbf{3}_{bc}$ cristallisent avec plusieurs motifs indépendants par maille mais quasiment superposables, les valeurs entre crochets pour ces complexes ne représentent pas l'écart-type mais un écart type cumulé, calculé selon : $(\sqrt{\sum(d-d_n)^2(n-1)/n})$.

²⁷ (a) Terry, M. R.; Mercado, L. A.; Kelley, C.; Geoffroy, G. L.; Nombel, P.; Lugan, N.; Mathieu, R.; Ostrander, R. L.; Owens-Waltermire, B. E.; Rheingold, A. L. *Organometallics* **1994**, *13*, 843; (b) Alt, H. G.; Engelhardt, H. E.; Steinlein, E. *J. Organomet. Chem.* **1988**, *344*, 227; (c) Rabier, A.; Lugan, N.; Mathieu, R.; Geoffroy, G. L. *Organometallics* **1994**, *13*, 4676; (d) Gimenez, C.; Lugan, N.; Mathieu, R.; Geoffroy, G. L. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *517*, 133; (e) Streubel, R.; Hobbold, M.; Jeske, J.; Jones, P. G. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *595*, 12; (f) Rabier, A.; Lugan, N.; Mathieu, R. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617-618*, 681.

^{27f, 28} toujours dérivés du cymantène, reflétant ainsi le caractère particulièrement σ -donneur et peu π -accepteur des NHCs. En fait, les liaisons Mn-C(NHC) dans les complexes **3_{aa-d}** et **3_{bb-c}** sont même légèrement plus longues que la liaison Mn-C(acyle) dans le complexe [Cp(CO)₂Mn=C(Ph)O]N(CH₃)₄ dans lequel la liaison Mn-C est considérée comme simple.²⁹

Le cycle imidazolyle présente les mêmes propriétés structurales pour tous les complexes. Ils ont des distances interatomiques similaires entre elles et correspondent aux distances décrites dans la littérature pour des complexes parents.^{3d, 3f, 30} Les distances entre les azotes et le carbone carbénique C1-N1 et C1-N2 sont de l'ordre de 1.37 Å. Les distances entre les carbones du squelette arrière et les azotes, N1-C4 et N2-C5, sont de l'ordre de 1.39 Å. Bien que légèrement différentes, ces distances restent caractéristiques de liaisons Csp²-N(3), Nsp² planaire.³¹ Une différence est évidemment notable pour la distance C4-C5 du squelette arrière du NHC dans le complexe **3_{ad}** (C4-C5 = 1.505[7] Å) par rapport à tous les autres (C4-C5 = 1.33 Å en moyenne), la liaison ayant un caractère simple dans le premier et double dans les autres.

1. Conformation du complexe **3_{aa}**

Le complexe **3_{aa}**, présente des angles dièdres cnt-Mn1-C3-N1 = -82.8[3]° et cnt-Mn1-C3-N2 = 91.0[4]° très proches de 90°, (Tableau 3.6.2, ligne 15 et 16). Le carbone adopte donc un mode de coordination « horizontal » quasi-parfait (Figure 3.6.1, colonne 2). Les distances entre un des hydrogènes de chacun des groupements méthyles et l'atome de carbone du ligand carbonyle proximal sont plutôt courtes (C1-H211 = 2.72 Å et C2-H311 = 2.72 Å) et sont inférieures à la somme des rayons de Van der Waals des deux atomes (2.9 Å). Compte tenu de l'étude menée sur le complexe Cp'(CO)₂Mn=C(Me)OEt et décrite en détails dans le chapitre 1, nous pouvons imaginer qu'une interaction faible C...H existe entre ces paires d'atomes. Il faut cependant avoir à l'esprit que ces distances sont issues d'une étude par diffraction des

²⁸ (a) Fontana, S.; Schubert, U.; Fischer, E. O. *J. Organomet. Chem.* **1978**, *146*, 39; (b) Mongin, C.; Lugan, N.; Mathieu, R. *Organometallics* **1997**, *16*, 3873; (c) Mongin, C.; Gruet, K.; Lugan, N.; Mathieu, R. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 7341; (d) Streubel, R.; Hobbold, M.; Jeske, J.; Jones, P. G. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *610*, 123; (e) Schubert, U. *Organometallics* **1982**, *1*, 1085; (f) Yi, C. S.; Geoffroy, G. L.; White, C. A.; Rheingold, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3806; (g) Fischer, E. O.; Chen, J.; Schubert, U. *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.* **1982**, *37B*, 1284; (h) Fischer, H.; Weissenbach, K.; Karl, C.; Geyer, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 339.

²⁹ Hadicke, E.; Hoppe, W. *Acta Crystallogr., Sect. B* **1971**, *27*, 760.

³⁰ (a) Warratz, S.; Postigo, L.; Royo, B. *Organometallics* **2013**, *32*, 893; (b) Li, H.; Misal Castro, L. C.; Zheng, J.; Roisnel, T.; Dorcet, V.; Sortais, J.-B.; Darcel, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 8045; (c) Buchgraber, P.; Toupet, L.; Guerchais, V. *Organometallics* **2003**, *22*, 5144; (d) Chen, C.-H.; Liu, Y.-H.; Peng, S.-M.; Chen, J.-T.; Liu, S.-T. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 2747; (e) Reade, S. P.; Mahon, M. F.; Whittlesey, M. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1847.

³¹ Allen, F. H.; Kennard, O.; Watson, D. G.; Brammer, L.; Orpen, A. G. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1987**, S1.

rayons X classique dans laquelle les distances Csp^3H ont été fixées à 0.97 Å et l'orientation des CH_3 très incertaine puisque fixée sur la base de densités électroniques résiduelles (AFIX 137) qui n'ont aucune fiabilité dans ces conditions de mesure et d'affinement.

Une étude conformationnelle sommaire a été conduite dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité sur la base de la géométrie sur complexe **3_{aa}** à l'état solide. La structure d'une série de conformères du complexe **3_{aa}** a été optimisée (M06L³²/def2-svp³³ (Mn, O, N, C et H), l'angle dièdre N1-C3-Mn-C1 étant chaque fois bloqué à une valeur choisie, par pas de 10°. La figure 3.6.3 représente les variations de l'énergie des conformères en fonction de la valeur de cet angle dièdre (D10). Il s'avère que le conformère le plus stable est bien celui pour lequel le ligand NHC est plutôt dans un mode de coordination « horizontal », les valeurs des angles dièdres ($\{N1-C3-Mn1-C1\} = 82^\circ$ et $\{N2-C3-Mn1-C2\} = 92^\circ$) étant très proches de celles déterminées à l'état solide par diffraction des rayons X.

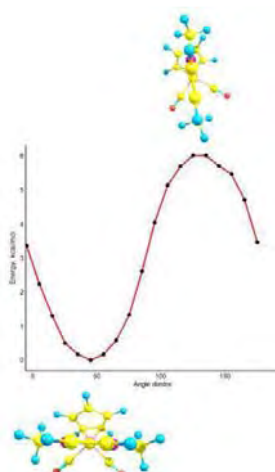


Figure 3.6.2 : Courbe de la variation de l'énergie des conformères en fonction de l'angle dièdre (D10).

Il se trouve par ailleurs que la conformation « verticale » est la moins stable. Ceci contraste avec ce que nous avons observé et calculé pour le complexe $Cp'(CO)_2Mn=C(Me)OEt$ mais qui se comprend aisément dans la mesure où la structure cyclique du NHC impose dans cette conformation de fortes contraintes stériques entre le groupement méthyle porté par N2 et le ligand Cp (Figure 3.6.3).

³² Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 157.

³³ Weigend, F.; Ahlrichs, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297.

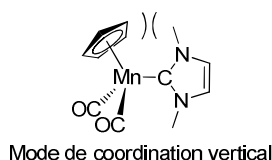


Figure 3.6.3 : Encombrement stérique défavorable pour le mode de coordination vertical.

2. Conformation des complexes $\mathbf{3_{ab-d}}$ et $\mathbf{3_{bb-c}}$

La figure 3.6.1 contient dans la première colonne une vue en perspective des complexes $\mathbf{3_{ab-d}}$ et $\mathbf{3_{bb-c}}$ et dans la seconde colonne une vue en projection de Fischer selon l'axe Mn-C(NHC) de ces mêmes complexes. Des données pertinentes relatives à la conformation des complexes sont rassemblées dans le tableau 3.6.2, page 35, entré 14-19.

Il apparaît qu'au moins trois constantes d'intérêt au sein de cette série de complexes, à savoir :

- la conformation adoptée par le NHC dans les complexes n'est ni horizontale, ni verticale. Nous la qualifierons de « éclipse », le groupement mésityle venant systématiquement éclipser un ligand carbonyle ; l'angle dièdre {N1-Mn1-C3-C1} variant de $-9.3[14]^\circ$ pour $\mathbf{3_{ac}}$ à $-30.0(2)^\circ$ pour $\mathbf{3_{bb}}$ (Tableau 3.6.2, entrée 17).
- le ligand carbonyle éclipse par le groupement aryle est significativement courbé par rapport à l'autre ligand carbonyle ; l'angle Mn1-C1-O1 variant de $171.8(8)^\circ$ dans $\mathbf{3_{bb}}$ à $170.0[1]^\circ$ dans $\mathbf{3_{ad}}$ (Tableau 3.6.2, entrée 13) tandis que la valeur de l'angle Mn1-C2-O2 se situe dans une fourchette allant de $177.5(2)^\circ$ pour $\mathbf{3_{bb}}$ à $173.9[3]^\circ$ pour $\mathbf{3_{bc}}$ (Tableau 3.6.2, entrée 14).
- la distance entre l'atome de carbone C_{ipso} du groupement aryle éclipçant le ligand carbonyle et l'atome de carbone de ce ligand est relativement courte; elle varie de $2.849[14] \text{ \AA}$ pour $\mathbf{3_{ad}}$ à $3.051(2) \text{ \AA}$ pour $\mathbf{3_{bb}}$ (Tableau 3.6.2, entrée 12).

3. Etude conformationnelle théorique des complexes $\mathbf{3_{ab}}$ et $\mathbf{3_{ac}}$

Comme nous l'avons fait pour $\mathbf{3_{aa}}$, nous avons conduit une étude conformationnelle sommaire des complexes $\mathbf{3_{ab}}$ et $\mathbf{3_{ac}}$ par DFT (M06L / def2-svp (Mn, O, N, C, H))^{32, 33} en optimisant la structure d'une série de conformères de chacun des complexes, l'angle dièdre {N1-C3-Mn-C1} étant chaque fois bloqué à une valeur choisie, par pas de 10° . Les figures

3.6.4 et 3.6.5 représentent les variations de l'énergie des conformères en fonction de la valeur de cet angle dièdre ($\{N1-C3-Mn1-C1\}$).

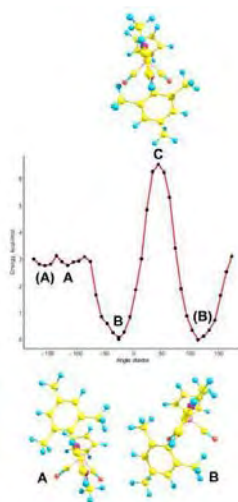


Figure 3.6.4 : Courbe de la variation de l'énergie des conformères en fonction de l'angle dièdre pour 3_{ab} .

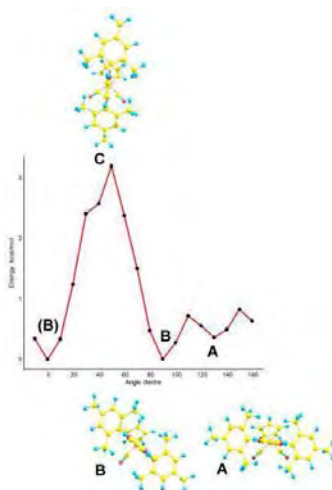


Figure 3.6.5 : Courbe de la variation de l'énergie des conformères en fonction de l'angle dièdre pour 3_{ac} .

Autant pour 3_{ab} et 3_{ac} , ces courbes mettent en évidence des minima minimorum correspondant aux conformères dans lesquels le ligand NHC est proche en mode de coordination éclipsé, que le ligand possède un axe de symétrie C_2 – cas de 3_{ac} – ou pas – dans le cas de 3_{ab} . Les valeurs des angles dièdres $\{N1-C3-Mn1-C1\}$ pour ces minimas, -25° et 0° , pour 3_{ab} et 3_{ac} respectivement sont très proches de celles relevées à l'état solide. A ce stade, il est donc intéressant de retenir que la conformation la plus stable calculée pour ces complexes isolés en phase gazeuse coïncide quasiment avec celle observée à l'état solide. Nous pouvons d'ores et déjà conclure que la conformation adoptée par les complexes à l'état solide n'est pas simplement induit par l'empilement cristallin.

L'ensemble de ces observations préliminaires suggèrent que chacun de ces complexes sont susceptibles de développer une interaction faible interligands entre les groupements aryles portés par un des atomes d'azote du ligand NHC et un ligand carbonyle proximal, probablement de même nature que celle développée dans les complexes **2_{b-f}** du Chapitre 2, ce que nous recherchions.

VII. Etude structurale des complexes Cp(CO)₂MnSIMes(=O), **3_c** et Cp(CO)₂MnSIMes(=O)₂, **3_d**

Les structures des deux complexes **3_c** et **3_d** ont été déterminées par diffraction des rayons X. Les conditions de mesure pour ces complexes sont données dans le tableau 3.7.1 ci-dessous.

Complexes	3_c	3_d
Formule brute	C ₈₀ H ₈₀ Mn ₂ N ₄ O ₆	C ₂₈ H ₂₇ MnN ₂ O ₄
<i>M_r</i>	992.94	510.46
<i>T</i> / K	173(2)	173(2)
<i>λ</i> / Å	0.71073	0.71073
Système cristallin	triclinique	monoclinique
Groupe d'espace (no.)	P -1 (#2)	P2 ₁ /c (#14)
<i>a</i> / Å	10.4224(2)	8.4448(3)
<i>b</i> / Å	14.3560(2)	15.3113(5)
<i>c</i> / Å	18.8284(2)	20.4635(6)
<i>α</i> / °	111.279(2)	90
<i>β</i> / °	104.900 (2)	95.897 (3)
<i>γ</i> / °	93.240(2)	90
<i>V</i> / Å ³	2501.48 (9)	2631.95 (15)
<i>Z</i>	2	4
<i>D_c</i> / g.cm ⁻³	1.318	1.288
<i>μ</i> / mm ⁻¹	0.56	0.54
F(000)	1040	1064
Nombre de réflexions mesurées	24452	104534
Nombre de réflexions indépendantes	9894	8496
	Affinement SHELX (S < 0.8 Å⁻¹)	
2θ _{max} / °	26.4	31.4
Complétude à θ _{max} (%)	0.97	0.98
Plage des indices, <i>hkl</i>	-13< <i>h</i> <13 -17< <i>k</i> <17 -23< <i>l</i> <23	-12< <i>h</i> <12 -22< <i>k</i> <22 -29< <i>l</i> <29
Réflexions indépendantes utilisées	9894	8496
Paramètres	625	322
<i>GOF</i>	1.212	1.09
<i>R</i> [I>2σ(I)] (calculé sur <i>F</i> ²)	0.0661	0.0406
<i>R_w</i> [I>2σ(I)] (calculé sur <i>F</i> ²)	0.0722	0.1184
<i>R</i> (toutes données) (calculé sur <i>F</i> ²)	0.1570	0.0511
<i>R_w</i> (toutes données) (calculé sur <i>F</i> ²)	0.1599	0.1123
Δρ _{max/min} / e.Å ⁻³	2.03/-0.39	0.44/-0.25

Tableau 3.7.1 : Détails des conditions de mesure de **3_c** et **3_d**.

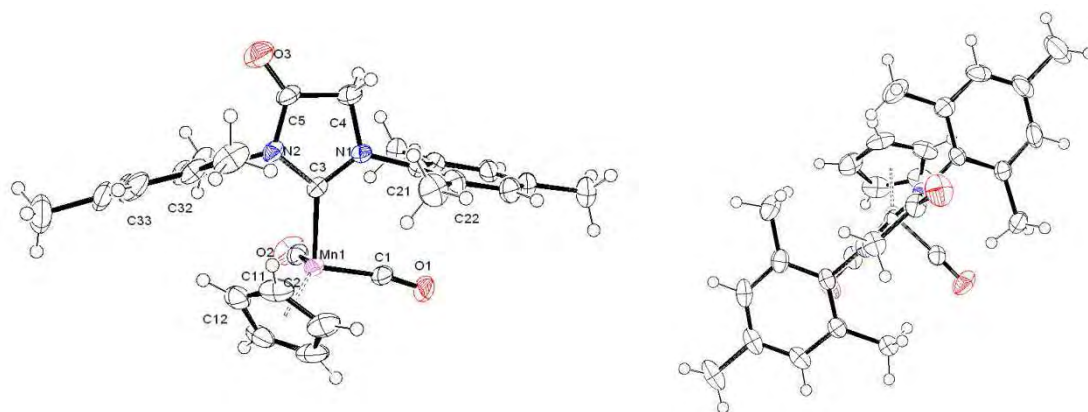
Le complexe **3_c** cristallise dans le groupe d'espace monoclinique P-1 avec deux unités indépendantes par maille. La valeur relativement élevée de la densité électronique résiduelle en fin d'affinement ($2.03 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$) est due à la présence d'un résidu à proximité de C4 attribuable à un désordre partiel de l'atome d'oxygène sur les deux atomes de carbone du squelette arrière, C5 (80% environ et C4 (20% environ). Nous n'avons toutefois jamais pu obtenir de modèle stable rendant compte de ce désordre aussi avons-nous choisi de ne finalement pas en tenir compte, d'où la valeur inhabituelle de la densité électronique résiduelle.

La structure du complexe **3_a** a été résolue dans le groupe d'espace monoclinique P2₁/c. En fin d'affinement, plusieurs pics résiduels intenses ont persisté dans la série de Fourier-différence finale, correspondant très vraisemblablement à une ou des molécules de solvant(s) désordonnée(s). Aucun modèle satisfaisant n'a cependant pu être trouvée pour cette – ou ces – molécule(s) de solvant(s). La procédure SQUEEZE³⁴ implémentée dans PLATON³⁵ a donc été utilisée pour approcher la contribution du solvant désordonné aux facteurs de structure et améliorer le facteur de convergence final.

³⁴ van der Sluis, P.; Spek, A. L. *Acta Crystallogr., Sect. A* **1990**, *46*, 194.

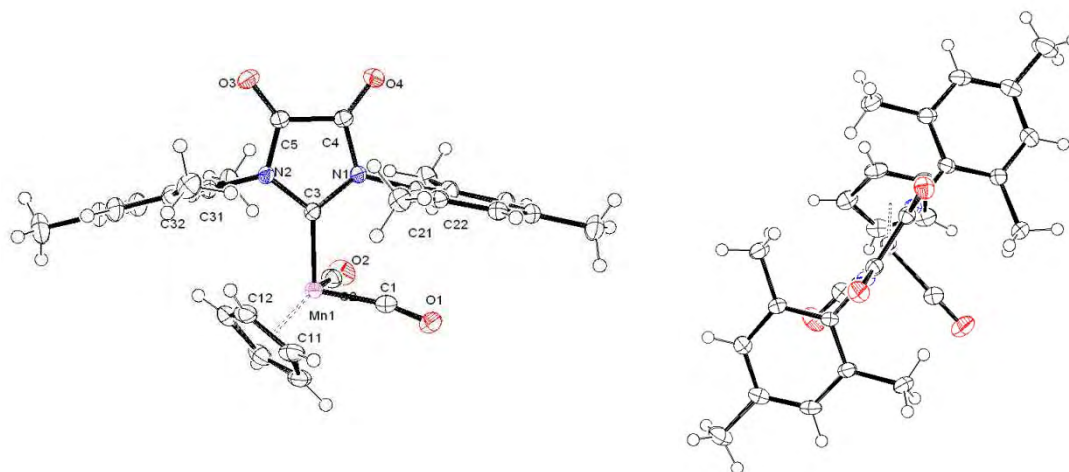
³⁵ (a) Spek, A. L. *Acta Crystallogr., Sect. A: Fundam. Crystallogr.* 1990, **46**, C34; (b) Spek, A. L. PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, 1998.

3_c



cnt-Mn1-C3-N1 = 136.0[14]° et cnt-Mn1-C3-N2 = -45.1[9]°

3_d



cnt-Mn1-C3-N1 = 151.1(1)° et cnt-Mn1-C3-N2 = -33.3(2)°

Figure 3.7.1 : Vues en perspective des complexes **3_c** et **3_d**, les ellipsoïdes de vibrations thermiques sont dessinés au niveau de probabilité de 50 %.

Les paramètres structuraux sélectionnés pour leur pertinence pour les complexes **3_c** et **3_d** sont répertoriés dans le tableau 3.7.2 suivant.

Entrée	distance (Å) et angle (°)	3_c	3_d
1	Mn-C3	1.958[1]	1.900(2)
2	C3-N1	1.358[1]	1.414(2)
3	C3-N2	1.410[2]	1.418(2)
4	N1-C4	1.452[1]	1.382(2)
5	N2-C5	1.391[1]	1.378(2)
6	C4-C5	1.499[2]	1.513(2)
7	Mn-C1	1.769[2]	1.792(2)
8	Mn-C2	1.772[1]	1.802(2)
9	C1-O1	1.163[1]	1.153(2)
10	C2-O2	1.164[2]	1.150(2)
11	C4-O4	-	1.211(2)
12	C5-O3	1.205[1]	1.209(2)
13	Mn-cnt	1.790[1]	1.801(2)
14	C21-C1	2.820[3]	2.827(2)
15	Mn-C1-01	169.3[2]	168.4(2)
16	Mn-C2-O2	175.8[3]	178.6(2)
17	cnt-Mn-C3-N1	136.1[15]	151.1(1)
18	cnt-Mn-C3-N2	-47.7[9]	-33.3(2)
19	C1-Mn-C3-N1	-3.8[3]	-15.2(2)
20	C1-Mn-C3-N2	177.1[9]	169.1(2)

Tableau 3.7.2 : Distances et angles de liaison caractéristiques des complexes **3_c** et **3_d**.

Les distances Mn-cnt(Cp) et Mn-C(CO) dans les complexes **3_c** et **3_d** sont tout à fait similaires à celles observées dans les complexes **3_{aa-d}** et **3_{bb-c}**. Par contre, nous constatons que la liaison Mn-C3 dans le complexe **3_d** est significativement plus courte que dans **3_c**, elle-même plus courte que dans les complexes **3_{aa-d}** et **3_{bb-c}** déjà rencontrés, 1.995 Å en moyenne. La contraction $d_{\text{Mn-C}}(\mathbf{3}_{\text{aa-d}} / \mathbf{3}_{\text{bb-c}}) > d_{\text{Mn-C}}(\mathbf{3}_{\text{c}}) > d_{\text{Mn-C}}(\mathbf{3}_{\text{d}})$ reflète clairement l'augmentation des propriétés de donation des ligands NHCs dans l'ordre IMes > SIMes(=O) > SIMes(=O)₂ - déjà relevée eu égard aux variations de fréquence de vibration ν_{CO} , le ligand NHC devenant de moins en moins donneur en incorporant une, puis deux fonctions *amido*. En d'autres termes, le raccourcissement de la liaison Mn-C(NHC) indique une possibilité de retour π de plus en plus important du fragment métallique Cp(CO)₂Mn vers le ligand NHC en allant de **3_{aa-d}** / **3_{bb-c}**, **3_c** à **3_d**.

Les distances N-C au sein du NHC dans **3_c** sont difficiles à rationaliser, surtout en ce qui concerne l'allongement très significatif de la liaison N1-C5 (1.45 Å). Nous soupçonnons qu'un biais puisse être introduit par la non-prise en compte du désordre signalé précédemment. Pour ce qui est de l'hétérocycle dans **3_d**, et par rapport au complexe **3_c**, nous remarquons un allongement des liaisons C3-N1 et C3-N2 qui dénote d'une moindre contribution du doublet des atomes d'azote tandis que la liaison C4-C5 a ici clairement un caractère de simple liaison.

- **Conformation des complexes 3_c et 3_d**

Bien que les complexes 3_c et 3_d portent des ligands NHCs aux propriétés de donation très différentes de celles des complexes 3_{aa-d} / 3_{bb-c} induisant des liaisons Mn-C plus courtes et pour lesquels nous pouvons penser que la barrière de rotation des ligands carbéniques autour de la liaison Mn-C est plus haute, leur conformation à l'état solide reste très semblable (Tableau 3.7.2, partie relative à la conformation du carbène). Ainsi :

- La conformation adoptée par les complexes n'est ni horizontale, ni verticale mais éclipsée, l'angle dièdre {C1-Mn1-C3-N2} variant de -3.8° pour 3_c à -15.2° pour 3_d (Tableau 3.7.2, entrée 19).
- le ligand carbonyle éclipsé par le groupement aryle est significativement courbé par rapport à l'autre ligand carbonyle ; l'angle Mn1-C1-O1 variant de 169.3[2]° dans 3_c à 168.4(2)° dans 3_d (Tableau 3.7.2, entrée 15) tandis que la valeur de l'angle Mn1-C2-O2 se situe dans une fourchette allant de 175.8[2]° pour 3_c à 168.4(2)° pour 3_d (Tableau 3.7.2, entrée 16).
- la distance entre l'atome de carbone C_{ipso} du groupement aryle éclipsant le ligand carbonyle et l'atome de carbone de ce ligand est relativement courte ; elle varie de 2.820[3] Å pour 3_c à 2.827(2) Å pour 3_d (Tableau 3.7.2, entrée 12). Il s'agit là de la distance C...C la plus courte observée dans tous les complexes de ce type.

En conclusion, ces études structurales à résolution normale révèlent que *tous* les complexes carbéniques dans les familles 3_{ab-d}, 3_{bb-c} et 3_{c-d} présentent les mêmes caractéristiques structurales particulières relevées dans les complexes aryloxy carbènes 2_{b-f} - à savoir i) qu'un groupement aryle éclipse un ligand carbonyle, ii) que la distance entre l'atome de carbone C_{ipso} du groupement aryle et l'atome de carbone du groupement carbonyle en question est relativement courte (2.820 Å > d > 3.051 Å), et iii) que l'angle Mn-C-O du ligand carbonyle éclipsé est relativement fermé, autant de signes avant-coureurs d'une possibilité d'interaction intramoléculaire entre les groupements aryles portés par un des atomes d'azote du ligand NHC et un ligand carbonyle proximal. L'objectif que nous nous étions fixés était de mettre en évidence une telle interaction de manière expérimentale par une étude de diffraction des rayons X à haute résolution. En fait, seul le complexe Cp(CO)₂Mn(IMeMes) 3_{ab} a donné des cristaux d'une qualité convenant à une telle étude.

VIII. Etude de densité de charge du complexe $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnIMeMes}$, $\mathbf{3}_{\text{ab}}$

1. Conditions de mesure et stratégie d'affinement

Le monocristal choisi pour l'étude de diffraction des rayons X à haute résolution est un parallélépipède de dimension 0.21 x 0.30 x 0.39 mm, limité par les faces [1 0 1], [-1 0 -1], [-1 -1 1], [1 1 -1], [-1 1 1] et [1 -1 -1]. Les mesures ont été conduites sur le diffractomètre Agilent Gemini / EOS, en utilisant la radiation du molybdène ($\lambda_{\text{K}\alpha\text{-Mo}} = 0.71073 \text{ \AA}$). L'échantillon a été fixé sur une pointe « Mitigen » d'une tête goniométrique à l'aide d'huile Fomblin YR 1800. L'ensemble a été transféré sur le goniomètre du diffractomètre et l'échantillon a été graduellement refroidi sur une période d'environ 2 heures à 100 K, température à laquelle la collecte des données a été effectuée.

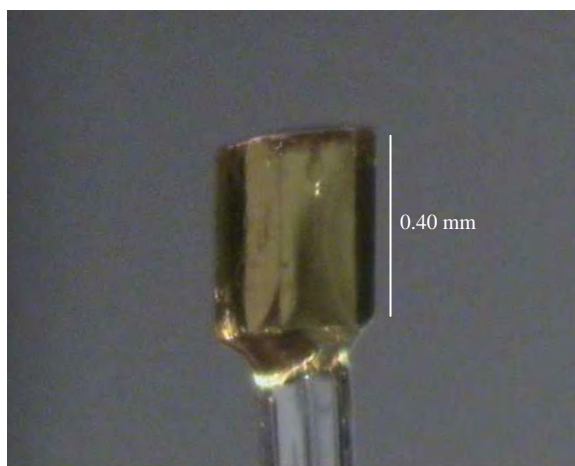


Figure 3.8.1 : Photo du cristal du complexe $\mathbf{3}_{\text{ab}}$.

La collecte a été conduite jusqu'à une résolution $S = 1.13 \text{ \AA}^{-1}$, avec une stratégie maximisant la redondance. Les images ont été traitées avec le logiciel CrysAlis³⁶ d'Agilent Technologies. Des corrections d'absorption semi-empiriques ont été conduites en utilisant l'algorithme Scale3 / Abspack implémenté dans CrysAlis. Les 452216 réflexions ainsi extraites ($\langle \text{redondance} \rangle = 21$) ont été moyennées dans le groupe de Laue $2/m$ à l'aide du programme Sortav³⁷ pour finalement donner 21142 réflexions uniques entre $0.0764 < S < 1.1267 \text{ \AA}^{-1}$ avec une complétude quasi complète (seules 6 réflexions manquent à très basse résolution, cachées par le puits : -1 0 1, 1 0 1, 0 1 1, 1 1 0, 0 0 2, et -1 1 1) jusqu'à $S = 1.1 \text{ \AA}^{-1}$.

³⁶ CrysAlis RED, Oxford Diffraction Ltd., Version 1.171.33.42.

³⁷ Farrugia, L. *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, 32, 837.

L'affinement multipolaire a été effectué à l'aide du logiciel MoPro,³⁸ sur la base des résultats de l'affinement standard préalablement réalisé avec le logiciel SHELX.³⁹ Il est intéressant de noter qu'à l'issue de l'affinement dit « sphérique » produit par SHELX, les cartes de densités résiduelles font clairement apparaître les résidus interatomiques que l'affinement multipolaire prendra en compte.

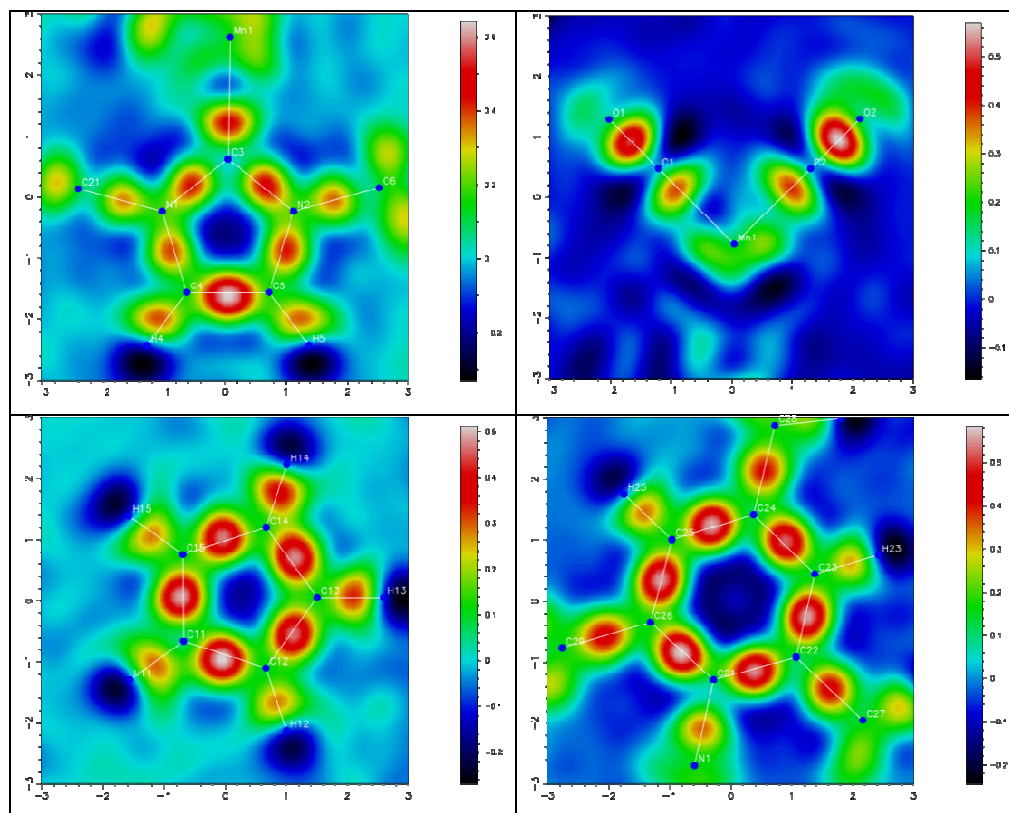


Figure 3.8.2 : Cartes de densités résiduelles tracées dans différents plans sélectionnés.

L'affinement multipolaire a été effectué en utilisant uniquement les données pour lesquelles $I > 3\sigma(I)$, tronquées arbitrairement à 1.1 \AA^{-1} . Une contrainte d'électronneutralité a été appliquée au modèle tout au long du processus d'affinement. Les multipoles ont été tronqués au niveau des hexadécapoles ($l_{\max} = 4$) pour l'atome de manganèse et au niveau des octupoles ($l_{\max} = 3$) pour les atomes d'oxygène, d'azote, de carbone. Pour les atomes d'hydrogène, seul un dipole orienté selon l'axe H-C a été utilisé. Les paramètres de position et d'agitation thermique des atomes autres que ceux de l'hydrogène ont d'abord été affinés en utilisant uniquement la haute résolution ($0.7 < S < 1.1 \text{ \AA}^{-1}$). La position des atomes d'hydrogène a été affinée dans un modèle de contraintes lâches implémenté dans MoPro (mot clé « RESTRAIN », les distances C-H étant « restreintes » à 1.093 \AA (H-C_{sp3}) ou 1.083 \AA (H-

³⁸ Jelsch, C.; Guillot, B.; Lagoutte, A.; Lecomte, C. *J. Appl. Crystallogr.* **2005**, *38*, 38.

³⁹ Sheldrick, G. *Acta Crystallogr., Sect. A* **2008**, *64*, 112.

C_{sp^2}). Au début du processus d'affinement, les atomes d'hydrogène ont été affinés avec des paramètres d'agitation isotrope fixés à 1.2 fois celui du facteur de température isotrope équivalent de l'atome de carbone auquel ils sont attachés. En fin d'affinement, ils ont été affinés avec les facteurs de température anisotrope fixés aux valeurs estimées à l'aide du logiciel SHADE2.⁴⁰ La densité électronique de valence a été dans un premier temps affinée en utilisant uniquement les données à basse résolution ($S < 0.7 \text{ \AA}^{-1}$) avec des cycles successifs sur P_v , κ , $P_{lm\pm}$ and κ' jusqu'à convergence. Onze couples de κ/κ' ont été utilisés pour, respectivement, Mn1, O1 et O2, N1 et N1, C1 et C2, C3, C4 et C5, pour C11-C15, C21-C26, C6 et C27-C29, les $H-Csp^3$ et les $H-Csp^2$. Pour les atomes d'hydrogène, les κ' ont toutefois été fixés arbitrairement à 1.2 et ils n'ont pas été affinés. Au début de l'affinement, un modèle impliquant des équivalences chimiques entre mêmes groupes fonctionnels a été utilisé au niveau des P_v ($P_v(C1) = P_v(C2)$; $P_v(O1) = P_v(O2)$; $P_v(C11) = P_v(C12) = P_v(C13) = P_v(C14) = P_v(C15)$; etc.) tandis que les $P_{lm\pm}$ ont été contraints selon des symétries locales (symétrie de révolution pour les ligands carbonyles, symétrie C_{2v} pour le groupement mésityle et le cycle imidazole, etc.). Ces contraintes ont progressivement été levées au fur à mesure de la progression de l'affinement du modèle, seul a persisté l'imposition d'une symétrie de révolution pour les $P_{lm\pm}$ des groupements méthyles du mésityle et une symétrie planaire pour les $P_{lm\pm}$ de chacun des atomes de carbone du ligand Cp (plan défini par $Cx / \text{cnt.} / \text{Mn}$ ($11 < x < 15$)). Pour l'atome de manganèse, les multipoles ont été affinés en affirmant une configuration en $3d^5$ pour les électrons de valence, les électrons 4s étant d'office assignés au cœur. En toute fin d'affinement, tous les paramètres (682 avec les exceptions précitées) ont été affinés en même temps, sur la gamme de résolution $0.0764 < S < 1.1 \text{ \AA}^{-1}$, avec les réflexions telles que $I > 3s(I)$, vers les facteurs de convergence présentés dans le tableau 3.8.1 ci-dessous.

⁴⁰ SHADE2 server: <http://shade.ki.ku.dk/docs/index.html>

$2\theta_{\max}/^\circ$	106.44
Intégralité de θ_{\max} (%)	0.99
Plage des indices, hkl	$-26 < h < 25$
	$0 < k < 23$
	$0 < l < 33$
Réflexions indépendantes	21142
Nombre de réflexions utilisées ($I > 3\sigma(I)$)	16568
Paramètres	682
<i>GOF</i>	1.217
$R [I > 2\sigma(I)]$ (calculé par F^2)	0.0152
$R_w [I > 2\sigma(I)]$ (calculé par F^2)	0.0200
$\Delta\rho_{\max/\min}/e.\text{\AA}^{-3}$	0.23/-0.02

Tableau 3.8.1 : Résultats de Mopro.

Le test de les liaisons Mn-C(O), Mn-C(carbène), C-C, C-O et C-N, les différences d'amplitude de vibration (ΔZ) le long de ces liaisons étant toutes inférieures à $1.0 \times 10^{-3} \text{\AA}^2$. Il est un peu moins bon pour les liaisons Mn-C(Cp) pour lesquels les ΔZ varient entre $1.9\text{-}2.2 \times 10^{-3} \text{\AA}^2$, ce qui peut traduire une mauvaise déconvolution de l'agitation thermique due à une oscillation [classique] du ligand Cp autour de l'axe Mn-*cnt*(Cp).

En fin d'affinement multipolaire, l'analyse de la densité électronique résiduelle fait apparaître des extrema faibles, $+0.23 e.\text{\AA}^{-3}$ et $-0.03 e.\text{\AA}^{-3}$, respectivement. A titre d'exemple, une carte de densités électroniques résiduelles dans le plan des carbonyles est présentée dans la figure 3.8.3. Elle ne met rien de particulier en évidence, ce qui concourt à la validation de l'affinement multipolaire.

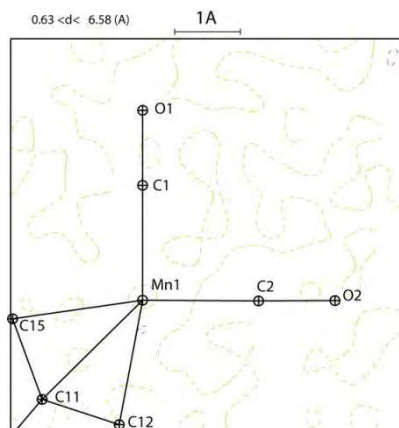


Figure 3.8.3 : Carte de densités électroniques résiduelles dans le plan des carbonyles ($S < 0.8 \text{\AA}^{-1}$, isocours à $0.5 e.\text{\AA}^{-3}$).

⁴¹ Hirshfeld, F. *Acta Crystallogr., Sect. A* **1976**, A32, 239.

2. Etude topologique

Le tableau 3S1, en annexe, récapitule l'ensemble des paramètres affinés. Le tableau 3.8.2 présente les paramètres topologiques⁴² déduits de l'analyse de la topologie de la densité électronique expérimentale telle que déterminée à l'issue de l'affinement multipolaire, pour une sélection de couples d'atomes reliés par un point critique de liaison. Afin de comparaison, l'analyse topologique de la densité électronique *théorique* calculée (B97D / 6-31G**) à partir de la géométrie optimisée de la molécule isolée en phase gazeuse (B97D / 6-31G**) ⁴³ a également été conduite en collaboration avec Stéphane Labat, Karinne Miqueu, Jean-Marc Sotiropoulos de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour. Les valeurs des paramètres topologiques sont données dans ce même tableau, dans une seconde ligne, en italique.

La figure 3.8.4 représente, à titre de référence, une vue en perspective du complexe **3_{ab}**.

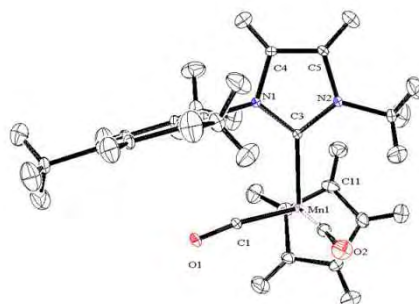


Figure 3.8.4 : Vue en perspective du complexe **3_{ab}**, les ellipsoïdes de vibrations thermiques sont dessinés au niveau de probabilité de 50 %.

La figure 3.8.5 montre le graphe moléculaire du complexe **3_{ab}** déduit de l'analyse topologique de la densité électronique expérimentale (tracé WinXPro)⁴⁴ et théorique (tracé AIMAll),⁴⁵ respectivement.

⁴² Stash, A.; Tsirelson, V. *J. Appl. Crystallogr.* **2002**, 35, 371.

⁴³ Plusieurs combinaisons de fonctionnelles et de fonctions de bases ont été évaluées par nos Collaborateurs de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour (K. Miqueu, S. Labat, J.-M. Sotiropoulos) : B3LYP / 6-31G**, B3LYP / 6-31+G**, M06-2X / 6-31G** et M06-2X B3LYP / 6-31+G**, B97D / 6-31G**. La combinaison B97D / 6-31G** est celle qui a donné les meilleurs résultats en termes d'accord expérience / théorie, notamment au niveau de la dissymétrie des interactions faibles interligands et des liaisons impliquées dans le cycle carbénique.

⁴⁴ Abramov, Y. A. *Acta Crystallogr., Sect. A* **1997**, A53, 264.

⁴⁵ AIMAll (Version 13.05.06), Todd A. Keith, TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA, 2013 (aim.tkgristmill.com)

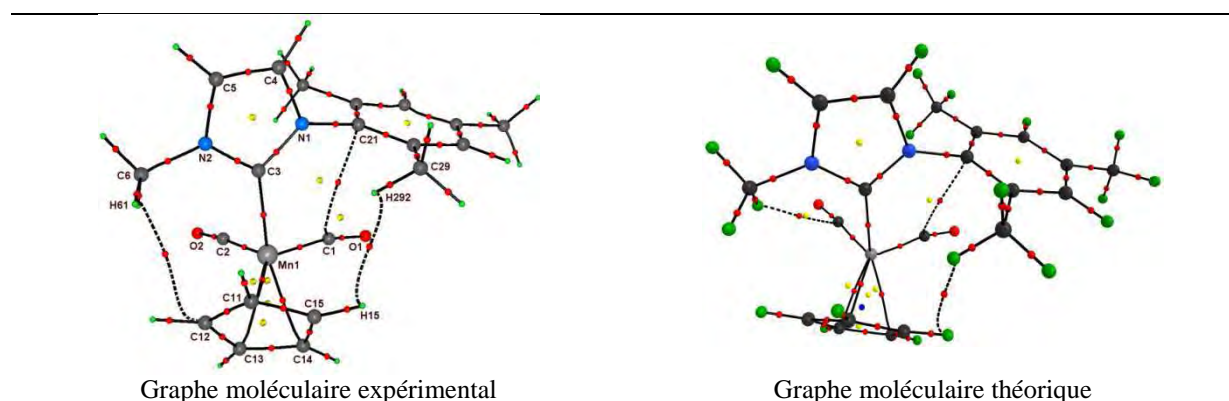


Figure 3.8.5 : Graphes moléculaires du complexe **3_{ab}**.

Six chemins de liaisons prennent naissance sur l'atome de manganèse, deux se dirigent vers les atomes de carbone des ligands carbonyles, C1 et C2, un se dirige vers l'atome de carbone carbénique C3 et trois vers trois atomes de carbone, C11, C13 et C14 du ligand Cp. La configuration de l'assemblage Cp-Mn n'est pas celle à laquelle nous pouvons légitimement nous attendre, soit 5 points critiques de liaisons (BCPs), 5 points critiques de cycles (RCPs) et 1 point critique de cage (CCP) (Figure 3.8.6).⁴⁶ En fait, cette configuration est rarement observée expérimentalement⁴⁷ du fait de la proximité intrinsèque des 5 BCPs associées aux liaisons M-C et des 5 RCPs dérivés, pour lesquels d'infimes variations des distances M-C vont conduire à des situations de « catastrophe » dans le contexte de la topologie, par confusion du RCP avec un des BCPs.⁴⁸ Il est toutefois intéressant de noter que la présence ou non d'un BCP n'est pas simplement corrélée avec la distance M-C puisque la distance Mn-C11 (2.179 Å) associée à un BCP est plus longue que les distances Mn1-C13 (2.136 Å) et Mn1-C14 (2.133 Å) qui, elles ne sont associées à aucun BCP. Quoiqu'il en soit, les paramètres topologiques à chacun des BCPs Mn-C (Tableau 3.8.2), avec les valeurs relativement faibles pour la densité électronique $\rho(\mathbf{r}_b)$, les valeurs faibles et positives pour le Laplacien $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_b)$, et des valeurs faibles et négatives pour les valeurs de densité d'énergie cinétique avec des valeurs $G(\mathbf{r}_b)/\rho(\mathbf{r}_b)$ proches de 1 sont typiques d'interactions métal ligands dans les complexes organométalliques.⁴⁹

⁴⁶ Farrugia, L. J.; Evans, C.; Lentz, D.; Roemer, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *131*, 1251.

⁴⁷ (a) Wang, Y.; Angermund, K.; Goddard, R.; Krueger, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 587; (b) Rees, B.; Coppens, P. *Acta Crystallogr., Sect. B* **1973**, *B29*, 2516.

⁴⁸ (a) Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*; International Series of Monographs in Chemistry, Vol. 2; Oxford University Press: Oxford, U.K., 1990. (b) Popelier, P. *Atoms in Molecules: An Introduction*; Prentice Hall: Harlow, U.K., 2000. (c) *The Quantum Theory of Atoms in Molecules: From Solid State to DNA and Drug Design*; Matta, C. F., Boyd, R. J., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2007.

⁴⁹ (a) Macchi, P.; Sironi, A. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *238–239*, 383; (b) Cortés-Guzmán, F.; Bader, R. F. W. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 633.

Au sein des ligands CO, Cp et NHC tous les BCPs attendus pour les liaisons C-O, C-N, C-C et C-H sont observés. Les paramètres topologiques en ces points, avec des valeurs fortes de la densité électronique $\rho(\mathbf{r}_b)$, des valeurs négatives du Laplacien $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_b)$ et de la densité d'énergie totale $H(\mathbf{r}_b)$ sont caractéristiques de liaisons covalentes (Tableau 3.8.2).⁴⁹

La carte du Laplacien de la densité électronique dans le plan incluant l'atome de manganèse et les deux ligands carbonyles (Figure 3.8.1) montre clairement une forte concentration électronique sur l'atome de carbone dirigée vers le métal. L'ellipsité des liaisons Mn-C(O) est proche de 0.0, en accord avec la symétrie de révolution attendue pour ces ligands.

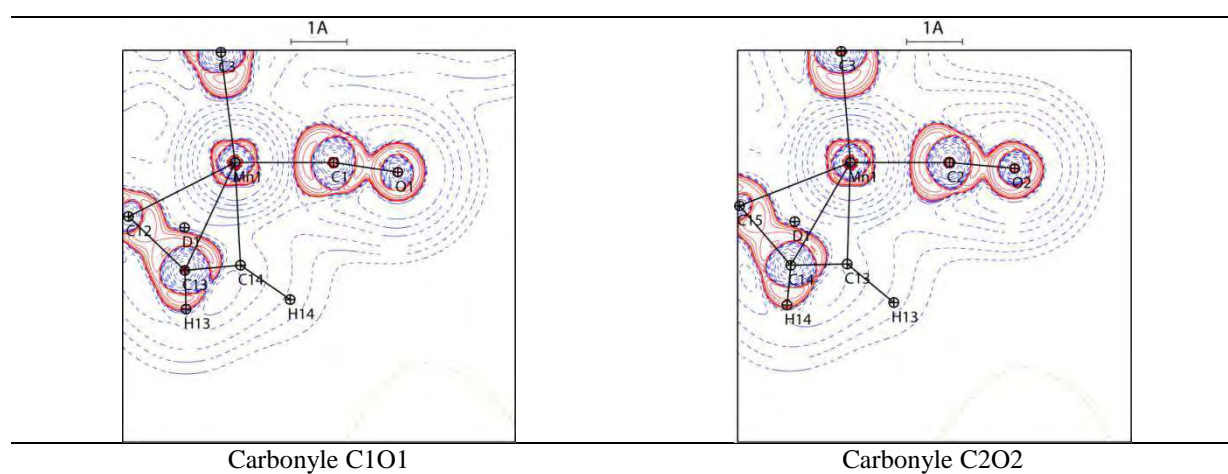


Figure 3.8.6 : Cartes du Laplacien tracées dans le plan des carbonyles.

liaison		r_b	$\rho(r_b)$	$\nabla^2\rho(r_b)$	ϵ	$G(r_b)$	$G(r_b)/\rho(r_b)$	$V(r_b)$	$H(r_b)$	n_{pauling}	n_{topo}
BCPs	Mn1-C1	DRX	1.764	1.02	14.14	0.01	1.49	1.46	-2.00	-0.51	
		DFT	1.763	1.07	13.88	0.13	1.37	1.28	-1.76	-0.39	
BCPs	Mn1-C2		1.769	1.02	14.18	0.06	1.49	1.46	-1.98	-0.49	
			1.758	1.07	14.73	0.08	1.42	1.33	-1.81	-0.39	
BCPs	Mn1-C11		2.179	0.44	6.03	41.80	0.48	1.11	-0.54	-0.06	
			2.176	0.45	5.03	1.15	0.45	0.99	-0.54	-0.09	
BCPs	Mn1-C13		2.136	0.48	6.44	4.22	0.54	1.12	-0.62	-0.08	
			2.148	0.49	5.18	0.83	0.48	0.98	-0.59	-0.11	
BCPs	Mn1-C14		2.133	0.48	6.50	3.26	0.54	1.12	-0.63	-0.09	
			2.147	0.48	5.28	0.85	0.48	0.99	-0.59	-0.11	
BCPs	C11-C12		1.416	2.04	-15.99	0.26	1.90	0.93	-4.91	-3.01	
				1.96	-16.90	0.24	0.66	0.34	-2.51	-1.85	
BCPs	C11-C15		1.421	2.04	-15.79	0.23	1.91	0.93	-4.92	-3.01	
				1.96	-16.94	0.24	0.66	0.34	-2.51	-1.85	
BCPs	C12-C13		1.427	2.01	-14.96	0.25	1.88	0.94	-4.81	-2.93	
			1.437	1.93	-16.50	0.22	0.63	0.33	-2.42	-1.79	
BCPs	C13-C14		1.415	2.03	-15.59	0.27	1.89	0.93	-4.88	-2.99	
			1.425	1.97	-17.09	0.24	0.67	0.34	-2.54	-1.87	
BCPs	C14-C15		1.431	2.02	-15.27	0.25	1.88	0.93	-4.83	-2.95	
			1.428	1.92	-16.43	0.21	0.63	0.33	2.40	3.03	
BCPs	O1-C1		1.166	3.17	-16.76	0.01	4.71	1.49	-10.57	-5.86	
			1.181	2.88	16.47	0.02	5.96	2.07	-10.76	-4.8	
BCPs	O2-C2		1.169	3.18	-16.96	0.04	4.75	1.49	-10.58	-5.83	
			1.183	2.87	15.95	0.01	5.90	2.06	-10.69	-4.79	
BCPs	Mn1-C3		2.001	0.67	7.26	0.18	0.75	1.12	-0.99	-0.24	
			1.965	0.75	8.31	0.05	0.78	1.04	-0.99	-0.13	
BCPs	N1-C3		1.372	2.12	-17.40	0.13	1.99	0.94	-5.21	-3.21	1.23
			1.382	2.04	-18.20	0.10	1.91	0.93	-5.09	-3.30	1.19
BCPs	N1-C4		1.390	2.08	-15.34	0.20	2.01	0.96	-5.08	-3.08	1.16
			1.394	2.01	-19.37	0.18	1.63	0.81	-4.61	-3.10	1.16
BCPs	N1-C21		1.432	1.82	-12.60	0.05	1.59	0.87	-4.06	-2.47	1.01
			1.438	1.82	-17.98	0.00	1.20	0.66	-3.66	-2.55	1.01
BCPs	N2-C3		1.369	2.09	-16.45	0.12	1.99	0.95	-5.13	-3.14	1.24
			1.385	2.03	-17.61	0.09	1.93	0.95	-5.09	-3.32	1.19
BCPs	N2-C5		1.386	2.04	-15.86	0.20	1.91	0.93	-4.93	-3.02	1.17
			1.393	2.01	-18.94	0.18	1.69	0.84	-4.70	-3.12	1.17
BCPs	N2-C41		1.452	1.75	-12.02	0.17	1.48	0.85	-3.80	-2.32	0.95
			1.460	1.74	-17.11	0.03	0.98	0.56	-3.16	-2.33	0.96
BCPs	C4-C5		1.351	2.30	-20.74	0.33	2.26	0.98	-5.96	-3.71	1.79
			1.363	2.23	-21.95	0.38	0.83	0.37	-3.19	-2.45	1.53

r_b distance interatomique (Å). $\rho(r_b)$ est l'ED ($e\text{Å}^{-3}$). $\nabla^2\rho(r_b)$ est le Laplacien de l'ED ($e\text{Å}^{-5}$). $G(r_b)$, $V(r_b)$ et $H(r_b)$ sont l'énergie cinétique, potentielle et totale de l'ED respectivement, elles sont estimées par l'approximation d'Abramov (HÅ^{-3}).

Tableau 3.8.2 : Propriétés topologiques aux BCPs des liaisons sélectionnés.

De la même façon, le Laplacien de la densité électronique dans le plan du cycle imidazolyle, donné sur la figure 3.8.8 met en évidence une forte concentration électronique sur C3 dirigée vers l'atome de manganèse, ce qui en quelque sorte préfigure le doublet de l'atome carbénique. Nous nous sommes étonnés d'une éllipsité marquée de la liaison Mn1-C3. En effet, l'éllipsité marquée d'une liaison métal-carbène a été reconnue – au moins théoriquement et pour les carbènes de Fischer – comme la marque du retour π du métal vers le carbène déformant la densité électronique de part et d'autre du plan carbénique.⁵⁰ Or, les

⁵⁰ (a) Jacobsen, H.; Correa, A.; Poater, A.; Costabile, C.; Cavallo, L. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 687; (b) Radius, U.; Bickelhaupt, F. M. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 678; (c) Fantasia, S.; Petersen, J. L.; Jacobsen, H.; Cavallo, L.; Nolan, S. P. *Organometallics* **2007**, 26, 5880; (d) Sanderson, M. D.; Kamplain, J. W.; Bielawski, C.

NHC sont justement connus pour leur caractère σ -donneur et quasiment pas π -accepteur. Nous proposons que la forte éllipsité de la liaison Mn1-C3 puisse en fait ici être la conséquence de l'aromatisation du cycle imidazolyle qui déforme la densité électronique de part et d'autre du cycle, comme en témoigne l'éllipsité significative de *toutes* les liaisons N-C et C-C dudit cycle entre 0.12 pour la liaison N2-C3 et 0.33 pour la liaison C4-C5, à comparer avec des éllipsités quasi nulles pour les liaisons N1-C21 et N3-C6.

Pour confirmer l'analyse faite à partir des valeurs de l'éllipsité, il est aussi possible de calculer un ordre de liaison à partir des deux paramètres de Pauling,⁵¹ la formule (3.1) avec pour $r_0 = 1.435$ et $a = 0.308$ pour les liaisons C-N et $r_0 = 1.521$ et $a = 0.293$ pour les liaisons C-C.

$$n_{\text{pauling}} = \exp[(r_0-r)/a] \quad (3.1)$$

Pour s'assurer de la validité de ces résultats, il est possible de définir l'ordre de liaison pour les C-C et C-N de ce complexe en appliquant l'expression de Howard et Lamarche (3.2) grâce aux données relatives aux BCLs des liaisons considérées.⁵²

$$n_{\text{topo}} = a + b(\lambda_1 + \lambda_2) + c\lambda_3 + d\rho_{\text{bcp}} \quad (3.2)^{52, 53}$$

Les valeurs de n_{topo} ont été calculées pour les liaisons C-C avec les paramètres suivants : ($a = -1.004$, $b = 2.839$, $c = 0.634$, $d = 17.633$) et pour les liaisons C-N, ($a = -0.284$, $b = 0.559$, $c = 0.331$, $d = 6.569$).

W. J. Am. Chem. Soc. **2006**, *128*, 16514; (e) Hu, X.; Castro-Rodriguez, I.; Olsen, K.; Meyer, K. *Organometallics* **2004**, *23*, 755.

⁵¹ Pauling, L. *The Nature of the Chemical Bond*; Cornell University Press: Ithaca, NY, 1960; p 144. Paramètres pris de la référence 52.

⁵² Howard, S. T.; Lamarche, O. *J. Phys. Org. Chem.* **2003**, *16*, 133.

⁵³ (a) Tsirelson, V. G.; Bartashevich, E. V.; Stash, A. I.; Potemkin, V. A. *Acta Crystallogr., Sect. B* **2007**, *B63*, 142; (b) Bader, R. F. W.; Slee, T. S.; Cremer, D.; Kraka, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5061.

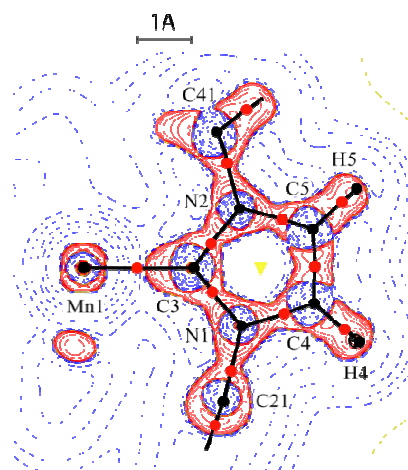


Figure 3.8.7 : Laplacien de la DE dans le plan du NHC.

Au-delà des BCPs attendus (ou espérés, pour ce qui concerne les liaisons Cp-Mn, *vide supra*) pour les liaisons métal-ligands et intraligands, le graphe moléculaire fait clairement apparaître trois points critiques de liaison interligands, avec leurs chemins de liaison associés. Le premier est situé approximativement entre C1 et C21, le second entre H15 et H292 et le troisième entre H12 et H61.

La mise en évidence d'un point critique de liaison entre C1 et C21 constitue la première évidence expérimentale d'une interaction entre le groupement aryle porté par l'azote d'un ligand NHC et un ligand carbonyle proximal.

Les paramètres topologiques à ces BCPs, avec de valeurs de $\rho(r_b)$ très faibles, des valeurs très faibles et positives du Laplacien $\nabla^2\rho(r_b)$ et de la densité d'énergie G et V, caractérisent des interactions faibles à couches fermées.⁵⁴ L'énergie d'interaction pour chacun des contacts a dès lors été estimée selon l'approximation de Espinosa, Lecomte et Molins.⁵⁵ C'est l'interaction C21...C1 qui paraît la plus forte et dominante, les autres contacts participant dans une moindre mesure à la stabilisation du complexe dans cette conformation.

Il était à ce stade intéressant de comparer les résultats de l'étude de la topologie de la densité électronique expérimentale avec celle de la densité électronique théorique. Le graphe moléculaire théorique (Figure 3.8.5) met clairement en évidence les contacts interligands, C21...C1 et H292...H15, avec des énergies d'interaction calculées selon l'approximation de d'Espinosa, Lecomte et Molins comparables aux valeurs expérimentales. Il est important de

⁵⁴ Koch, U.; Popelier, P. L. A. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 9747.

⁵⁵ (a) Espinosa, E.; Alkorta, I.; Rozas, I.; Elguero, J.; Molins, E. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *336*, 457; (b) Espinosa, E.; Molins, E.; Lecomte, C. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *285*, 170.

retenir de cette comparaison expérience/théorie que l'existence de l'interaction entre C21 et C1 mise en évidence expérimentalement, que nous retrouvons à partir d'un calcul de densité électronique réalisé par DFT à partir de la structure optimisée en phase gazeuse montre que ce contact ne résulte pas simplement de l'empilement cristallin. Concernant, les contacts impliquant le groupement méthyle attaché à N2, le graphe moléculaire théorique fait apparaître un chemin de liaison entre H62 et C2, alors qu'il y en a un entre H61 et H12 dans le graphe moléculaire expérimental. Cette disparité peut s'expliquer dans une très légère différence dans l'orientation du groupement méthyle, toujours extrêmement délicate à minimiser.

contact		r_b^a	$\rho(r_b)^b$	$\nabla^2\rho(r_b)^c$	$G(r_b)^d$	$V(r_b)^d$	E_{int}^e
C1...C21	DRX	2.899	0.08	0.86	0.05	-0.05	2.1
	DFT	3.015	0.07	0.78	0.05	-0.04	1.6
H292...H15		2.327	0.05	0.55	0.03	-0.02	1.0
		2.39	0.04	0.58	0.03	-0.02	1.1
C12(H12)...H61		2.435	0.06	0.66	0.04	-0.03	1.4
				<i>non observé</i>			
C2...H62				<i>non observé</i>			
		2.551	0.07	0.80	0.04	-0.03	1.5

^a r_b distance interatomique (Å). ^b $\rho(r_b)$ est l'ED ($e\text{Å}^{-3}$). ^c $\nabla^2\rho(r_b)$ est le Laplacien de l'ED ($e\text{Å}^{-5}$). ^d $G(r_b)$ et $V(r_b)$ sont l'énergie cinétique et potentielle de l'ED respectivement, elles sont estimées par l'approximation d'Abramov (HÅ^{-3}), ^e E_{int} est l'énergie d'interaction (kcal.mol^{-1}).

Tableau 3.8.3 : Propriétés topologiques aux BCPs des interactions.

Au-delà de l'approche AIM avec l'existence (ou non) de BCP, la théorie de la perturbation du second ordre (*second order perturbation theory*, SOPT) offerte par la DFT dans le cadre de l'analyse des orbitales naturelles de liaisons (natural bond orbital, NBO) permet de rationaliser et quantifier les interactions faibles. Il a été mis en évidence – toutefois à la limite de la signification du résultat avec une valeur de $\Delta E(2)$ de $0.6 \text{ kcal.mol}^{-1}$ – une interaction stabilisante par donation de l'orbitale $\pi_{Cipso-Cortho}$ vers une des orbitales $\pi^*_{C=O}$, selon un schéma tout à fait similaire à celui mis en évidence lors de l'étude des complexes **2_{a-f}** (Chapitre 2).

Analyse NBO	
$\pi_{C=C} \rightarrow \pi^*_{C=O}$ interaction impliquée dans le contact majeur $C_{Mes\dots}C_{CO}$	
$\Delta E(2)^a$ $\pi_{C=C} \rightarrow \pi^*_{C=O}$	NLMO ^b $\pi_{C=C}$
0.6	C21 : 47.5% C26 : 35.4% C1 : 0.1% O1 : 0%

^aEnergie stabilisante en kcal.mol⁻¹ et ^bNatural Localised Molecular Orbital associée avec l'orbitale $\pi_{C=C}$ impliquée dans l'interaction faible $\pi_{C=C} \rightarrow \pi^*_{C=O}$.

Tableau 3.8.4 : Analyse NBO des interactions dans **3_{ab}**.

IX. Extension aux complexes $Cp(CO)_2Fe^+(malo-NHC)$ et $Cp(CO)_2Fe^+(imid-NHC)$

Nous venons de décrire une série de complexe du type $Cp(CO)_2Mn(NHC)$ dans lesquels l'hétérocycle est à cinq chaînons. L'étude de densité de charge pour l'un d'entre eux nous a permis de mettre expérimentalement en évidence une possibilité d'interaction entre un groupement aryle porté par le NHC et un ligand carbonyle proximal. Nous avons profité du développement par V. César au sein de l'équipe d'une stratégie de synthèse de ligands NHCs à six chaînons - appelés les *malo-NHC* et les *imid-NHC* (Figure 3.9.1) - pour nous intéresser aux complexes dérivés du fer(II). Il était attendu que l'encombrement stérique induite par ce type de ligands^{3e-g, 3j} puisse favoriser l'établissement de contacts interligands plus forts et que nous pourrions éventuellement mettre en évidence expérimentalement.

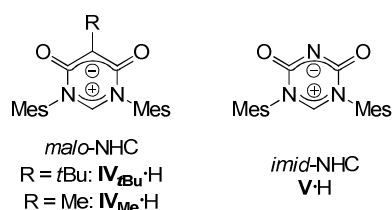


Figure 3.9.1 : Ligands de type *malo-NHC* et *imid-NHC*.

1. Synthèse de complexes $Cp(CO)_2Fe-NHC$ **4_{tBu}**, **4_{Me}** et **5**

La synthèse des complexes zwitterioniques $Cp(CO)_2FeNHC$ **4_{tBu}**, **4_{Me}** et **5** a été réalisée dans l'équipe par Vincent César.^{3h} Il s'agit de générer le carbène à partir des précurseurs **IV_{tBu}·H**, **IV_{Me}·H** et **V·H** à 0°C par addition de KHMDS suivie de l'addition de $Cp(CO)_2Fe(I)$ à 25°C pour la nuit.

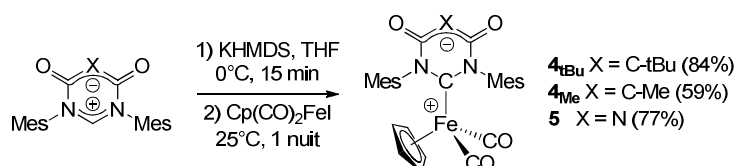


Schéma 3.9.1 : Synthèse des complexes Cp(CO)₂Fe⁺(NHC) 4_{tBu}, 4_{Me} et 5.

Un complexe cationique dérivé de 6^{Me} a été synthétisé par alkylation de l'atome d'azote du squelette arrière du NHC avec du méthyltriflate. Il est intéressant de remarquer que cette fonctionnalisation du squelette arrière va entraîner des modifications des propriétés de donation du ligand NHC – ce qui a été par ailleurs mis en évidence^{3j} – sans pour autant modifier son encombrement stérique.

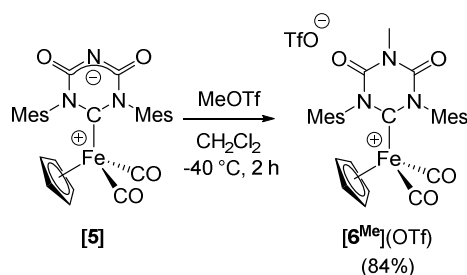


Schéma 3.9.2 : Synthèse du complexe 6^{Me}.

2. Etude structurale des complexes Cp(CO)₂Fe⁺NHC 4_{tBu}, 4_{Me}, 5 et 6^{Me}

Les complexes 4_{tBu}, 4_{Me}, 5 et 6^{Me} ont été obtenus sous la forme de monocristaux et leur structure a été déterminée par diffraction des rayons X, ce qui a été notre contribution principale au domaine. Les données cristallographiques, les conditions de mesure et les résultats des affinements sphériques sont rassemblés dans le tableau 3.9.1.

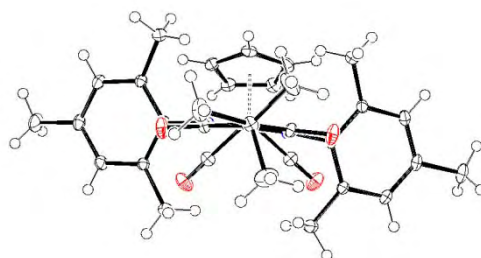
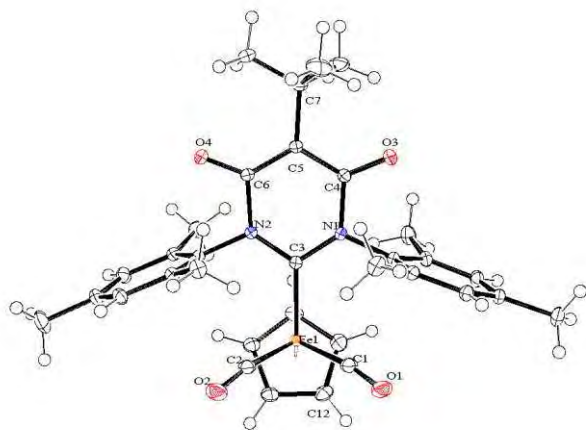
Le complexe 4_{tBu} cristallise dans le groupe d'espace orthorhombique P2₁2₁2₁ avec une molécule de CH₂Cl₂ par unité de complexe. Bien que très similaire, le complexe 4_{Me} cristallise dans le système monoclinique dans le groupe d'espace P -1.

Complexes	4_{Bu}	4_{Me}	5	6^{Me}
Formule brute	C ₃₃ H ₃₆ FeN ₂ O ₄ , CH ₂ Cl ₂	C ₃₀ H ₃₀ FeN ₂ O ₄	C ₂₈ H ₂₇ FeN ₃ O ₄	C ₂₉ H ₃₀ FeN ₃ O ₄ , CF ₃ O ₃ S
<i>M_r</i>	665.41	538.39	525.38	689.48
<i>T</i> / K	180(2)	100(2)	173(2)	173(2)
λ / Å	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Système cristallin	orthorhombique	triclinique	monoclinique	monoclinique
Groupe d'espace (no.)	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (#19)	P -1 (#2)	P2 ₁ /n (#14)	P2 ₁ /n (#14)
<i>a</i> / Å	13.079(3)	9.6895(8)	9.5746(3)	12.5292(5)
<i>b</i> / Å	15.663(3)	9.9041(8)	15.8303(5)	15.1526(6)
<i>c</i> / Å	15.731(3)	14.4926(12)	16.3931(6)	16.9812(6)
α°	90	109.600(3)	90	90
β°	90	101.561(5)	93.601(1)	109.835(2)
γ°	90	96.302(10)	90	90
<i>V</i> / Å ³	3222.8 (11)	1259.82(18)	2479.78(10)	3032.6(2)
<i>Z</i>	4	2	4	4
<i>D_c</i> / g.cm ⁻³	1.371	1.419	1.407	1.510
μ / mm ⁻¹	0.674	0.634	0.648	0.637
F(000)	1392	564	1096	1424
Nombre de réflexions mesurées	1013470	312535	97705	182350
Nombre de réflexions indépendantes	9802	5144	5064	6203
Affinement SHELX (S < 0.8 Å⁻¹)				
2 θ_{\max} / °	61.0	52.8	66.84	52.74
Complétude à θ_{\max} (%)	99	99	99	0.99
Plage des indices, <i>hkl</i>	-18< <i>h</i> <18 -22< <i>k</i> <22 -22< <i>l</i> <22	-12< <i>h</i> <11 -12< <i>k</i> <11 -18< <i>l</i> <18	-11< <i>h</i> <11 -19< <i>k</i> <19 -20< <i>l</i> <20	-15< <i>h</i> <15 -18< <i>k</i> <18 -21< <i>l</i> <21
Réflexions indépendantes utilisées	9802	5144	5064	6203
Paramètres	397	341	331	413
<i>GOF</i>	1.08	1.067	1.037	1.034
<i>R</i> [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)] (calculé sur <i>F</i> ²)	0.0222	0.0255	0.0278	0.0277
<i>R_w</i> [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)] (calculé sur <i>F</i> ²)	0.0588	0.0767	0.0741	0.0721
<i>R</i> (toutes données) (calculé sur <i>F</i> ²)	0.0230	0.0257	0.0321	0.0340
<i>R_w</i> (toutes données) (calculé sur <i>F</i> ²)	0.0594	0.0770	0.0780	0.0765
$\Delta\rho_{\max/\min}$ / e.Å ⁻³	0.44/-0.31	0.35/-0.39	0.35/-0.33	0.35/-0.31

Tableau 3.9.1 : Détails des conditions de mesure de **4_{Bu}**, **4_{Me}**, **5** et **6^{Me}**.

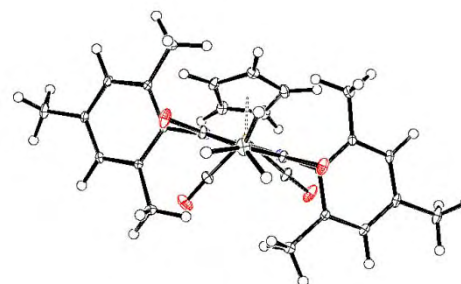
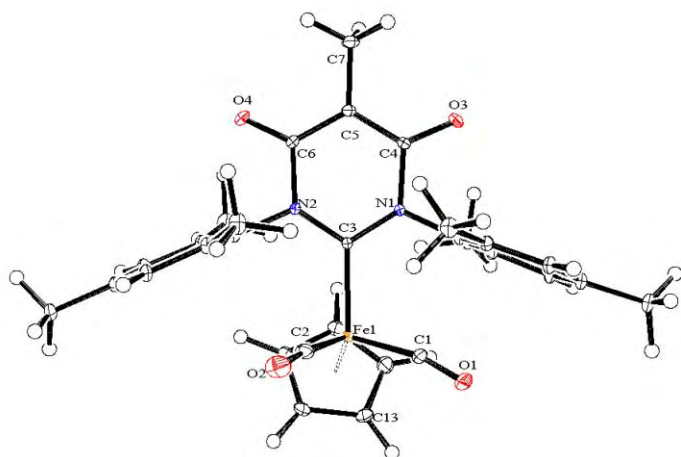
La figure 3.9.2 contient dans la première colonne une vue en perspective des complexes et dans la seconde colonne une vue en projection de Fischer selon l'axe Fe-C(NHC) de ces mêmes complexes.

4_{tBu}



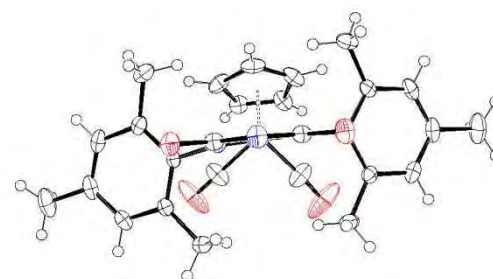
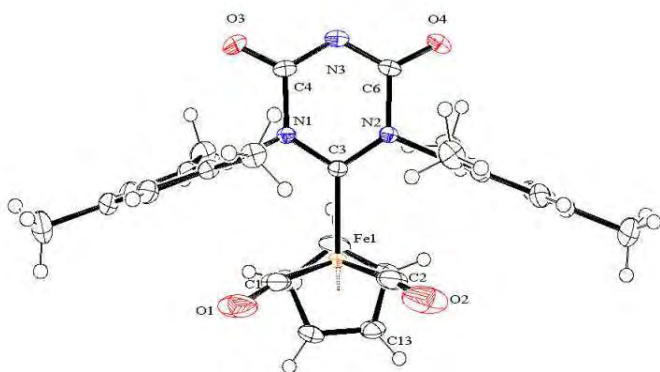
$\text{cnt-Mn1-C3-N1} = -91.9(1)^\circ$ et $\text{cnt-Mn1-C3-N2} = 82.0(1)^\circ$

4_{Me}



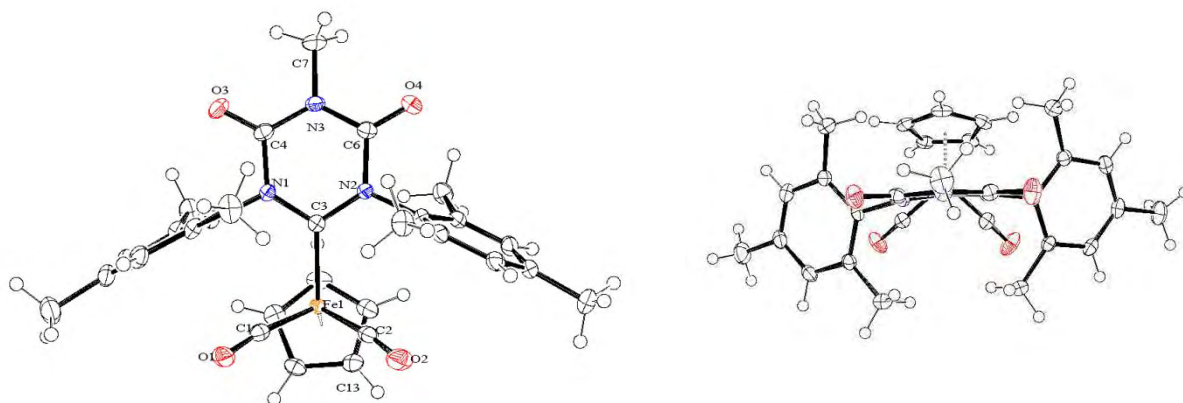
$\text{cnt-Mn1-C3-N1} = -102.94(3)^\circ$ et $\text{cnt-Mn1-C3-N2} = 72.90(3)^\circ$

5



$\text{cnt-Mn1-C3-N1} = -92.3(2)^\circ$ et $\text{cnt-Mn1-C3-N2} = 81.4(2)^\circ$

6^{Me}



cnt-Mn1-C3-N1 = -89.4(2)° et cnt-Mn1-C3-N2 = 81.3(2)°

Figure 3.9.2 : Vues en perspective des complexes **4_{tBu}**, **4_{Me}**, **5** et **6^{Me}**, les ellipsoïdes de vibrations thermiques sont dessinés au niveau de probabilité de 50 %.

Les complexes **4_{tBu}**, **4_{Me}**, **5** et **6^{Me}** présentent donc une structure pseudo-octaédrique en tabouret de piano, tout comme les complexes de Mn que nous avons décrits dans le paragraphe précédent.

Une sélection de distances et d'angles de liaison pour chacun des complexes est donnée dans le tableau 3.9.2. A l'occasion, nous avons calculé pour les liaisons intracycliques, un ordre de liaison selon Pauling⁵¹ (eq. 4.1) en utilisant comme paramètres r_0 ceux proposés par Howard *et al.*⁵² Cette valeur, n_{Pauling} , est également rapportée dans le tableau 3.9.2.

Entrée	distance (Å) et angle (°)	4_{tBu}	n_{Pauling}	4_{Me}	n_{Pauling}	5	n_{Pauling}	6^{Me}	n_{Pauling}
1	Fe-C3	2.041(1)		2.0439(2)		2.031(2)		2.003(2)	
2	C3-N1	1.351(2)	1.3	1.3553(3)	1.3	1.353(2)	1.3	1.362(2)	1.2
3	C3-N2	1.353(2)	1.3	1.3623(3)	1.3	1.356(2)	1.3	1.370(2)	1.3
4	N1-C4	1.462(2)	0.9	1.4550(3)	0.9	1.464(2)	0.9	1.423(2)	1.0
5	N2-C6	1.473(2)	0.9	1.4625(3)	0.9	1.464(2)	0.9	1.423(2)	1.0
6	C4-O3	1.237(2)		1.2409(4)		1.221(2)		1.198(2)	
7	C6-O4	1.237(2)		1.2358(4)		1.219(2)		1.205(2)	
8	C4-C5	1.403(2)	1.5	1.3961(3)	1.5	1.330(2)	1.9	1.374(2)	1.7
9	C6-C5	1.405(2)	1.5	1.4010(3)	1.5	1.333(2)	1.9	1.365(2)	1.7
10	Fe-C1	1.786(2)		1.7934(4)		1.782(2)		1.788(2)	
11	Fe-C2	1.779(2)		1.7816(5)		1.769(2)		1.786(2)	
12	C1-O1	1.136(2)		1.1445(9)		1.136(3)		1.139(2)	
13	C2-O2	1.142(2)		1.1429(12)		1.134(3)		1.136(2)	
14	Fe-C1-O1	169.9(1)		165.48(4)		168.7(2)		171.3(2)	
15	Fe-C2-O2	170.1(1)		174.04(5)		171.8(2)		172.0(2)	

Tableau 3.9.2 : Distances et angles caractéristiques des complexes **4_{tBu}**, **4_{Me}**, **5** et **6^{Me}**.

Les données structurales des complexes **4_{tBu}** et **4_{Me}** apportent de nombreuses informations sur les caractéristiques de l'hétérocycle des *malo*NHC. Les distances interatomiques du

fragment NCN, C3-N1 et C3-N2 (en vert sur la figure 3.9.3) qui définit la fonction carbène sont équivalentes à l'erreur expérimentale près dans les deux complexes et sont de l'ordre de 1.352 Å à 1.359 Å. Ces distances sont plus courtes que des liaisons $C_{sp^2}-N_{sp^2}$ simples (1.45-1.47 Å) et plus longues que des doubles liaisons ;³¹ elles sont en fait caractéristiques de liaisons $C_{sp^2}-N_{sp^2}$ planaires (1.355 Å). La valeur de n_{Pauling} pour ces liaisons est intermédiaire entre une simple et une double liaison. Ces caractéristiques vont dans le sens d'une délocalisation des doublets des azotes vers l'orbitale p vacante du carbène. Ce fragment possède donc les caractéristiques d'un système à quatre électrons π délocalisés sur trois atomes.

Pour le squelette arrière, les distances C4-O3 et C6-O4 sont identiques dans le complexe **4_{tBu}** (1.237(2) Å) et sont très similaires entre elles dans le complexe **4_{Me}** [C4-O3 = 1.2409(4) Å et C6-O4 = 1.2358(4) Å]. Nous constatons la même chose pour les liaisons C4-C5 et C5-C6 qui sont de l'ordre de 1.40 Å, cette valeur est caractéristique de liaisons intermédiaires entre des simples et des doubles. Ce squelette arrière de type malonate présente un système de délocalisation électronique de six électrons π (en bleu sur la figure 3.9.3).

Les distances des liaisons N1-C4 et N2-C6 (en rouge sur la figure 3.9.3) sont quant à elles plus longues (1.45-1.47 Å) et correspondent à des liaisons $C_{sp^2}-N_{sp^2}$ simples, ce qui est confirmé par les valeurs de n_{Pauling} , (n_{Pauling} N1-C4 = n_{Pauling} N2-C6 = 0.9). Il n'y a aucun signe géométrique de délocalisation entre le système π du squelette arrière et celui du fragment carbène.

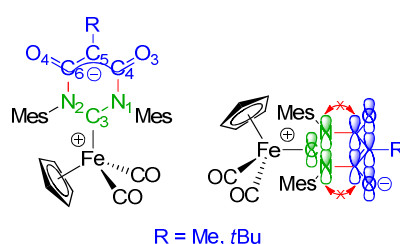


Figure 3.9.3 : Représentation des deux fragments, NCN et malonate reliés par des liaisons simples N-C.

Les paramètres géométriques montrent que l'hétérocycle de ces carbènes *malo*-NHC ne présente pas un système aromatique global mais deux systèmes π séparés et sans aucun échange électronique significatif entre les deux.

Nous allons maintenant nous intéresser aux variations géométriques induites par la fonctionnalisation de squelette arrière au travers des complexes **5** et **6^{Me}**.

Comme dans les carbènes précédents, nous retrouvons dans l'*imid-NHC* **5** la délocalisation à quatre électrons π du fragment carbène N1-C3-N2 ($\langle\text{N-C}\rangle = 1.36 \text{ \AA}$ et $n_{\text{Pauling}} = 1.3$). De même pour les liaisons N-C qui relient le fragment NCN au squelette arrière, nous retrouvons des liaisons N-C simples (N1-C4 = 1.464(2) \AA , N2-C6 = 1.464(2) \AA et $n_{\text{Pauling}} = 0.9$) (Figure 3.9.4).

Les liaisons N3-C et C-O du squelette arrière ont des valeurs intermédiaires entre des liaisons simples et doubles, (C3-O4 = 1.221(2) \AA , C6-O4 = 1.219(2) \AA , C4-N3 = 1.330(2) \AA , C6-N3 = 1.333(2) \AA et $n_{\text{Pauling}} \text{ N3-C} = 1.9$), ce qui montre que la charge négative localisé formellement sur l'azote N3 est fortement stabilisé par le système à six électrons π délocalisé sur cinq atomes, (Figure 3.9.4).

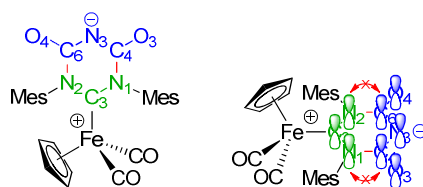


Figure 3.9.4 : Représentation des deux fragments, NCN et imidate reliés par des liaisons simples N-C.

Dans le complexe **6^{Me}**, le fragment NCN est très faiblement modifié mais montre une tendance à élongation des liaisons N-C, (N1-C4 = 1.362(2) \AA , N2-C6 = 1.370(2) \AA et $n_{\text{Pauling}} = 1.2$).

Les liaisons N-C qui relient le fragment NCN au squelette arrière sont significativement plus courtes, (N1-C4 = 1.423(2) \AA et N2-C6 = 1.423(2) \AA) mais ces liaisons gardent un caractère de liaisons simples ($n_{\text{Pauling}} = 1.0$).

La délocalisation et les distances azotes carbonés sont significativement allongées, (N3-C4 = 1.374(2) \AA et N3-C6 = 1.365(2) \AA) mais l'ordre de liaison calculé reste proche d'une double liaison, signe que la délocalisation des six électrons π est légèrement diminuée mais pas supprimée, ($n_{\text{Pauling}} \text{ N3-C} = 1.7$).

Ainsi, la méthylation de l'azote N3 change les propriétés de l'hétérocycle en induisant une légère interaction entre les deux systèmes π , (Figure 3.9.5).

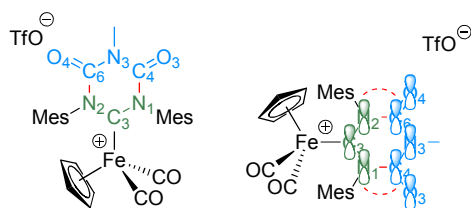


Figure 3.9.5 : Représentation des deux fragments, NCN et amide ainsi que la légère interaction entre les deux systèmes π .

La méthylation de l'azote N3 dans **5** a pour conséquence d'induire une légère aromatisation de l'hétérocycle et donc de diminuer ses propriétés électroniques donneuse du carbène. Ceci se traduit par ailleurs par une distance métal-carbone plus courte dans le complexe **6^{Me}** que dans le complexe **5**, (Fe-C3 = 2.003(2) Å et Fe-C3 = 2.031(2) Å, respectivement).

3. Conformation des complexes

La vue en projection de Fischer selon l'axe Fe-C montre que les complexes **4_{tBu}**, **5** et **6^{Me}** adopte une conformation horizontale quasi parfaite avec des angles dièdres cnt-Fe-C_{carbène}-N proches en valeur absolue de 90° (Tableau 3.9.3).

Avec des angles dièdres cnt-Fe-C3-N1 = -102.94(3)° et cnt-Fe-C3-N2 = 72.90(3)° la conformation du complexe **4_{Me}** n'est en rien caractéristique : ni horizontale, ni verticale, ni éclipsée. Nous ne pouvons donc pas dégager de constante au sein de cette famille de complexe, contrairement à ce que nous avons jusqu'à présent observé en série Mn, et pour les aryloxy-carbènes, et pour les NHCs.

Entrée	distance (Å) et angle (°)	4_{tBu}	4_{Me}	5	6^{Me}
1	C1...C21	2.884(2)	2.7197(4)	2.867(2)	2.856(2)
2	C2...C36	2.969(2)	3.0518(5)	3.001(2)	2.930(2)
3	Fe-C1-O1	169.9(1)	165.48(4)	168.7(2)	171.3(2)
4	Fe-C2-O2	170.1(1)	174.04(5)	171.8(2)	172.0(2)
5	Cnt-Fe-C3-N1	-91.9(1)	-102.94(3)	-92.3(2)	-89.4(2)
6	Cnt-Fe-C3-N2	81.9(1)	72.90(3)	81.4(2)	81.3(2)

Tableau 3.9.3 : Distances et angles caractéristiques dans les complexes **4_{tBu}**, **4_{Me}**, **5** et **6^{Me}**.

Néanmoins, nous retrouvons des distances entre les carbones C_{ipso} ou C_{ortho} des groupements mésityle et l'atome de carbone des ligands carbonyles proximaux particulièrement courtes (C1...C21 = 2.72 à 2.88 Å et C2...C36 = 2.93 à 3.05 Å, Tableau 3.9.3 entrée 1 et 2), plus courtes que la plus courte observée en série manganèse (C1...C21 = 2.820[3] Å pour le complexe **3_c**) – c'est bien ce à quoi nous nous attendions avec ce type de

NHCs à 6 chaînons. Les ligands carbonyles sont également particulièrement courbés par rapport au métal avec des angles de 165.5° à 171.3° pour le ligand C1O1 et de 170.1° à 174.0° pour le ligand C2O2 (Tableau 3.9.3, entré 3 et 4).

Ces deux derniers points laissaient présager que nous devions pouvoir mettre en évidence des contacts interligands plus importants dans cette série de complexes. En fait, seul le complexe **4_{Me}** a donné des monocristaux convenable pour une étude expérimentale de densité de charge et c'est ce que nous allons présenter maintenant.

4. Etude de densité de charge du complexe 4_{Me}

- Condition de mesure et méthode d'affinement multipolaire

Le monocristal choisi pour l'étude de diffraction des rayons X à haute résolution est un parallélépipède de dimensions approximatives 0.35 x 0.46 x 0.46 mm³. Les mesures ont été conduites sur le diffractomètre Bruker D8 / APEX II, à la radiation du molybdène. L'échantillon a été fixé sur une pointe « Mitigen » d'une tête goniométrique à l'aide d'huile Fomblin YR 1800. L'ensemble a été transféré sur le goniomètre du diffractomètre et l'échantillon a été graduellement refroidi sur une période d'environ 2 heures à 100K, température à laquelle la collecte des données a été effectuée.

La collecte des données a été conduite jusqu'à une résolution $S = 1.13 \text{ \AA}^{-1}$, avec une stratégie maximisant la redondance. Les images ont été traitées avec le logiciel Apex2⁵⁶ de Bruker. Des corrections d'absorption semi-empiriques ont été conduites en utilisant l'algorithme SADABS implémenté dans Apex2. Les 319631 réflexions ainsi extraites ($R_{\text{int}} = 0.0257$, $\langle \text{redondance} \rangle = 9.5$) ont été moyennées dans le groupe de Laue $-I$ à l'aide du programme Sortav³⁷ pour au final 33477 réflexions uniques jusqu'à une résolution $S < 1.19 \text{ \AA}^{-1}$ avec une complétude de 94%. Une complétude quasi complète est atteinte jusqu'à une résolution de $S < 1.10 \text{ \AA}^{-1}$; seules les réflexions [1 2 1] et [0 0 1] n'ayant pas été mesurées.

Comme précédemment, l'affinement multipolaire a été effectué à l'aide du logiciel MoPro,³⁸ sur la base des résultats de l'affinement standard préalablement réalisé avec le logiciel SHELX,³⁹ en utilisant uniquement les données pour lesquelles $I > 3\sigma(I)$, tronquées arbitrairement à 1.1 \AA^{-1} . La méthodologie est restée très exactement la même que pour l'étude du complexe **3_{ab}** avec les spécificités suivantes. Quatorze couples de κ / κ' ont été utilisés

⁵⁶ Bruker (2011). APEX2 (Version 2011.2-0). Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.

pour, respectivement, Fe1, O1/O2, O3/O4, N1/N2, C1/C2, C3, C4/C6, C5, C7/C27/C28/C29, C11-C15, C21-C26, les $H-Csp^3$, les $H-Csp^2(Cp)$ et les $H-Csp^2(Mes)$. Pour les atomes d'hydrogène, les κ ' ont été fixés arbitrairement à 1.2 et n'ont pas été affinés. Comme pour **3_{ab}**, au terme de l'affinement, seul a persisté l'imposition d'une symétrie de révolution pour les $P_{lm\pm}$ des groupements méthyles du mésityle et une symétrie planaire pour les $P_{lm\pm}$ de chacun des atomes de carbone du ligand Cp (plan défini par $C_x / cnt. / Fe$ ($11 < x < 15$)). Pour l'atome de fer, les multipoles ont été affinés en affirmant une configuration en $3d^6$ pour les électrons de valence, les électrons 4s étant arbitrairement assignés au cœur. En toute fin d'affinement, tous les paramètres (965 avec les exceptions précitées) ont été affinés en même temps jusqu'à une résolution $S < 1.1 \text{ \AA}^{-1}$, avec les réflexions telles que $I > 3\sigma(I)$, vers les facteurs de convergence présentés dans le tableau 3.9.4 ci-dessous.

$2\theta_{max} / ^\circ$	102.88
Complétude à θ_{max} (%)	0.99
Plage des indices, hkl	-23 < h < 23
	-23 < k < 23
	-34 < l < 34
Réflexions indépendantes	27032
Nombre de réflexions utilisés ($I > 3\sigma(I)$)	23392
Paramètres	965
<i>GOF</i>	1.052
$R [I > 3\sigma(I)]$ (calculé sur F^2)	0.0132
$R_w [I > 3\sigma(I)]$ (calculé sur F^2)	0.0169
$\Delta\rho_{max/min} / e.\text{\AA}^{-3}$	0.23/-0.25

Tableau 3.9.4 : Résultats de Mopro.

Le test de Hirshfield⁴¹ donne de bons résultats pour les liaisons Mn-C3, C-C, C-O et C-N, les différences d'amplitude de vibration (ΔZ) le long de ces liaisons étant toutes inférieures à $1.0 \times 10^{-3} \text{ \AA}^2$. Il est un peu moins bon pour les liaisons Fe-C(O), Fe-C(Cp) pour lesquels les ΔZ varient entre 1.5 à $3.2 \times 10^{-3} \text{ \AA}^2$.

En fin d'affinement multipolaire l'analyse de la densité électronique résiduelle fait apparaître des extrema faibles, $+0.23 e.\text{\AA}^{-3}$ et $-0.25 e.\text{\AA}^{-3}$, respectivement. Une série de carte de densité électronique résiduelle dans plusieurs plans pertinents (Fourier tronquée à $S < 0.8 \text{ \AA}^{-1}$) est présentée dans la figure 3.9.6. Ces cartes ne mettent rien de particulier en évidence, ce qui concourt à la validation de l'affinement multipolaire.

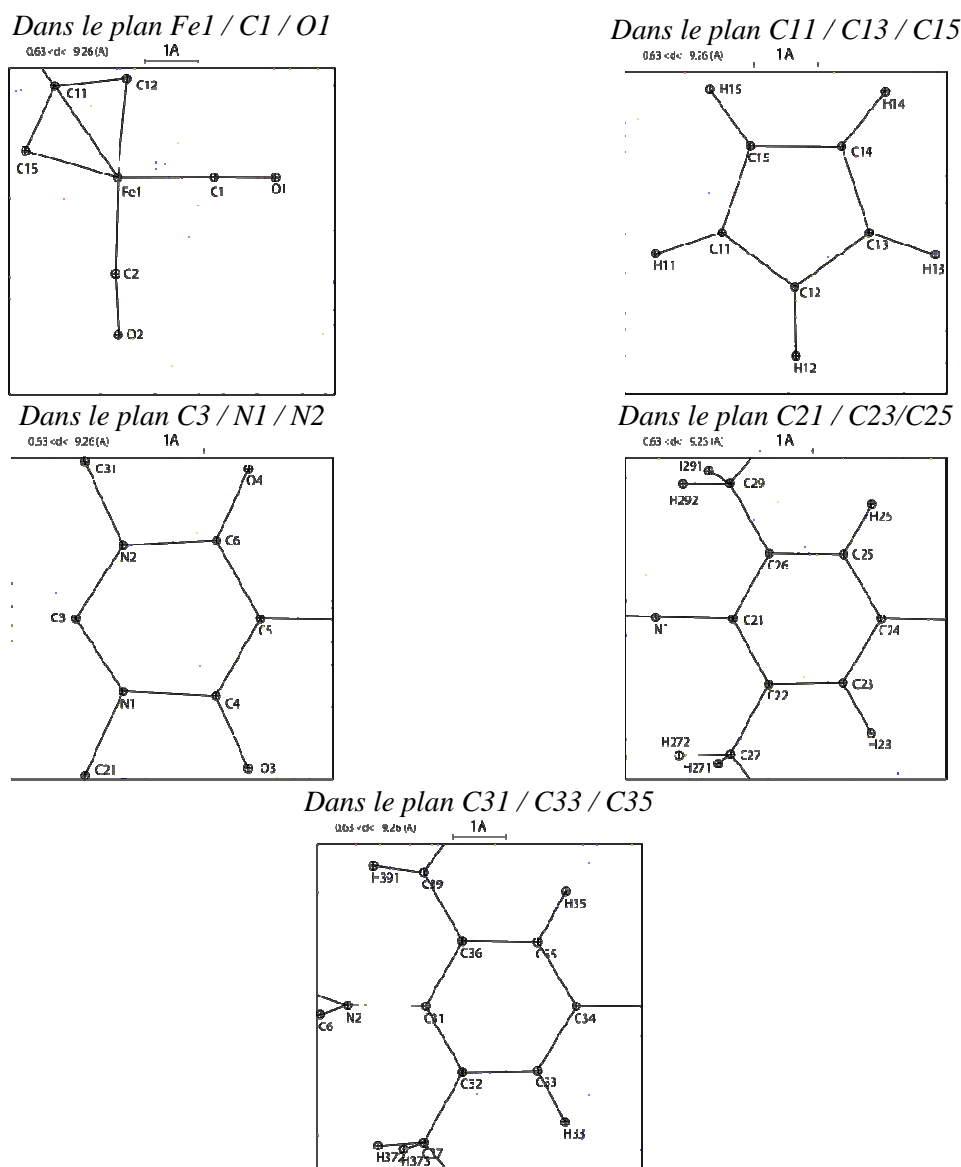


Figure 3.9.6 : Cartes de densités électroniques résiduelles ($S < 0.8 \text{ \AA}^{-1}$, isocontours à $0.5 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$).

Le tableau 3S3, en annexe, récapitule l'ensemble des paramètres affinés.

Le tableau 3.9.6 présente les paramètres topologiques déduits de l'analyse de la topologie de la densité électronique expérimentale⁴² telle que déterminée à l'issue de l'affinement multipolaire, pour une sélection de couples d'atomes reliés par un point critique de liaison (pour l'ensemble des résultats voir tableau 3S4, en annexe).

Afin de comparaison, l'analyse topologique de la densité électronique théorique a été effectuée en collaboration avec S. Labat, K. Miqueu, J.-M. Sotiropoulos de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour. De ce point de vue, de très nombreuses combinaisons de fonctionnelles et de fonctions de base ont été considérées lors de l'étape d'optimisation de géométrie en phase gazeuse : B3LYP/6-31+G** SDD(Fe), B3LYP/6-31G**, B3LYP/6-

31+G*, B97D/6-31+G**, WB97XD/6-31+G**, M06/6-31+G**, M06L/6-31+G** et M06X/6-31G**. C'est finalement cette dernière qui a été retenue car elle s'est révélée la plus à même de reproduire la dissymétrie de la molécule au niveau des angles dièdres cnt-Fe-C3-N1 et cnt-Fe-C3-N2, et donc en particulier des distances C21...C1 (2.7197(4) Å (exp.) vs. 2.811 Å (th.)) et C36...C2 (3.0518(5) Å (exp.) vs. 2.908 Å (th.)) qui reste néanmoins moins marquée. La densité électronique théorique a été calculée avec la même combinaison de fonctionnelles et de fonctions de base. L'analyse de la topologie de la densité électronique théorique a été effectuée comme à l'accoutumée à l'aide du logiciel AIMAll donnant aux BCPs les paramètres exprimés en italique dans le tableau 3.9.6.

Le graphe moléculaire expérimental du complexe **4_{Me}** est donné dans la figure 3.9.7(a). Un total de six BCPs est mis en évidence autour du fer : deux sont associés aux liaisons Fe-CO, un à la liaison Fe-carbène et trois - sur les cinq attendus - à l'assemblage Fe-Cp. Comme pour **3_{ab}**, les paramètres topologiques en ces points sont typiques de liaisons métal-ligand et correspondent bien à ceux que nous trouvons expérimentalement dans d'autres complexes organométalliques du fer à bas degré d'oxydation.⁵⁰

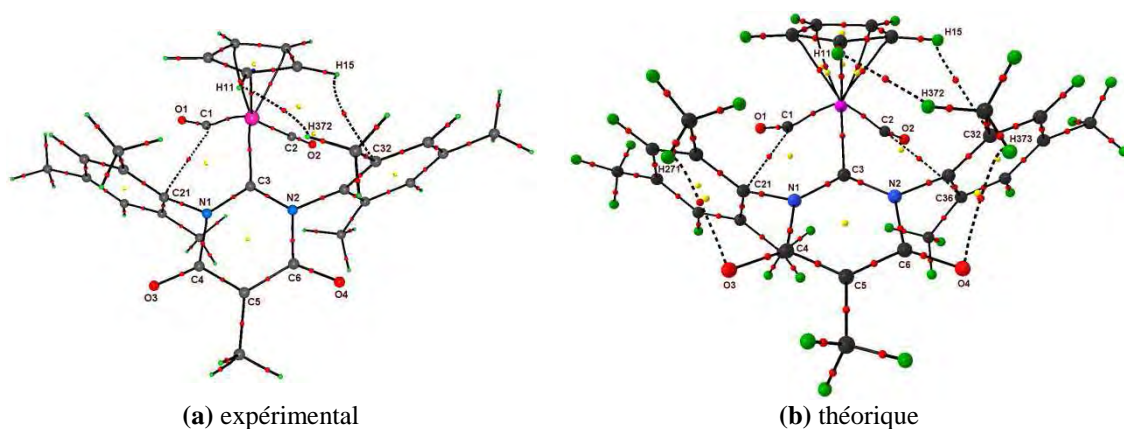


Figure 3.9.7 : Graphes moléculaires.

Tous les BCPs associés aux liaisons intraligands, que ce soit pour le ligand Cp, le ligand *malo*-NHC ou les ligands carbonyles, sont observés. Les paramètres topologiques en ces points sont caractéristiques de liaisons covalentes, ce qui est qualitativement mis en évidence au vu des tracés du Laplacien de la densité électronique dans les plans C11 / C12 / C13, C1 / Fe1 / C2 et N1 / C3 / N2 par exemple (Figure 3.9.8).

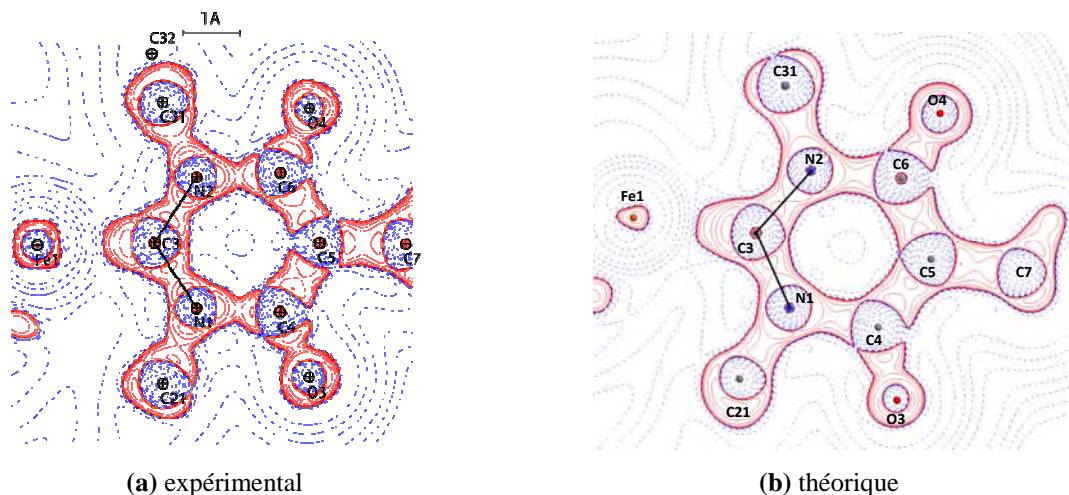


Figure 3.9.8 : Tracés du Laplacien dans le plan du *malo*-NHC.

Au passage, nous avons calculé pour les liaisons intracycliques du *malo*-NHC l'indice de liaison n_{topo} , maintenant basé sur la valeur de la densité électronique et des courbures au BCP, selon la relation (3.2) proposé par Howard et Lamarche.⁵² Cette approche conduit aux mêmes conclusions quant aux valeurs relatives des indices des liaisons intracycliques par rapport à l'utilisation de l'équation de Pauling (3.1), bien que les différences soient moins marquées.

	liaison		r_b	$\rho(r_b)$	$\nabla^2\rho(r_b)$	ϵ	$G(r_b)$	$V(r_b)$	$H(r_b)$	$\delta(\Omega_A/\Omega_B)$	n_{topo}
BCPs	Fe1-C3	DRX	2.044	0.62	8.03	0.11	0.74	-0.91	-0.17		
		DFT	2.075	0.60	6.72	0.12	0.64	-0.81	-0.17	0.61	
BCPs	O3-C4		1.241	2.76	-31.45	0.12	2.89	-7.99	-5.09		
			1,227	2,66	2,33	0,09	4,65	-9,14	-4,49	1.18	
BCPs	O4-C6		1.236	2.90	-36.11	0.11	3.06	-8.64	-5.58		
			1,227	2,66	2,04	0,08	4,63	-9,12	-4,49	1.17	
BCPs	N1-C3		1.355	2.18	-23.80	0.13	1.83	-5.34	-3.51		1.2
			1.349	2.16	-17.34	0.02	2.30	-5.81	-3.51	1.09	
BCPs	N1-C4		1.455	1.80	-11.31	0.19	1.61	-4.02	-2.41		1.1
			1.476	1.67	-15.24	0.05	0.92	-2.90	-1.99	0.79	
BCPs	N1-C21		1.446	1.87	-13.19	0.04	1.67	-4.26	-2.59		
			1.439	1.82	-18.64	0.03	1.13	-3.56	-2.44	0.89	
BCPs	N2-C3		1.362	2.27	-23.58	0.17	2.04	-5.74	-3.70		1.3
			1.347	2.16	-17.29	0.01	2.31	-5.84	-3.53	1.10	
BCPs	N2-C6		1.462	1.75	-10.70	0.18	1.54	-3.82	-2.28		1.0
			1.480	1.66	-15.00	0.05	0.90	-2.84	-1.95	0.79	
BCPs	N2-C31		1.448	1.79	-12.29	0.07	1.55	-3.97	-2.42		
			1.441	1.81	-18.41	0.03	1.12	-3.55	-2.42	0.08	
BCPs	C4-C5		1.396	2.17	-19.65	0.30	2.02	-5.41	-5.01		1.6
			1.401	2.07	-20.12	0.27	0.70	-2.80	-2.11	1.20	
BCPs	C5-C6		1.401	2.14	-17.99	0.35	2.01	-5.28	-3.27		1.5
			1.401	2.06	-19.93	0.28	0.70	-2.79	-2.10	1.21	
BCPs	C5-C7		1.498	1.78	-13.47	0.10	1.46	-3.87	-2.41		
			1.500	1.69	-13.77	0.05	0.42	-1.80	-1.39	1.01	

r_b distance interatomique (Å). $\rho(r_b)$ est l'ED ($\text{e}\text{\AA}^{-3}$). $\nabla^2\rho(r_b)$ est le Laplacien de l'ED ($\text{e}\text{\AA}^{-5}$). $G(r_b)$, $V(r_b)$ et $H(r_b)$ sont l'énergie cinétique, potentielle et totale de l'ED respectivement, elles sont estimées par l'approximation d'Abramov ($\text{H}\text{\AA}^{-3}$).

Tableau 3.9.5 : Propriétés topologiques expérimentales et théoriques des BCPs du carbone.

Au-delà des BCPs Fe-ligands et intraligands, le graphe moléculaire fait apparaître plusieurs BCPs interligands. Le premier, qui présente la valeur la plus haute en terme de densité électronique avec 0.13 e.Å^{-3} (Tableau 3.9.6), est situé approximativement à mi-distance entre le carbone C_{ipso} du groupement mésityle attaché à N1 et l'atome ce carbone C1 d'un des groupements carbonyles. La figure 3.9.9 représente d'ailleurs une section de la densité électronique dans le plan C1 / C21 / O1 qui met bien en évidence ce BCP. Les paramètres topologiques à ce point (Tableau 3.9.6) sont caractéristiques des interactions faibles à couches fermées, tout comme l'était celle mise en évidence dans **3_{ab}**. Cependant, l'énergie d'interaction estimée en utilisant l'approximation d'Espinoza, Lecomte et Molins,⁵⁶ avec une valeur de $3.9 \text{ kcal.mol}^{-1}$, est bien supérieure à toutes celles que nous avons déterminées jusqu'à présent ($2.9 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour **2_b**, $2.1 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour **3_{ab}**). En réduisant la distance entre les carbones en contact, l'énergie d'interaction augmente donc de manière conséquente. Le graphe moléculaire expérimental met par ailleurs en évidence deux autres contacts, C32...H15, and H11...H372, qui participe aussi sans doute à une stabilisation du complexe dans cette conformation, avec des énergies d'interaction estimées à $2.5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ et $1.7 \text{ kcal.mol}^{-1}$, respectivement.

contact		r_b^a	$\rho(r_b)^b$	$\nabla^2\rho(r_b)^c$	$G(r_b)^d$	$V(r_b)^d$	E_{int}^e
C1...C21	DRX	2.7197	0.13	1.15	0.08	-0.08	3.9
	DFT	2.811	0.11	1.16	0.07	-0.06	3.1
C2...C36		3.0518		Non observé			
		2.908	0.08	0.95	0.05	-0.04	2.0
H11...H372		1.992	0.05	0.73	0.05	-0.04	1.7
		2.155	0.05	0.99	0.04	-0.03	1.4
H15...C32		2.39	0.09	1.08	0.06	-0.05	2.5
		2.489	0.07	0.91	0.05	-0.04	2.0
H271...O3				Non observé			
		2.525	0.07	0.92	0.06	-0.05	1.9
H373...O4				Non observé			
		2.623	0.06	0.83	0.05	-0.04	1.6

^a r_b distance interatomique (Å). ^b $\rho(r_b)$ est l'ED (e.Å^{-3}). ^c $\nabla^2\rho(r_b)$ est le Laplacien de l'ED (e.Å^{-5}). ^d $G(r_b)$ et $V(r_b)$ sont l'énergie cinétique et potentielle de l'ED respectivement, elles sont estimées par l'approximation d'Abramov (H.Å^{-3}), ^e E_{int} est l'énergie d'interaction (kcal.mol^{-1}).

Tableau 3.9.6 : Propriétés topologiques aux BCPs des interactions faibles.

Le graphe moléculaire théorique (Figure 3.9.7 (b)) met de la même façon en évidence les contacts C1...C21, H11...H372 et H15...C32, avec des paramètres topologiques – et par conséquent des valeurs des énergies d'interaction – proches. Néanmoins, il fait apparaître d'autres points de contacts (voir le tableau 3.9.6 pour les paramètres topologiques correspondants) dont en particulier un contact entre le carbone C_{ortho} C36 du second

groupement mésityle attaché à N2 et l'atome de carbone C2 du second ligand carbonyle pour lequel l'énergie d'interaction calculée est significative, 2.0 kcal.mol⁻¹.

Dans le plan Fe1 / C1 / C21

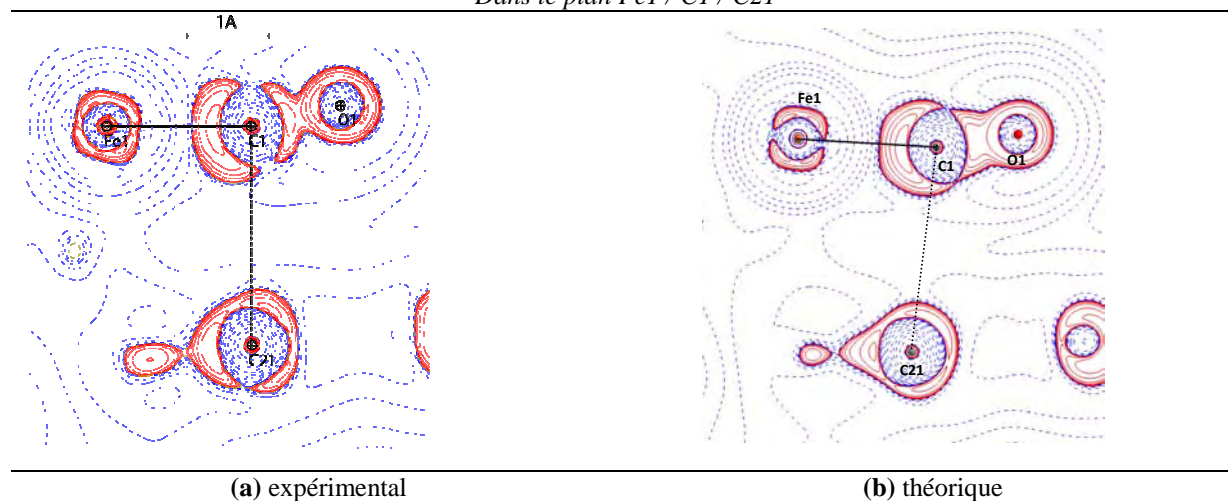


Figure 3.9.9 : Tracés du Laplacien dans le plan de l'interaction.

Pour essayer de caractériser plus avant l'interaction C_{Mes}...C_{CO} d'un point de vue théorique, une analyse NBO a été conduite. De fait, cette approche a permis de mettre en évidence une délocalisation stabilisante à deux électrons par donation $\pi(C_{ipso}=C_{ortho}) \rightarrow \pi^*(C=O)$ entre les deux atomes de carbones C_{ipso} et C_{ortho} de l'un et l'autre des groupements mésityles vers le ligand carbonyle à proximité immédiate. Les deux interactions sont strictement de même nature et la valeur de $\Delta E(2)$ pour chacune d'elles – 4.4 kcal.mol⁻¹ et 3.4 kcal.mol⁻¹, respectivement – sont, par comparaison aux valeurs calculées dans le cas de **3_{ab}**, ici tout à fait significatives. De plus, les orbitales moléculaires naturelles localisées (NLMO) associées avec les orbitales $\pi_{C21=C26}$ et $\pi_{C31=C36}$ dirigées respectivement vers les ligands C₁≡O₁ (%C : 0.6 et %O : 0.2) et C₂≡O₂ (%C : 0.3 et %O : 0.1) montrent bien une participation, certes faible, des orbitales $\pi^*_{C1=O1}$ (%C : 0.3 et %O : 0.1) et $\pi^*_{C2=O2}$ (%C : 0.3 et %O : 0.1) en accord avec une interaction effective.

Analyse NBO	
interaction $\pi_{C=C} \rightarrow \pi^*_{C=O}$ impliquée dans le contact Mes ₁ ...C ₁ O ₁	
$\Delta E(2)^a$ $\pi_{C21=C26} \rightarrow \pi^*_{C1=O1}$	NLMO ^b $\pi_{C21=C26}$
4.4	C21 : 43.8% C26 : 38.8% C1 : 0.6% O1 : 0.2%
interaction $\pi_{C=C} \rightarrow \pi^*_{C=O}$ impliquée dans le contact Mes ₂ ...C ₂ O ₂	
$\Delta E(2)^a$ $\pi_{C31=C36} \rightarrow \pi^*_{C2=O2}$	NLMO ^b $\pi_{C31=C36}$
3.4	C31 : 43.5% C36 : 39.1% C2 : 0.3% O2 : 0.1%

^aEnergie stabilisante en kcal.mol⁻¹ et ^bNatural Localised Molecular Orbital associée avec l'orbitale $\pi_{C=C}$ impliquée dans l'interaction faible $\pi_{C=C} \rightarrow \pi^*_{C=O}$.

Tableau 3.9.7 : Analyse NBO des interactions dans **4_{Me}**.

X. Conclusion

Le travail décrit dans ce chapitre avait pour but de démontrer sur la base *expérimentale* d'une étude de densité de charge par diffraction des rayons X à haute résolution une possibilité d'interaction intramoléculaire non-covalente (N-)aryle...CO au sein d'un quelconque complexe organométallique présentant un ligand NHC et un ligand CO en position *cis*

Une série de complexes dicarbonyles du manganèse(I) à ligands NHCs de formule générale Cp⁽⁺⁾(CO)₂Mn(NHC), ou NHC = IMe, IMeMes, IMes, SIMes et SIMesO a pu être obtenue de manière très simple par photolyse de Cp⁽⁺⁾Mn(CO)₃ en présence du NHC libre correspondant généré *in situ* (éventuellement suivie d'une protonation pour NHC = IMesO⁻). Ces complexes se sont révélés parfaitement stables et faciles à manipuler, à l'exception de Cp(CO)₂MnSIMes(=O). Ce dernier réagit en effet en solution avec des traces de dioxygène pour donner le complexe Cp(CO)₂MnSIMes(=O)₂ résultant formellement, d'une oxydation à quatre électrons du squelette arrière du ligand NHC.

La structure de chacun des complexes a été déterminée par diffraction des rayons X sur monocristaux. Les complexes présentant au moins un groupement N-aryle – c'est à dire tous sauf Cp(CO)₂MnIMe (**3_{aa}**) – présentent tous la même conformation que nous qualifions

« d'éclipsée » dans la mesure où le groupement aryle en question vient éclipser un ligand carbonyle proximal. Cette situation conduit à une proximité de l'atome de carbone *ipso* du groupement aryle et l'atome de carbone du ligand carbonyle en deçà de la somme des rayons de Van der Waals (2.820 – 3.051 Å) et est concomitante avec une fermeture relative de l'angle Mn-C-O (168.4 – 175.4°). Eu égard avec les observations antérieures effectuées sur les complexes de type Cp(CO)₂Mn=C(Ph)OAr (Chapitre 2), ces simples considérations géométriques suggéraient qu'une interaction non-covalente (N-)aryle...CO pouvait se développer au sein de ces complexes.

Une étude de densité de charges par diffraction des rayons X à haute résolution a été menée sur le complexe **3_{ab}**, seul complexe à avoir donné des monocristaux de qualité adéquate. L'étude topologique de la densité électronique dans le cadre de la théorie AIM a révélé en particulier l'existence d'un BCP situé approximativement à mi distance du carbone *ipso* de l'unique groupement aryle et de l'atome de carbone du ligand carbonyle ainsi que du chemin de liaison associé. Les paramètres topologiques à ce BCP sont en faveur d'une interaction faible à couche fermée. L'énergie de l'interaction a été estimée à 2.1 kcal.mol⁻¹ et utilisant le schéma de corrélation mettant en jeu la valeur de densité électronique et du Laplacien au BCP proposé par Espinoza, Molins et Lecomte. Cette interaction a été rationalisée par l'approche NBO de la DFT comme étant une donation de l'orbitale $\pi_{C_{ipso-Cortho}}$ du groupement aryle vers l'orbitale moléculaire $\pi^*_{(C=O)}$ du ligand carbonyle. La valeur de l'énergie de cette perturbation de second ordre $\Delta E^{(2)}$ déterminée dans ce cadre pour l'interaction – 0.6 kcal.mol⁻¹ – est toutefois restée à la limite de la signification.

La même approche expérience/théorie a été étendue à une série de complexes dicarbonyles du fer(II) à ligands NHCs, Cp(CO)₂Fe(NHC), isoélectroniques et isostructuraux aux complexes de manganèses précités, où le carbène possède un hétérocycle à 6 chaînons. Une étude de densité de charge a pu être menée sur l'un d'entre eux, **4_{Me}**. L'étude de la topologie de la densité électronique expérimentale a révélé de la même façon l'existence d'une interaction non-covalente entre un des groupements aryles portés par le ligand *malo*-NHC et le ligand carbonyle proximal. L'énergie d'interaction a été estimée à 3.9 kcal.mol⁻¹, une valeur bien plus forte que dans le cas précédent. L'étude théorique menée en parallèle pour ce complexe a mis en évidence deux interactions entre chacun des groupements aryles et le ligand carbonyle qui leur est le plus proche. L'approche NBO de la DFT a conduit à la même conclusion que pour les complexes du Mn(I) quant à la nature de l'interaction - une

donation de l'orbitale $\pi_{C_{ipso}-C_{ortho}}$ du groupe aryle vers l'orbitale moléculaire $\pi^*_{(C\equiv O)}$ du ligand carbonyle – mais les valeurs de l'énergie de perturbation de second ordre associée à chacune des interactions, $\Delta E^{(2)}$, avec des valeurs de 4.4 kcal.mol⁻¹ et 3.4 kcal.mol⁻¹ se sont avérées tout à fait significatives.

En résumé, les études de densité de charges par diffraction des rayons X à haute résolution des complexes **3_{ab}** et **4_{Me}** ont permis de mettre expérimentalement en évidence la possibilité d'établissement d'une interaction non-covalente entre le groupement aryle attaché à l'atome d'azote d'un ligand NHC et un ligand carbonyle situés en *cis*.

Premier épilogue : sur l'occurrence d'interactions non-covalentes dans des précurseurs catalytiques type Grubbs-II du Ru(II)

Il était reconnu depuis le début des années 2000 que le complexe de Grubbs-II et ses dérivés avaient la particularité de toujours présenter une coplanarité des liaisons N-C_{ipso}(aryl) et Ru=C.⁵⁷ Cette conformation privilégiée avait été rationalisée par Fürstner *et al.* en termes d'une possibilité d'interaction de type π - π entre les groupements N-aryl et benzylidène (Figure 3.10.1).⁵⁸ Pour leur part, Plenio *et al.* ont considéré une possibilité d'interaction par échange électronique au travers de l'espace entre les deux groupements aryles.⁵⁹ Alors que les travaux présentés dans ce chapitre étaient en cours, les conclusions qui se dessinaient ont incité notre équipe à avoir un regard différent sur la constance de cette orientation privilégiée.

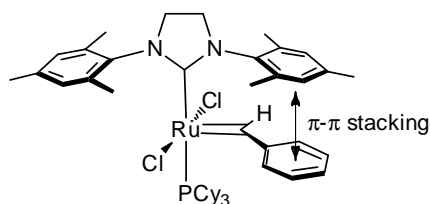


Figure 3.10.1 : Complexe benzylidène de Grubbs-II du Ru(II).

La conformation d'une série de complexes de type Grubbs-II a donc été étudiée en collaboration avec I. Fernandez de l'Université Complutense de Madrid, à la fois au travers de

⁵⁷ Pour quelques structures à l'état solide de complexes benzylidène de complexe de Grubbs-II, voir : (a) Love, J. A.; Sanford, M. S.; Day, M. W.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10103; (b) Ledoux, N.; Allaert, B.; Linden, A.; Van Der Voort, P.; Verpoort, F. *Organometallics* **2007**, *26*, 1052; (c) Ritter, T.; Day, M. W.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11768; (d) Dinger, M. B.; Nieczypor, P.; Mol, J. C. *Organometallics* **2003**, *22*, 5291; (e) Ledoux, N.; Allaert, B.; Pattyn, S.; Mierde, H. V.; Vercaemst, C.; Verpoort, F. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4654.

⁵⁸ Fürstner, A.; Ackermann, L.; Gabor, B.; Goddard, R.; Lehmann, C. W.; Mynott, R.; Stelzer, F.; Thiel, O. R. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3236.

⁵⁹ Leuthäuser, S.; Schmidts, V.; Thiele, C. M.; Plenio, H. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 5465.

la méthode NBO de la DFT et au travers de la méthode AIM sur la base de la densité électronique théorique. Cette étude a immédiatement révélé pour la première fois l'occurrence d'une interaction non-covalente entre l'atome de carbone *ipso* d'un des groupements N-aryle et l'atome de carbone carbénique se traduisant par une donation de type $\pi_{C=C} \rightarrow \pi^*_{Ru=C}$ avec des énergies d'interactions calculées (à partir de la méthode AIM) entre $1.5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ et $2.4 \text{ kcal.mol}^{-1}$, selon la nature des groupements portés par l'alkylidène et avec le même ligand NHC, SIMes en l'occurrence.

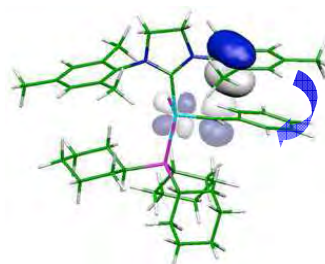


Figure 3.10.2 : Interaction non-covalente entre l'atome de C_{ipso} d'un des groupements N-aryle et l'atome de carbone carbénique.

Le point sans doute le plus important de l'étude est la mise en évidence de la possibilité d'établissement du même type d'interaction dans l'espèce reconnue comme active lors d'une réaction de métathèse impliquant un complexe de type Grubbs-II (Figure 3.10.3).

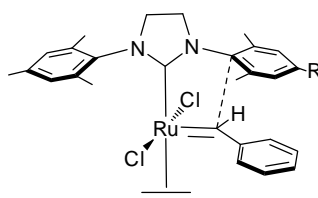


Figure 3.10.3 : Interaction possible dans l'espèce active du complexe Grubbs-II.

Il a donc été montré par des calculs théoriques que des interactions faibles non-covalentes interligands de type $\pi-C_{ipso}=C_{ortho} \rightarrow \pi^*_{-Ru=C}$ – similaire par essence aux interactions $\pi-C_{ipso}=C_{ortho} \rightarrow \pi^*_{-[Mn/Fe]C\equiv O}$ mise en évidence expérimentalement - non seulement préexistent dans les précurseurs catalytiques de type Grubbs-II mais persistent dans l'espèce active durant l'acte catalytique. Il a été suggéré que « l'effet magique » des ligands NCHs dans les complexes de type Grubbs-II par rapport aux autres ligands tels la

tricyclohexylphosphine dans les complexes de Grubbs-I pouvait résider dans cette possibilité d'interaction non-covalente.⁶⁰

Deuxième épilogue : sur l'activité catalytique des complexes $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{NHC})$

Un des challenges du 21^{ème} siècle dans le domaine de la catalyse homogène est sans conteste la substitution des métaux nobles dans les pré-catalyseurs par leurs congénères de la première série des éléments de transition, peu chers, très abondants, et souvent moins toxiques. Des succès significatifs ont d'ores et déjà été rapportés notamment autour de complexes de fer.^{3h} Il était intéressant dans ce contexte d'évaluer l'activité catalytique des complexes $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{NHC})$ dont nous maîtrisons la synthèse à hauts rendements en quasiment une seule étape à partir, rappelons-le, de sels d'imidazolium qui peuvent être commerciaux et de cyantrène, complexe carbonyle produit industriellement comme antidétonant pour essence automobile.

Une série de complexes de type $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{NHC})$, dont les complexes **3_{aa}**, **3_{ab}** et **3_{ac}** décrits dans ce chapitre ont été évalués en hydrosilylation d'aldéhydes et de cétones, en collaboration avec l'équipe de Jean-Baptiste Sortais et Christophe Darcel de l'université de Rennes pendant que ce manuscrit était en cours de rédaction.

Il est apparu que les complexes incorporant un NHC portant au moins un groupement aryle et $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{IMes})$ (**3_{ac}**) en particulier, ont manifesté une activité remarquable en hydrosilylation d'une variété de cétones (11 exemples) et d'aldéhydes (13 exemples) dans le toluène, à température ambiante, sous irradiation (350 nm) et avec une charge catalytique de 1% uniquement avec une grande tolérance de groupements fonctionnels.⁶¹

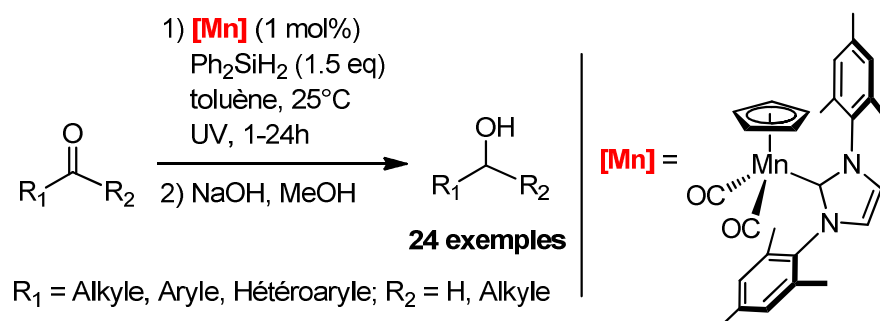


Figure 3.10.4 : Catalyse étudiée avec les complexes $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{NHC})$.

⁶⁰ I. Fernández, N. Lugan and G. Lavigne, *Organometallics*, 2012, **31**, 1155-1160.

⁶¹ J. Zheng, S. Elongovan, D. A. Valyaev, R. Brousses, V. César, J.-B. Sortais, C. Darcel, N. Lugan, G. Lavigne *Adv. Synth. Catal.* (soumis)

Chapitre 4

Synthèse et étude structurale de complexes carbonyle du manganèse(II) à ligands *N*-hétérocycliques à structure en tabouret de piano

I. Introduction

Lors de notre quête de complexes du Mn(I) à ligands NHCs dérivés du [méthyl]cymantène, dont l'essentiel des résultats a été rapporté dans le Chapitre précédent, nous avons incidemment découvert que le complexe $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnSIMes}(=\text{O})$ était peu stable en solution et réagissait vraisemblablement avec des traces d'oxygène pour donner avec un très bon rendement le complexe *bis*-amido carbène $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnSIMes}(=\text{O})_2$.

Cette réaction correspond formellement à une oxydation à 4 électrons du squelette arrière du ligand NHC. Elle nous a interpellé car il s'agissait-là du second exemple d'une telle oxydation, la première ayant été également observée dans l'équipe pour le complexe $\text{Cl}(\text{COD})\text{Rh}(\text{IMesNHiPr})$,¹ complexe dans lequel la fonction énamine du squelette arrière se voit oxydée en amido–amidino-carbène, (Schéma 4.1.1).

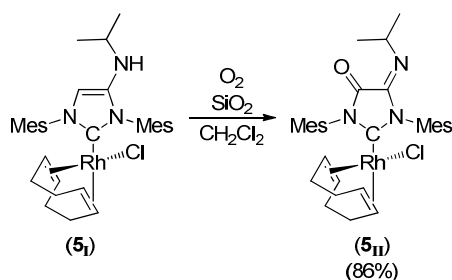


Schéma 4.1.1 : Oxydation du squelette arrière du ligand NHC dans le complexes **5_I** conduisant au complexe **5_{II}**.

Le mécanisme intime de ces deux réactions n'a, à ce jour, pas été élucidé mais des travaux dans ce sens nous ont amené à étudier le comportement électrochimique du complexe **3_c** puis celui des complexes parents **3_{aa-d}**, **3_{bb-c}**. Les espèces résultant d'une oxydation à un électron du centre métallique se sont révélés étonnamment stables, ce qui nous a permis d'entrevoir la possibilité unique de déterminer expérimentalement la densité de charge d'un complexe radicalaire du Mn(II) à ligands NHCs et de la comparer à celle de son antécédent du Mn(I), dans le contexte des connaissances que nous allons résumer ci-après.

1. Complexes carbonyles de Mn(II)

D'un autre côté, si quelques complexes carbonyles du Mn(II) ont été décrits,² à part quelques exemples peu ont présenté une durée de vie significative. Un exemple a été publié

¹ Cesar, V.; Tourneux, J.-C.; Vujkovic, N.; Brousses, R.; Lugan, N.; Lavigne, G. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 2349.

² (a) Connelly, N. G.; Kitchen, M. D. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 931; (b) Sellmann, D.; Müller, J. J. *Organomet. Chem.* **1985**, 281, 249; (c) Winter, A.; Huttner, G.; Margarete, G.; Jibril, I. *J. Organomet. Chem.*

récemment par J. W. Kee et al, il s'agit d'un complexe alkoxy obtenu par oxydation du complexe alcool correspondant.³ Plus récemment, les travaux de W. E. Geiger et coll. ont montré que des complexes dérivés du cymantène ($\text{Cp}^{\text{R}}\text{Mn}(\text{CO})_3$) peuvent s'oxyder par électrochimie pour donner des complexes à 17 électrons.⁴ Le manganèse est considéré comme ayant une configuration électronique d^5 à bas spin. Mais ces complexes ont un potentiel d'oxydation relativement élevé et leur synthèse par oxydation chimique n'est pas envisageable. Pour diminuer le potentiel de cette oxydation et aussi stabiliser ce type de complexe, il est possible de substituer un des carbonyles par un ligand plus donneur de densité électronique comme les phosphines.⁵

2. Complexes du Mn(II) à ligands NHCs

Il existe en effet quelques exemples de complexes du Mn(II) à ligands NHCs dans la littérature.⁶ Ils ont été le plus souvent obtenus à partir de précurseur de manganèse au même degré d'oxydation. Le premier exemple a été reporté par J. Cowley et coll. en 2001.⁷ Ainsi, les composés **5_{III}**, **5_{III'}** et **5_{IV}** ont été obtenus à partir du manganocène par réaction avec des NHCs libres dans le THF à température ambiante ; ils ont été isolés sous forme de monocristaux et sont très sensibles à l'air et à l'humidité, (Schéma 4.1.2). Les complexes **5_{III}** et **5_{III'}** sont considérés comme des complexes paramagnétiques à 15 électrons avec une configuration d^3 du manganèse où tous les électrons sont célibataires. Le complexe **5_{IV}** est décrit comme un composé paramagnétique à 14 électrons avec deux électrons célibataires.

1985, 286, 317; (d) Lau, P.; Braunwarth, H.; Huttner, G.; Guenauer, D.; Evertz, K.; Imhof, W.; Emmerich, C.; Zsolnai, L. *Organometallics* **1991**, 10, 3861; (e) Krivykh, V. V.; Taits, E. S.; Solodovnikov, S. P.; Glukhov, I. V.; Antipin, M. Y.; Ustynyuk, N. A. *Russ. Chem. Bull., Inter. Ed.* **2007**, 56, 1477.

³ Kee, J. W.; Chwee, T. S.; Tan, X. Y.; Webster, R. D.; Fan, W. Y. *Organometallics* **2013**, 32, 4359.

⁴ Laws, D. R.; Chong, D.; Nash, K.; Rheingold, A. L.; Geiger, W. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 9859.

⁵ Radosevich, A. T.; Melnick, J. G.; Stoian, S. A.; Bacciu, D.; Chen, C.-H.; Foxman, B. M.; Ozerov, O. V.; Nocera, D. G. *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 9214.

⁶ Hock, S. J.; Schaper, L.-A.; Herrmann, W. A.; Kuhn, F. E. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 5073.

⁷ Abernethy, C. D.; Cowley, A. H.; Jones, R. A.; Macdonald, C. L. B.; Shukla, P.; Thompson, L. K. *Organometallics* **2001**, 20, 3629.

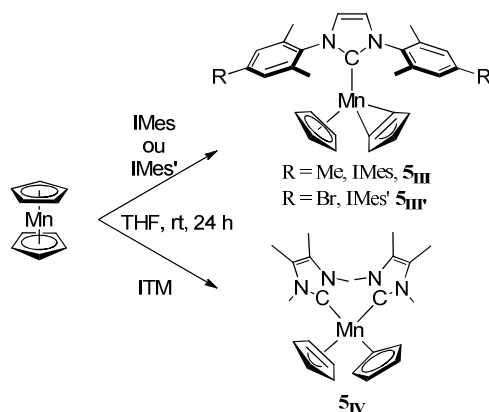


Schéma 4.1.2 : Synthèse de complexes de manganèse(II) à partir du manganocène.

Le groupe de H. W. Roesky et coll. a décrit la synthèse de complexe NHC de Mn(II) par l'intermédiaire d'une amine chélatante (**5V**, Figure 4.1.2).⁸ Une autre étude du même groupe décrit la synthèse d'un complexe *bis*-NHC du Mn(II), [Mn(X)₂(I^tPr₂Me₂)₂] à partir de complexe di-halogénure de manganèse Mn(X)₂.⁹ Le groupe de Danopoulos et coll. a utilisé le même type de précurseur pour synthétiser un complexe tridenté constitué de deux NHCs en position 1 et 6 d'une pyridine, (**5VI**, Figure 4.1.2).¹⁰ Des complexes NHCs du Mn(II) portant par ailleurs des ligands dialkyles (**5VII** et **5VIII**, Figure 4.1.2). ont été décrits par les groupes de R. E. Mulvey, S. D. Robertson et coll.¹¹ et J. M. Goicoechea,¹² respectivement.

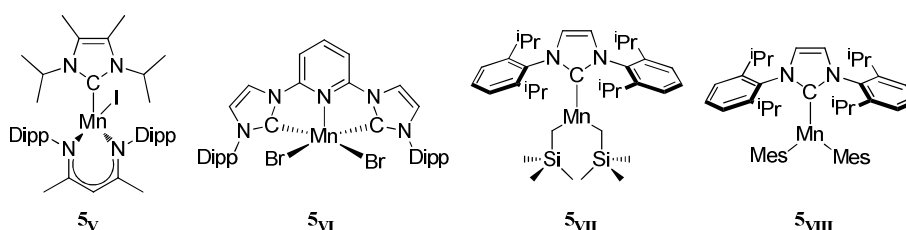


Figure 4.1.1 : Exemples de complexes NHC de manganèse(II).

Les travaux d'Apeloig et coll. ont montré que la coordination de ligands NHCs sur des complexes radicalaires conduit à deux nouveaux types de complexes radicalaires, l'un où l'électron célibataire est situé sur le métal et l'autre où l'électron est situé sur le ligand.¹³

⁸ Chai, J.; Zhu, H.; Most, K.; Roesky, Herbert W.; Vidovic, D.; Schmidt, H.-G.; Noltemeyer, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 4332.

⁹ Chai, J.; Zhu, H.; Peng, Y.; Roesky, Herbert W.; Singh, S.; Schmidt, H.-G.; Noltemeyer, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2673.

¹⁰ Pugh, D.; Wright, J. A.; Freeman, S.; Danopoulos, A. A. *Dalton Trans.* **2006**, 775.

¹¹ Kennedy, A. R.; Klett, J.; Mulvey, R. E.; Robertson, S. D. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 4675.

¹² Musgrave, R. A.; Turbervill, R. S. P.; Irwin, M.; Goicoechea, J. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 10832.

¹³ Tumanskii, B.; Sheberla, D.; Molev, G.; Apeloig, Y. *Angew. Chem.* **2007**, 119, 7552.

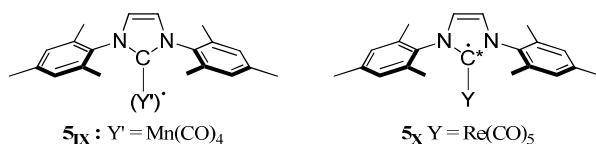


Figure 4.1.2 : Complexes radicalaires obtenus après coordination du IMes sur des complexes radicalaires.

II. Etude électrochimique

1. Expériences préliminaires

L'étude électrochimique des complexes $\text{Mn}^{(I)}$ -NHC (**3_c** et **3_d**) a été réalisée par voltamétrie cyclique à 298 K dans le CH_2Cl_2 ou le THF en présence de $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$ comme sel de fond.

L'étude met en évidence une vague d'oxydation pour laquelle l'écart des potentiels vague d'oxydation / vague de réduction et toujours inférieur à 90 mV avec un rapport des intensités de l'ordre de 90% pour le complexe **3_c**. L'oxydation du complexe **3_c** peut donc être considérée comme réversible, le complexe oxydé **3_c⁺** étant stable électrochimiquement et chimiquement.

Pour illustrer nos propos, le voltamogramme du complexe **3_c** est représenté ci-dessous, (Figure 4.2.1). L'oxydation est réversible et le potentiel est proche de celui du ferrocène, ($E_{1/2} = -0.08 \text{ V} / \text{FeCp}_2^{0/+}$, $\Delta E = 74 \text{ mV}$ et $I_c / I_a = 0.97$ dans CH_2Cl_2 et $E_{1/2} = -0.08 \text{ V} / \text{FeCp}_2^{0/+}$, $\Delta E = 83 \text{ mV}$ et $I_c / I_a = 1$ dans THF).

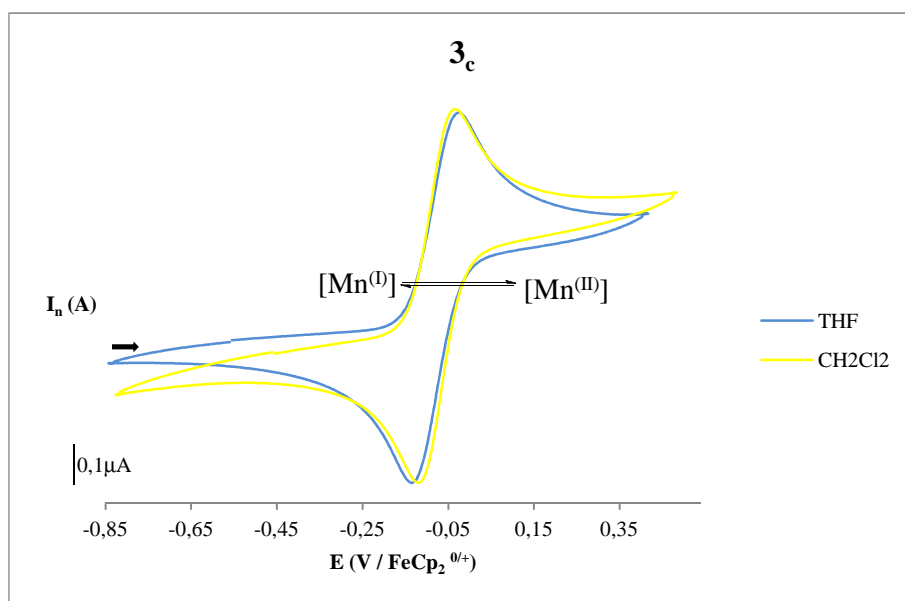


Figure 4.2.1: Voltamétrie cyclique du complexe **3_c** réalisée à 298 K dans $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M} [\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$, 0.5 mm Pt, 0.1 V s^{-1} et dans THF / $0.1 \text{ M} [\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$, 0.5 mm Pt, 0.1 V s^{-1} .

Nous avons choisi de réaliser une synthèse du complexe 3_c^+ par électrolyse du complexe 3_c dans le CH_2Cl_2 et le THF sur 10 mg, nous avons appliqué un potentiel de 1.2 V jusqu'à ce que l'intensité du courant soit quasi nulle. Nous avons réalisé cette synthèse dans deux solvants afin d'évaluer leurs effets.

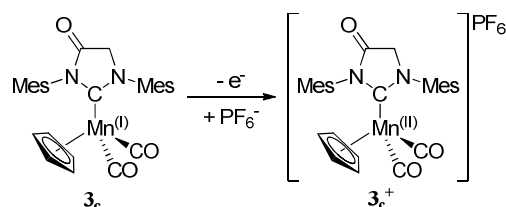


Schéma 4.2.1 : Synthèse électrochimique de 3_c^+ .

La solution après électrolyse est de couleur orange et le complexe 3_c^+ obtenu est stable quelque soit le solvant. Lors de l'étude par voltamétrie cyclique l'écart des potentiels et le rapport des intensités montrent que le couple $\text{Mn(I)} / \text{Mn(II)}$ échange facilement un électron de façon réversible, ($E_{1/2} = -0.10 \text{ V} / \text{FeCp}_2^{0/+}$, $\Delta E = 74 \text{ mV}$ et $I_c / I_a = 0.97$ dans CH_2Cl_2 et $E_{1/2} = -0.08 \text{ V} / \text{FeCp}_2^{0/+}$, $\Delta E = 78 \text{ mV}$ et $I_c / I_a = 0.87$ dans THF) (Figure 4.2.2).

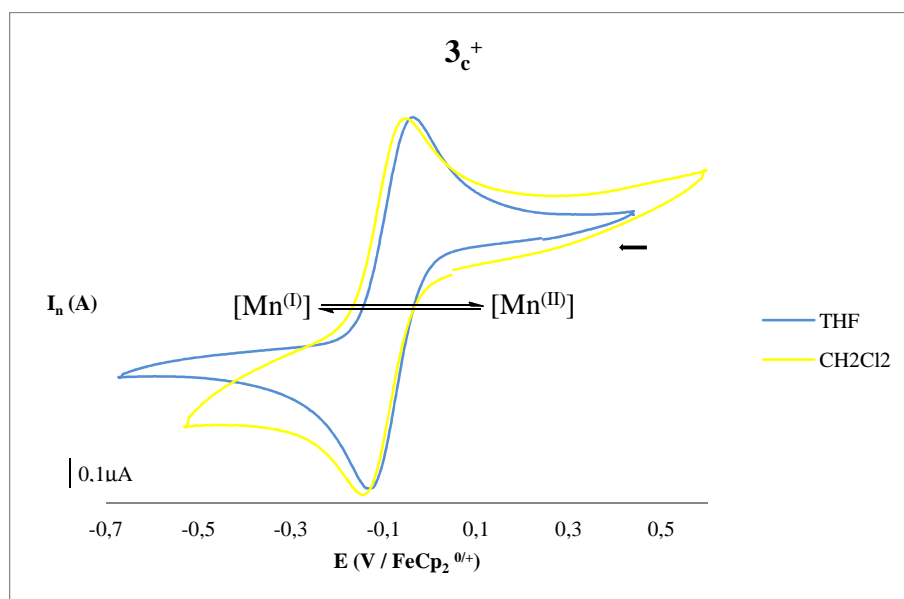


Figure 4.2.2: Voltamétrie cyclique du complexe 3_c^+ réalisée à 298 K dans $\text{CH}_2\text{Cl}_2 / 0.1 \text{ M} [\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$, 0.5 mm Pt, 0.1 V s^{-1} et dans THF / $0.1 \text{ M} [\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$, 0.5 mm Pt, 0.1 V s^{-1} .

Le cyclovoltamogramme du complexe 3_a est donné dans la Figure 4.2.3. Il montre que malgré la faible donation électronique du ligand diamido carbène, ce complexe reste suffisamment stabilisé pour s'oxyder de manière quasi-réversible ($E_{1/2} = -1.510 \text{ V} / \text{FeCp}_2^{0/+}$,

$\Delta E = 78$ mV et $I_c / I_a = 0.87$). Le complexe peut également faire l'objet d'une réduction quasi-réversible ($E_{1/2} = -0.298$ V / $\text{FeCp}_2^{0/+}$, $\Delta E = 88$ mV et $I_c / I_a = 0.89$).

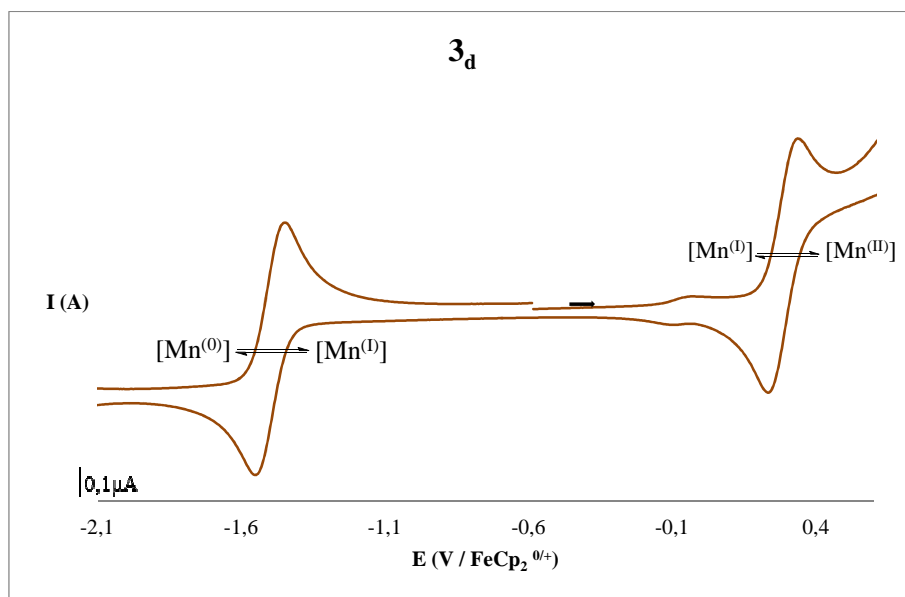


Figure 4.2.3: Voltamétrie cyclique du complexe **3_d** réalisée à 298 K dans $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1$ M $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$, 0.5 mm Pt, 0.1 V s^{-1} .

2. Etude électrochimique des complexes **3_{aa-d}**, **3_{bb-c}**, **3_c** et **3_d**

Ces premiers tests en électrochimie n'ont pas apporté d'informations supplémentaires quant au mécanisme de l'oxydation du ligand NHC du complexe **3_c** en **3_d** mais ont révélé une stabilité relative des espèces oxydées dérivées, ce qui nous a amené à élargir l'étude à tous les autres complexes du type $\text{Cp}^{(I)}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{NHC})$ que nous avons synthétisés dans le but de réaliser une – ou des – études de densité de charges.

L'étude électrochimique des complexes $\text{Mn}^{(I)}\text{-NHC}$ (**3_{aa-d}**, **3_{bb-c}**, **3_c** et **3_d**) a été réalisée par voltamétrie cyclique à 298 K dans le CH_2Cl_2 en présence de $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$ comme sel de fond.

Chacun des complexes met en évidence une vague d'oxydation pour laquelle l'écart des potentiels vague d'oxydation/vague de réduction est toujours inférieur à 90 mV avec un rapport des intensités de l'ordre de 90%. L'oxydation des complexes **3_{aa-d}** et **3_{bb-c}** peut donc être considérée comme réversible, les complexes oxydés **3_{aa-d}⁺** et **3_{bb-c}⁺** étant stables électrochimiquement et chimiquement.

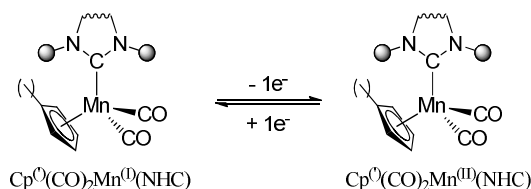


Schéma 4.2.2 : Propriétés redox des complexes Mn(NHC).

Les caractéristiques électrochimiques de la série de complexe **3**_{aa-d}, **3**_{bb-c}, **3**_c et **3**_d sont rassemblées dans le tableau 4.2.1.

Entrée	Y	Cp/Cp'	NHC	Solvant	$E_{1/2}$ V/FeCp ₂ ^{0/+}	ΔE (mV)	I_c / I_a
1	3 _{aa}	Cp	IMe	CH ₂ Cl ₂	-0.225	73	0.94
2	3 _{ab}	Cp	IMeMes	CH ₂ Cl ₂	-0.266	63	0.96
3	3 _{ac}	Cp	IMes	CH ₂ Cl ₂	-0.297	64	0.97
4	3 _{ad}	Cp	SIMes	CH ₂ Cl ₂	-0.297	64	1
5	3 _{bb}	Cp'	IMeMes	CH ₂ Cl ₂	-0.303	63	0.96
6	3 _{bc}	Cp'	IMes	CH ₂ Cl ₂	-0.337	63	0.95
7	3 _c	Cp	IMesO	CH ₂ Cl ₂	-0.074	74	0.97
8	3 _d	Cp	IMesO ₂	THF	-1.51 / 0.298	88 / 78	0.89 / 0.84

Tableau 4.2.1 : Données caractéristiques correspondant à l'étude électrochimique des complexes.

L'étude par électrochimie de cette série de complexes permet d'évaluer de manière fine l'influence des groupements portés par les azotes et la fonctionnalisation du squelette arrière sur les propriétés électroniques du centre métallique (Figure 4.2.4).

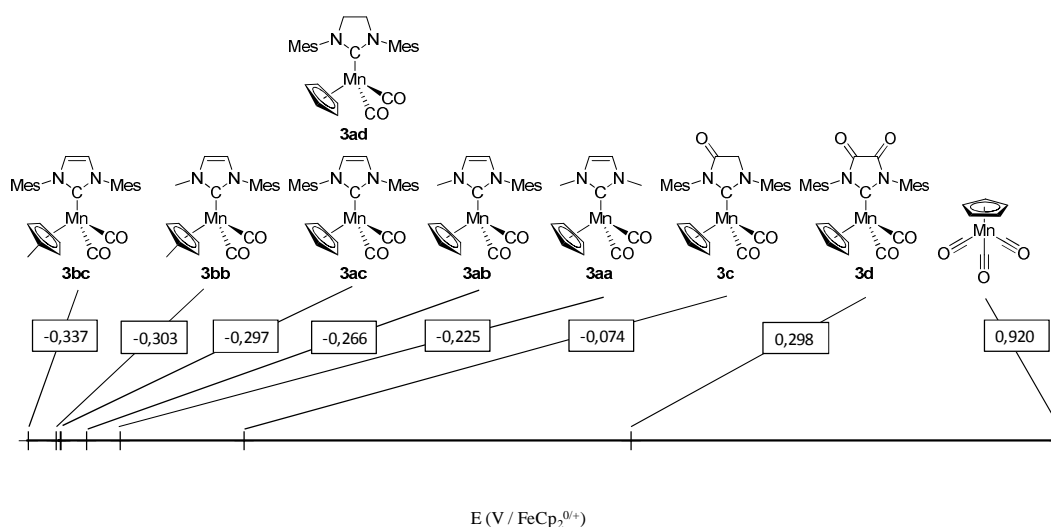


Figure 4.2.4 : Classement des complexes en fonction des potentiels d'oxydation du métal.

L'influence de trois paramètres a été prise en compte pour classer ces complexes. En premier l'influence de la substitution sur le ligand Cp puis dans un deuxième temps

l'influence des substituants portés par les azotes et pour finir l'influence de la fonctionnalisation du squelette arrière du carbène.

- L'influence du substituant porté par le Cp.

Dans les complexes en $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{MnNHC}$, le groupement méthyle est un groupement donneur par effet inductif, il est donc plus donneur de densité électronique que le ligand Cp. Le centre métallique est plus riche, donc le métal est plus facilement oxydable et par conséquent le potentiel d'oxydation de $\mathbf{3}_{bb}$ et $\mathbf{3}_{bc}$ diminue significativement par rapport aux complexes $\mathbf{3}_{ab}$ et $\mathbf{3}_{ac}$, ($E_{1/2} = -0.337 \text{ V} / \text{FeCp}_2^{0/+}$ pour $\mathbf{3}_{bc}$, $E_{1/2} = -0.297 \text{ V} / \text{FeCp}_2^{0/+}$ pour $\mathbf{3}_{ac}$ et $\Delta E = -40 \text{ mV}$) et ($E_{1/2} = -0.303 \text{ V} / \text{FeCp}_2^{0/+}$ pour $\mathbf{3}_{bb}$, $E_{1/2} = -0.266 \text{ V} / \text{FeCp}_2^{0/+}$ pour $\mathbf{3}_{ab}$ et $\Delta E = -37 \text{ mV}$) (Figure 4.2.5). Par ailleurs, toutes choses étant égales, les complexes $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{MnNHC}$ sont donc les complexes les plus riches en électrons de la série.

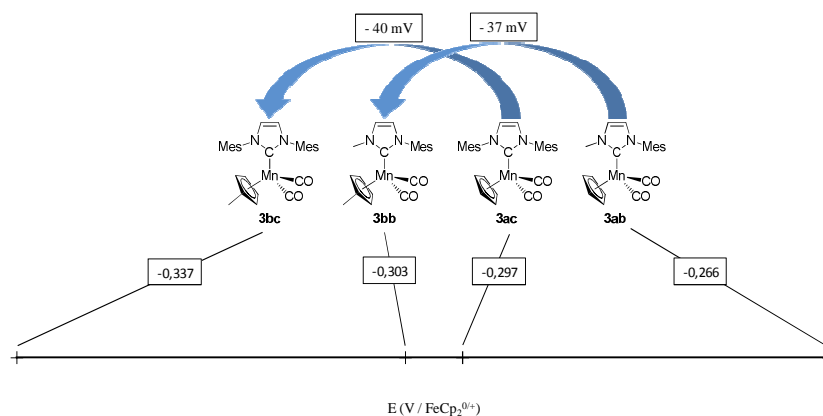


Figure 4.2.5 : Influence du substituant du Cp sur le potentiel d'oxydation des complexes $\mathbf{3}_{ab}$, $\mathbf{3}_{ac}$, $\mathbf{3}_{bb}$ et $\mathbf{3}_{bc}$.

- Les substituants portés par les azotes.

Les substituants sur les azotes jouent un rôle non négligeable sur le potentiel. Le complexe $\mathbf{3}_{ac}$ dans lequel les deux azotes sont substitués par un groupement mésityle possède le potentiel le plus bas. Dans le complexe $\mathbf{3}_{ab}$, un des mésityles est remplacé par un méthyle, le potentiel est supérieur au potentiel du complexe $\mathbf{3}_{ac}$, ($E_{1/2} = -0.298 \text{ V} / \text{FeCp}_2^{0/+}$ pour $\mathbf{3}_{ac}$, $E_{1/2} = -0.266 \text{ V} / \text{FeCp}_2^{0/+}$ pour $\mathbf{3}_{ab}$ et $\Delta E = +31 \text{ mV}$). Le complexe $\mathbf{3}_{aa}$ dont les azotes sont substitués par un méthyle possède un potentiel d'oxydation plus élevé que les deux autres complexes $\mathbf{3}_{ab}$ et $\mathbf{3}_{ac}$, ($E_{1/2} = -0.266 \text{ V} / \text{FeCp}_2^{0/+}$ pour $\mathbf{3}_{ab}$, $E_{1/2} = -0.225 \text{ V} / \text{FeCp}_2^{0/+}$ pour $\mathbf{3}_{aa}$ et $\Delta E = +41 \text{ mV}$) et ($E_{1/2} = -0.298 \text{ V} / \text{FeCp}_2^{0/+}$ pour $\mathbf{3}_{ac}$, $E_{1/2} = -0.225 \text{ V} / \text{FeCp}_2^{0/+}$ pour $\mathbf{3}_{aa}$ et $\Delta E = +72 \text{ mV}$), (Figure 4.2.6).

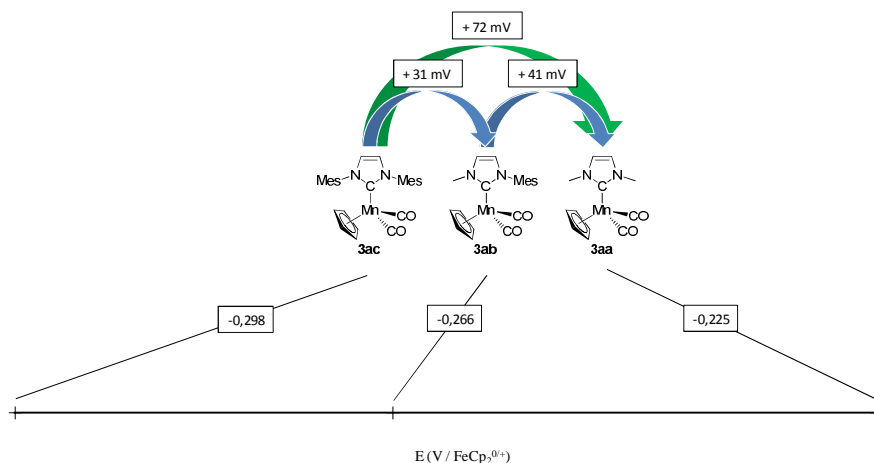


Figure 4.2.6 : Influence des substituants des azotes sur le potentiel d'oxydation des complexes **3_{aa}**, **3_{ab}** et **3_{ac}**.

Le carbène IMes est donc plus donneur que le carbène IMeMes qui est plus donneur que le carbène IMe. Ce résultat est inattendu car de façon générale les NHCs avec des groupements alkyles sont plus donneur que ceux portant des groupements aryles.

- L'influence électronique du squelette arrière.

Les complexes **3_{ac}** et **3_{ad}** ont le même potentiel d'oxydation, il n'y a aucun effet lorsque l'on passe du carbène insaturé au saturé.

Le potentiel d'oxydation du complexe **3_c** est supérieur à celui du complexe **3_{ac}**, ($E_{1/2} = -0.298 \text{ V} / \text{FeCp}_2^{0/+}$ pour **3_{ac}**, $E_{1/2} = -0.074 \text{ V} / \text{FeCp}_2^{0/+}$ pour **3_c** et $\Delta E = +223 \text{ mV}$), ce qui s'explique logiquement par le fait que dans **3_c** le squelette arrière du carbène est fonctionnalisé par une cétone, ainsi l'effet attracteur de l'oxygène rend le carbène moins donneur (Figure 4.2.7).

Le potentiel du complexe diamidocarbène **3_d** qui possède un squelette arrière doublement fonctionnalisé, le potentiel est dramatiquement déplacé vers un haut potentiel d'oxydation par rapport au complexe **3_{ac}** ($E_{1/2} = -0.298 \text{ V} / \text{FeCp}_2^{0/+}$ pour **3_{ac}**, $E_{1/2} = 0.298 \text{ V} / \text{FeCp}_2^{0/+}$ pour **3_d** et $\Delta E = +596 \text{ mV}$), (Figure 4.2.7). Les effets électroniques du squelette arrière sont très variables et les plus spectaculaires.

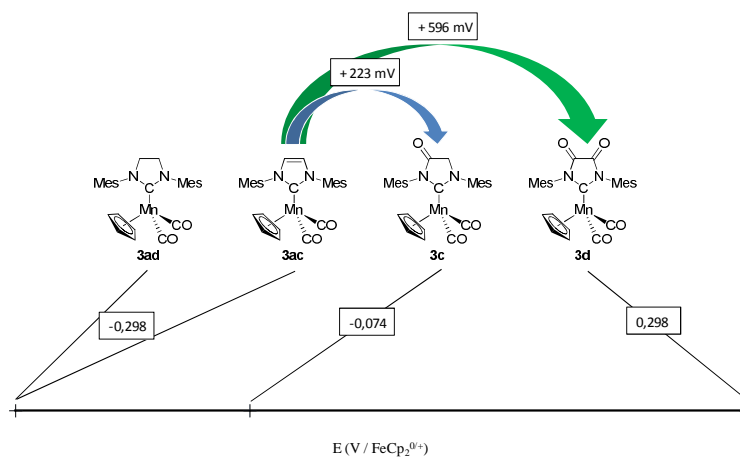


Figure 4.2.7 : Influence du squelette arrière des NHCs sur le potentiel d'oxydation entre les complexes **3_{ac}**, **3_{ad}**, **3_c** et **3_d**.

Ces résultats sont en accord avec les études réalisées par IR. En effet, les propriétés électroniques de ces carbènes ont été décrites au travers d'études IR par détermination du paramètre de Tolman de complexe de rhodium dicarbonyle. Cependant, l'analyse électrochimique permet d'établir une comparaison plus précise au sein d'une même famille de complexe. L'étude du amido-aminocarbène a été faite dans l'équipe¹⁴ et par Ganter et coll.¹⁵ dans le cas du diamidocarbène.

Le potentiel d'oxydation des complexes **3_{aa-d}** et **3_{bb-c}** est inférieur à celui du ferrocène de 200 mV, nous avons donc envisagé de synthétiser les complexes de manganèse(II) par oxydation chimique en utilisant le ferrocénium tétrafluoroborate.

III. Synthèse et caractérisation des complexes **[Cp(CO)₂Mn(II)NHC][BF₄], (3_{aa-d}⁺ et 3_{bb-c}⁺)**

La stabilité relative de l'espèce organométallique résultant de l'oxydation à un électron des complexes **3_{aa-d}** et **3_{bb-c}** et l'accessibilité du potentiel auquel se fait l'oxydation nous a permis de générer chimiquement ces espèces puis de les isoler et de les caractériser.

Dans les faits, l'oxydation des complexes **3_{aa-d}** et **3_{bb-c}** a été réalisée chimiquement par ajout d'un équivalent de ferrocénium tétrafluoroborate à une solution des complexes dans le dichlorométhane. La réaction se fait avec de meilleurs rendements en travaillant à 0°C,

¹⁴ Benhamou, L.; César, V.; Gornitzka, H.; Lugan, N.; Lavigne, G. *Chem. Commun.* **2009**, 4720.

¹⁵ Braun, M.; Frank, W.; Reiss, G. J.; Ganter, C. *Organometallics* **2010**, 29, 4418.

(Schéma 5.3.1). Lors de cette réaction d'oxydation, un changement de couleur est observé. La solution du complexe de départ est jaune clair, puis elle s'assombrit lors de l'addition de l'oxydant qui est bleu foncé et ensuite la solution s'éclaircit au fur et à mesure de l'oxydation pour donner au final une solution orange clair. La réaction est suivie par spectroscopie IR.

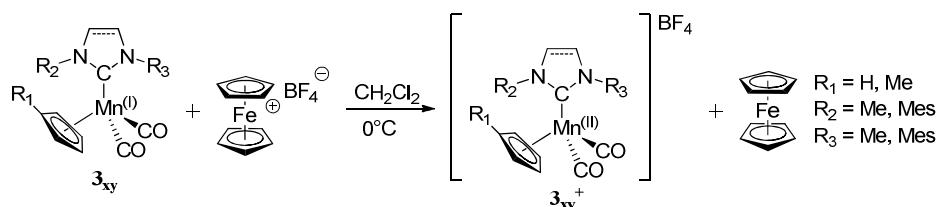


Schéma 4.3.1 : Synthèse des complexes de manganèse(II).

Tous ces complexes 3_{xy}^+ sont obtenus sous forme de poudre orange par simple lavage au diéthyl éther du brut réactionnel avec un très bon rendement. Ils ont été caractérisés par spectroscopie IR, RPE et par analyse de mesure magnétique. Les données importantes concernant la synthèse de ces complexes sont rassemblées dans le tableau 4.3.1.

Entrée	Y	Cp/Cp'	NHC	Rdt	$\nu_{(\text{CO})}$ (cm^{-1}) (CH_2Cl_2)	$\nu_{(\text{CO})}^{\text{av}}$ (cm^{-1}) (CH_2Cl_2)
1	3_{aa}^+	Cp	IMe	96 %	2036, 1961	1999
2	3_{ab}^+	Cp	IMeMes	99 %	2037, 1953	1995
3	3_{ac}^+	Cp	IMes	97 %	2034, 1956	1995
4	3_{ad}^+	Cp	SIMes	98 %	2038, 1955	1997
5	3_{bb}^+	Cp'	IMeMes	97 %	2032, 1948	1990
6	3_{bc}^+	Cp'	IMes	99 %	2029, 1951	1990

Tableau 4.3.1 : Données caractéristiques des complexes de manganèse(II).

1. Etude par spectroscopie IR

L'oxydation des complexes $3_{\text{aa-d}}$ et $3_{\text{bb-c}}$ entraîne un déplacement des fréquences de vibration des carbonyles d'environ 100 cm^{-1} vers les hautes fréquences. Ceci s'explique par le fait que le centre métallique a perdu un électron et par conséquent, il y a moins de rétrodonation du métal vers les ligands carbonyles. L'ordre de liaison C-O dans les ligands carbonyles augmente donc ce qui conduit à des fréquences de vibration plus élevées (Tableau 4.3.1).

Nous retrouvons une tendance dans le classement des complexes, en fonction des propriétés électroniques des ligands, que nous avons établis, semblable à celle définie par l'étude par électrochimie. Les complexes en Cp' sont les plus riches de la série, ils ont les fréquences les plus basses, $\nu_{(\text{CO})}^{\text{av}} = 1990 \text{ cm}^{-1}$. Le complexe 3_{aa}^+ est celui qui possède le

centre métallique le plus pauvre. Cependant, l'étude électrochimique permet une analyse plus fine des propriétés électroniques des complexes et par conséquent des NHCs.

2. Mesures magnétiques

Cette étude a montré que ces complexes sont simplement paramagnétiques avec un électron célibataire. Ils n'ont pas de propriétés particulières. *Cependant de nouvelles mesures seront réalisées après la rédaction de ce manuscrit.*

3_{xy}^+	Cp/Cp'	NHC	$\chi / g \text{ (emu)}$
3_{aa}^+	Cp	IMe	$3.88 \cdot 10^{-3}$
3_{ab}^+	Cp	IMeMes	$1.54 \cdot 10^{-3}$
3_{ac}^+	Cp	IMes	$5.03 \cdot 10^{-3}$
3_{ad}^+	Cp	SIMes	$3.89 \cdot 10^{-3}$
3_{bb}^+	Cp'	IMeMes	$2.27 \cdot 10^{-3}$

Tableau 4.3.2 : Données de mesure magnétique des complexes 3_{aa}^+ , 3_{ab}^+ , 3_{ac}^+ , 3_{ad}^+ et 3_{bb}^+ .

3. Etude par spectroscopie RPE

L'étude par spectroscopie RPE de ces complexes réalisée en solution gelée dans le THF ou le CH_2Cl_2 selon les complexes montre que le g est isotrope. Le spectre du complexe montre un signal isotrope (Figure 4.3.1).

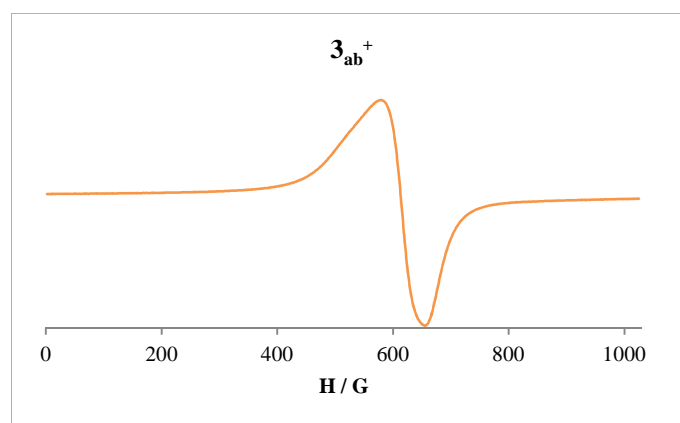


Figure 5.3.1 : Spectre RPE du complexe 3_{ab}^+ dans le CH_2Cl_2 à 120 K.

Le signal RPE des complexes à température ambiante montre un spectre avec un couplage hyperfin entre l'électron célibataire avec un spin de $S = 1/2$ et le noyau du manganèse qui possède un spin de $S = 5/2$. Pour illustrer nos propos le spectre RPE du complexe 3_{ab}^+ est présenté sur la figure 4.3.2.

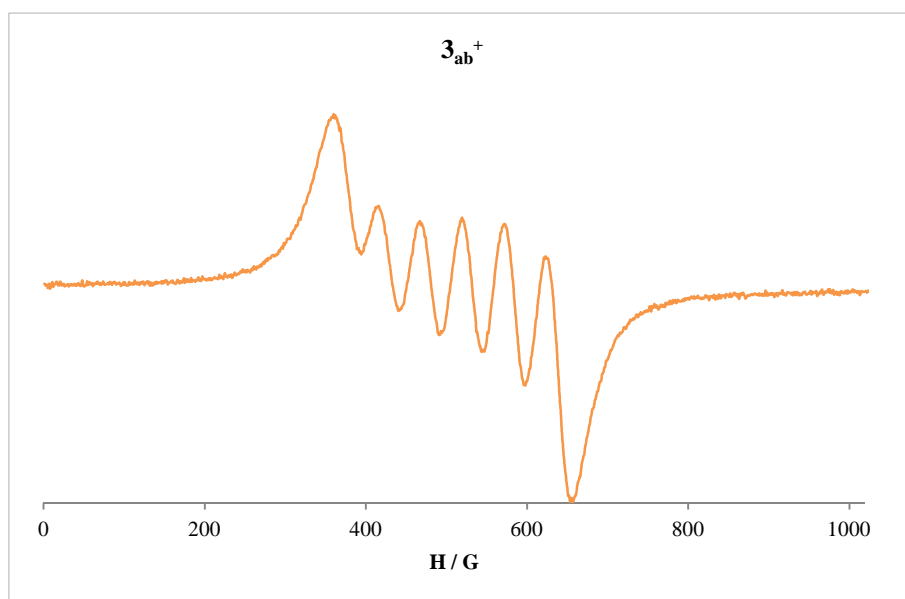


Figure 4.3.2 : Spectre RPE du complexe 3_{ab}^+ dans le CH_2Cl_2 à TA.

La valeur de g et les constantes de couplage pour chacun des complexes mesuré à température ambiante (TA) sont données dans le tableau 4.3.3.

3_{xy}^+	Cp/Cp'	NHC	solvant	g	a (g)
3_{aa}^+	Cp	IMe	CH_2Cl_2	2.140	110
3_{ab}^+	Cp	IMeMes	CH_2Cl_2	2.061	51
3_{ac}^+	Cp	IMes	THF	2.056	52
3_{ad}^+	Cp	SIMes	CH_2Cl_2	2.062	52
3_{bb}^+	Cp'	IMeMes	THF	2.051	-

Tableau 4.3.3 : Données RPE des complexes 3_{aa}^+ , 3_{ab}^+ , 3_{ac}^+ , 3_{ad}^+ et 3_{bb}^+ , mesurées à TA.

Ces résultats montrent que l'électron célibataire est localisé sur une orbitale du métal. Le manganèse est donc avec une configuration d^5 bas spin.

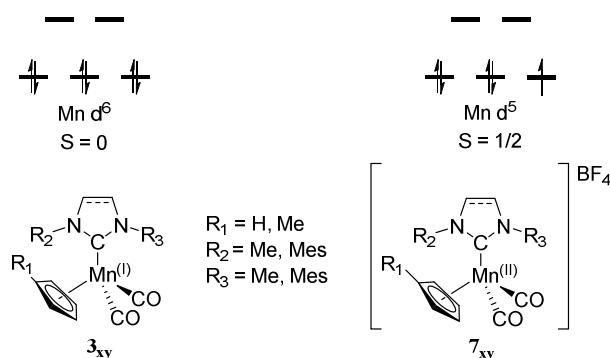


Figure 4.3.3 : Configuration électronique du métal dans les complexes $Mn^{(I)}$ et $Mn^{(II)}$.

IV. Etude structurale des complexes [Cp(CO)₂Mn^(II)NHC][BF₄], (**3_{ab-c}⁺** et **3_{bb}⁺**)

1. Etude par DRX à résolution standard

Trois des complexes de Mn(II) obtenus comme décrit précédemment, **3_{ab}⁺**, **3_{ac}⁺**, et **3_{bb}⁺**, ont pu être obtenus sous la forme de monocristaux et leur structure a pu être déterminée par diffraction des rayons X. Les données cristallographiques et d'affinement sont rassemblées dans le tableau 4.4.1.

Complexes	3_{ab}⁺	3_{ac}⁺	3_{bb}⁺
Formule brute	C ₂₀ H ₂₁ MnN ₂ O ₂ , BF ₄	C ₂₈ H ₂₉ MnN ₂ O ₂ , BF ₄	C ₂₁ H ₂₃ MnN ₂ O ₂ , BF ₄
<i>M_r</i>	463.12	567.28	477.16
<i>T</i> / K	100(2)	173(2)	173(2)
<i>λ</i> / Å	0.71073	0.71073	0.71073
Système Cristallin	triclinique	monoclinique	monoclinique
Groupe d'espace (no.)	P-1(#2)	C2/c(#15)	P2 ₁ /c (#14)
<i>a</i> / Å	8.1551(2)	23.385(5)	10.5254(5)
<i>b</i> / Å	11.4846(3)	22.343(5)	13.0798(8)
<i>c</i> / Å	11.6981(4)	13.538(5)	15.8794(12)
<i>α</i> °	88.822(2)	90	90
<i>β</i> °	76.602(2)	119.785(5)	99.337(6)
<i>γ</i> °	74.496(2)	90	90
<i>V</i> / Å ³	1026.02(5)	6139(3)	2157.2(2)
<i>Z</i>	2	8	4
<i>D_c</i> / g.cm ⁻³	1.499	1.228	1.469
<i>μ</i> / mm ⁻¹	0.830	0.479	0.666
F(000)	474	2344	980
Nombre de réflexions mesurées	17331	81229	50899
Nombre de réflexions indépendantes	14927	6286	7243
	Affinement SHELX (S < 0.8 Å⁻¹)		
2 <i>θ</i> _{max} / °	45.5	26.4	32.0
Complétude à <i>θ</i> _{max} (%)	0.99	0.99	0.97
Plage des indices, <i>hkl</i>	-15 < <i>h</i> < 16 -22 < <i>k</i> < 23 0 < <i>l</i> < 23	-29 < <i>h</i> < 29 -27 < <i>k</i> < 27 -16 < <i>l</i> < 16	-15 < <i>h</i> < 15 -19 < <i>k</i> < 19 -23 < <i>l</i> < 23
Réflexions indépendantes	14927	6286	7243
Paramètres	767	349	285
<i>GOF</i>	0.991	1.057	1.022
<i>R</i> [<i>I</i> > 2 <i>σ</i> (<i>I</i>)] (calculé sur <i>F</i> ²)	0.0165	0.0647	0.0380
<i>R_w</i> [<i>I</i> > 2 <i>σ</i> (<i>I</i>)] (calculé sur <i>F</i> ²)	0.0236	0.1745	0.0993
<i>R</i> (toutes données) (calculé sur <i>F</i> ²)	0.0173	0.0767	0.0547
<i>R_w</i> (toutes données) (calculé sur <i>F</i> ²)	0.0165	0.1824	0.1082
<i>Δρ</i> _{max/min} / e.Å ⁻³	0.29/0.20	1.59/-0.49	0.52/-0.41

Tableau 4.4.1 : Détails des conditions des mesures et d'affinement des complexes **3_{ab}⁺**, **3_{ac}⁺** et **3_{bb}⁺**.

Une vue en perspective de chacun des complexes **3_{ab}⁺**, **3_{ac}⁺**, et **3_{bb}⁺** est donnée dans la figure 5.4.1, colonne de gauche. La colonne de droite donne une vue des mêmes complexes en

projection de Fischer selon l'axe Mn-C_{NHC}. Sans surprise, l'architecture moléculaire des complexes **3_{xy}⁺** est globalement similaire à celle de leurs antécédents **3_{xy}**.

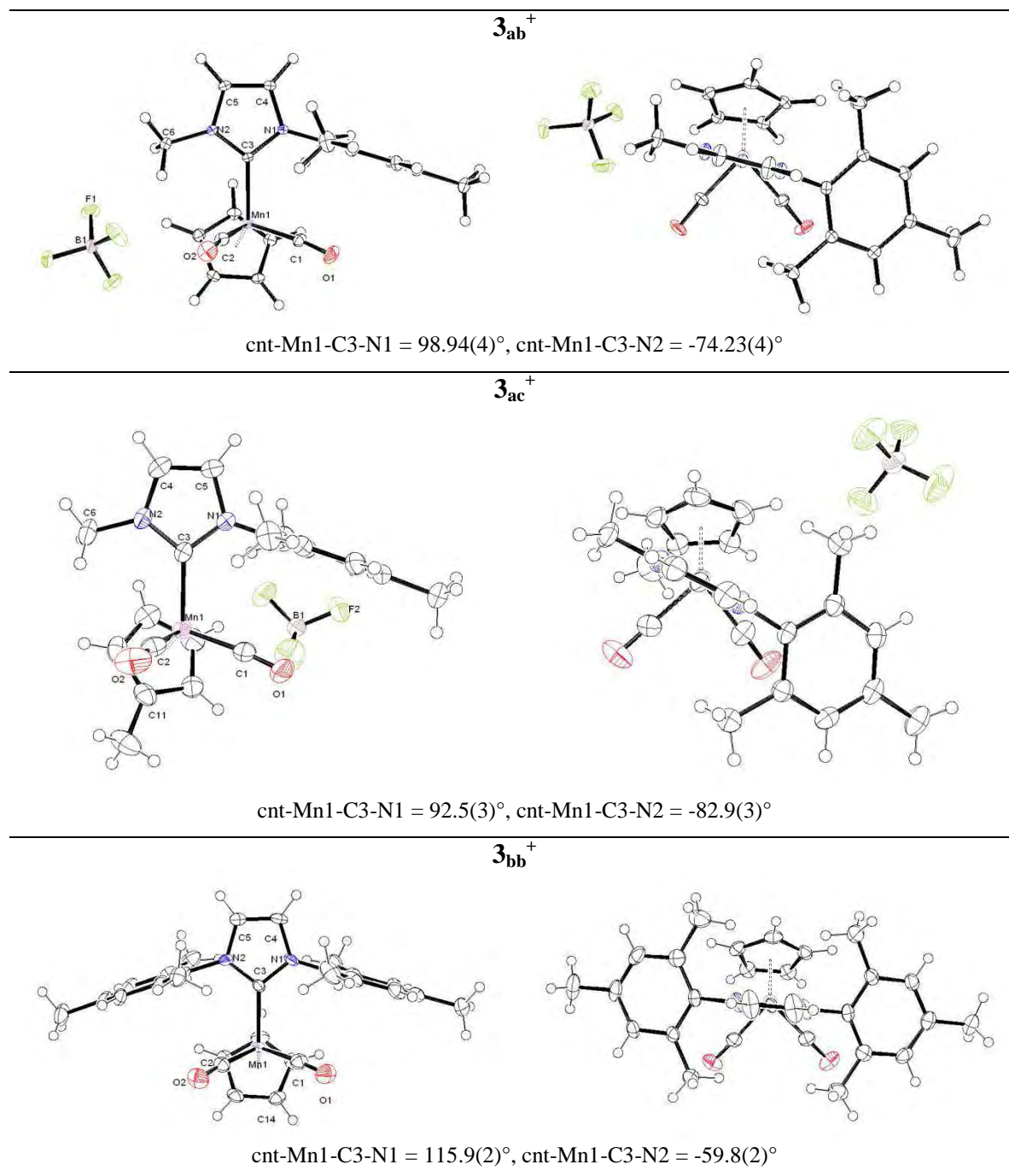


Figure 4.4.1 : Vues en perspective des complexes **3_{ab-c}** et **3_{bb}**, les ellipsoïdes de vibrations thermiques sont dessinés au niveau de probabilité de 50 % et le contre anion BF₄ a été supprimé pour le complexe **3_{bb}** pour plus de lisibilité.

Nous nous sommes intéressés aux différences structurales fines au sein des couples Mn^(I) / Mn^(II). Les distances et angles caractéristiques de chacun des complexes **3_{ab}**, **3_{ac}**, et **3_{bb}** ont été

repris dans le tableau 4.4.2 et présentés en parallèle de ceux déterminés dans la forme oxydées, $\mathbf{3}_{ab}^+$, $\mathbf{3}_{ac}^+$, et $\mathbf{3}_{bb}^+$.

Entrée	distance (Å), angle (°)	$\mathbf{3}_{ab}$		$\mathbf{3}_{ab}^+$	$\mathbf{3}_{ac}$		$\mathbf{3}_{ac}^+$	$\mathbf{3}_{bb}$		$\mathbf{3}_{bb}^+$
1	Mn-C3	2.0008(3)	<	2.0261(3)	2.003[3]	<	2.020(3)	1.987(2)	<	2.021(2)
2	C3-N1	1.3724(3)	>	1.3617(5)	1.366[1]	=	1.357(5)	1.370(2)	>	1.353(2)
3	C3-N2	1.3690(3)	>	1.3578(5)	1.374[2]	=	1.360(4)	1.371(2)	>	1.355(2)
4	N1-C4	1.3905(3)	=	1.3887(6)	1.387[1]	=	1.391(4)	1.389(2)	=	1.387(2)
5	N2-C5	1.3864(3)	=	1.3892(6)	1.391[2]	=	1.376(5)	1.379(2)	=	1.374(2)
6	C4-C5	1.3510(4)	=	1.3573(8)	1.339[2]	=	1.337(7)	1.332(2)	=	1.336(3)
7	Mn-C1	1.7641(3)	<	1.8402(3)	1.767[2]	<	1.824(4)	1.760(2)	<	1.835(2)
8	Mn-C2	1.7687(3)	<	1.8342(4)	1.761[3]	<	1.848(4)	1.758(2)	<	1.811(2)
9	C1-O1	1.1657(7)	>	1.1468(12)	1.164[3]	=	1.154(5)	1.162(2)	>	1.138(2)
10	C2-O2	1.1691(10)	>	1.1504(17)	1.167[3]	>	1.138(5)	1.156(2)	>	1.135(2)
11	Mn-cnt	1.7857(2)	<	1.7888(2)	1.788[2]	>	1.779(2)	1.781(1)	=	1.781(1)

Tableau 4.4.2 : Distances et angles caractéristiques des complexes $\mathbf{3}$ et $\mathbf{3}^+$.

La comparaison des distances entre l'atome de manganèse et le centroïde du Cp (Cp') au sein de chacun des couples de complexes montre que cette distance n'est pas affectée par l'oxydation du complexe. Nous pouvons le comprendre dans la mesure où le ligand étant très σ - et π -donneur mais peu π -accepteur, la rétrodonation du métal vers ce ligand est intrinsèquement faible et un appauvrissement du métal n'a que peu d'incidence.

Par contre, les distances entre le métal et les ligands carbonyles augmentent très significativement lors du passage du complexe $\mathbf{3}$ à sa forme oxydée $\mathbf{3}^+$ ($\mathbf{3}_{ab} \rightarrow \mathbf{3}_{ab}^+$: $\Delta d = +0.0746$ Å pour Mn1-C1, $+0.0634$ Å pour Mn1-C2; $\mathbf{3}_{ac} \rightarrow \mathbf{3}_{ac}^+$: $\Delta d = +0.039$ Å pour Mn1-C1, $+0.066$ Å pour Mn1-C2; $\mathbf{3}_{bb} \rightarrow \mathbf{3}_{bb}^+$: $\Delta d = +0.063$ Å pour Mn1-C1, $+0.041$ Å pour Mn1-C2). De manière concomitante, les distances entre le carbone et l'oxygène dans les ligands carbonyles diminuent ($\mathbf{3}_{ab} \rightarrow \mathbf{3}_{ab}^+$: $\Delta d = -0.0246$ Å pour C1-O1, -0.0268 Å pour C2-O2; $\mathbf{3}_{ac} \rightarrow [\mathbf{3}_{ac}]^+$: Δd n'est pas significatif pour C1-O1, -0.005 Å pour C2-O2 ; $\mathbf{3}_{bb} \rightarrow \mathbf{3}_{bb}^+$: $\Delta d = -0.012$ Å pour C1-O1, -0.009 Å pour C2-O2. Ici, les ligands carbonyles, très bon π -accepteur, vont être affectés dans le cas des cations par une moindre possibilité de retour π du métal, provoquant un allongement des distances Mn-C et offrant aux liaisons CO la possibilité de se renforcer et donc de se raccourcir. C'est bien sûr ce même phénomène qui, comme nous l'avons déjà souligné conduit en IR à une augmentation des fréquences de vibration ν_{CO} .

Il est à noter que l'oxydation du métal influe aussi sur la distance entre le métal et le carbone carbénique, cette dernière étant significativement plus longue dans les complexes sous leur forme oxydé étudiée ($\mathbf{3}_{ab} \rightarrow \mathbf{3}_{ab}^+$: $\Delta d = +0.0238$ Å pour Mn1-C3 ; $\mathbf{3}_{ac} \rightarrow \mathbf{3}_{ac}^+$: $\Delta d =$

+0.001 Å pour Mn1-C3; $\mathbf{3}_{bb} \rightarrow \mathbf{3}_{bb}^+$: $\Delta d = +0.032$ Å pour Mn1-C3). Ce faible allongement est certainement aussi la conséquence d'une diminution de possibilité de la (faible) rétro donation du métal vers l'atome de carbone carbénique. Dans un schéma voisin de celui décrit pour les ligands carbonyles, nous observons en cascade un raccourcissement faible mais significatif dans au moins deux cas des liaisons C3-N ($\mathbf{3}_{ab} \rightarrow \mathbf{3}_{ab}^+$: $\Delta d = -0.0131$ Å pour C3-N1, -0.0136 Å pour C3-N2; $\mathbf{3}_{bb} \rightarrow \mathbf{3}_{bb}^+$: $\Delta d = -0.005$ Å pour C3-N1, $\Delta d = -0.004$ Å pour C3-N2). Les autres liaisons intracycliques ne semblent pas affectées par l'oxydation.

Une dernière constante que nous soulignerons dans les variations de paramètres géométriques entre les complexes neutres et oxydés est une fermeture significative de l'angle CO-Mn-CO dans ces derniers, ($\mathbf{3}_{ab} \rightarrow \mathbf{3}_{ab}^+$: $\Delta^\circ = -8.47^\circ$; $\mathbf{3}_{ac} \rightarrow \mathbf{3}_{ab}^+$: $\Delta^\circ = -2.2^\circ$; $\mathbf{3}_{bb} \rightarrow \mathbf{3}_{bb}^+$: $\Delta^\circ = -5.4^\circ$). Au-delà des présents complexes, ce même phénomène a été observé au sein du couple parent $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}-\text{C}(\text{PPh}_3)=\text{CHPh}^{16}$ / $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}-\text{C}(\text{PPh}_3)=\text{CHPh}]\text{PF}_6^{2e}$. Ce pincement des ligands carbonyles semble en fait être une caractéristique des complexes dicarbonyles à structure en tabouret de piano à 17 électrons ; il a été rationalisé dans le cas de $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{CrPMe}_3$ suite à des calculs par DFT en termes de changement d'état électronique causé par l'arrachement d'un électron des orbitales du complexe.¹⁷

2. Conformation des complexes $\mathbf{3}_{ab}^+$, $\mathbf{3}_{ac}^+$ et $\mathbf{3}_{bb}^+$

Les vues en projection de Fischer des complexes $\mathbf{3}_{ab}^+$, $\mathbf{3}_{ac}^+$ et $\mathbf{3}_{bb}^+$ selon l'axe Mn-C_{NHC} font apparaître une conformation « horizontale » quasi idéale pour $\mathbf{3}_{ac}^+$, avec pour ce complexe, un angle dièdre cnt-Mn1-C3-N1 de 92.5° , proche, donc de 90° . Pour $\mathbf{3}_{ab}^+$ et $\mathbf{3}_{bb}^+$, les valeurs des angles dièdres cnt-Mn1-C3-Nx (ou Nx-C3-Mn1-Cx) (Tableau 5.4.3, entrée 6, 7, 8 et 9) n'indiquent aucune conformation caractéristique, ni horizontale, ni éclipsée, ni verticale.

¹⁶ Kolobova, N. E.; Ivanov, L. L.; Zhvanko, O. S.; Khitrova, O. M.; Batsanov, A. S.; Struchkov, Y. T. *J. Organomet. Chem.* **1984**, 262, 39.

¹⁷ Fortier, S.; Baird, M. C.; Preston, K. F.; Morton, J. R.; Ziegler, T.; Jaeger, T. J.; Watkins, W. C.; MacNeil, J. H.; Watson, K. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 542.

entrée	distance (Å), angle (°)	$\mathbf{3}_{ab}$	$\mathbf{3}_{ab}^+$	$\mathbf{3}_{ac}$	$\mathbf{3}_{ac}^+$	$\mathbf{3}_{bb}$	$\mathbf{3}_{bb}^+$
1	C21-C1	2.8994(3)	< 3.1253(5)	2.883[14]	< 3.177(6)	3.051(2)	> 3.008(3)
2	C31-C2	-	-	-	3.4426	3.426	-
3	Mn-C1-O1	171.44(5)	< 174.01(7)	170.8[3]	< 174.7(3)	171.8(1)	< 173.6(2)
4	Mn-C2-O2	174.82(6)	= 175.16(7)	174.5[3]	= 175.7(3)	177.5(2)	= 176.8(2)
5	C1-Mn1-C2	90.35(2)	> 82.00(2)	87.6[2]	> 84.2(2)	90.7(1)	> 84.7(1)
6	N1-C3-Mn1-C1	-20.71(3)	-39.12(2)	-9.3[14]	-42.9(4)	-30.0(2)	-27.4(2)
7	N2-C3-Mn1-C2	73.08(3)	64.57(2)	82.6[15]	56.1(4)	61.9(2)	71.4(2)
8	cnt-Mn1-C3-N1	112.71(2)	98.94(4)	125.3[15]	92.5(3)	106.1(2)	115.9(2)
9	cnt-Mn1-C3-N2	-62.53(3)	-74.23(4)	-54.7[10]	-82.9(3)	-71.1(2)	-59.8(2)

Tableau 4.4.3 : Distances et angles caractéristiques des complexes $\mathbf{3}$ et $\mathbf{3}^+$.

Les distances entre le – ou les – atomes de carbone C_{ipso} du – ou des- groupement(s) aryle(s) et le – ou les – groupements carbonyles(s) proximal (-maux) bien qu'inférieures à la somme des rayons de VdW, sont toutefois plus longues que dans leurs antécédents neutres (Tableau 4.4.3, entrée 1 et 2) et varient entre +0.22 Å pour $\mathbf{3}_{ab}^+$ et +0.23 Å pour $\mathbf{3}_{ac}^+$. Ceci pourrait en partie être dû au pincement des ligands carbonyles déjà mentionné. Probablement en corrélation avec l'éloignement relatif des groupements aryles et des ligands carbonyles, les angles Mn-C-O dans les espèces cationiques ne présentent plus de fermeture anormale (Tableau 4.4.3, entrées 3 et 4).

3. Étude de densité de charge du complexe $\mathbf{3}_{ab}^+$

Le complexe $\mathbf{3}_{ab}^+$ a pu être obtenu sous la forme de monocristaux dont la qualité laissait entrevoir la perspective d'une étude de densité de charge.

Le monocristal choisi pour l'étude de diffraction des rayons X à haute résolution est un bloc de dimension approximative 0.15 x 0.30 x 0.30 mm. Les mesures ont été conduites sur le diffractomètre Agilent Gemini / EOS en utilisant la radiation du molybdène ($\lambda_{K\alpha-Mo} = 0.71073$ Å). L'échantillon a été fixé sur une pointe « Mitigen » d'une tête goniométrique à l'aide d'huile de formulation 658 de chez Cargille. L'ensemble a été transféré sur le goniomètre du diffractomètre et l'échantillon a été graduellement refroidi sur une période d'environ 2 heures à 100 K, température à laquelle la collecte des données a été effectuée.

La collecte des données a été conduite jusqu'à une résolution $S = 1.00 \text{ \AA}^{-1}$, avec une stratégie maximisant la redondance. Les images ont été traitées avec le logiciel CrysAlis¹⁸ d'Agilent Technologies. Des corrections d'absorption semi-empiriques ont été conduites en utilisant l'algorithme Scale3 / Abspack implémenté dans CrysAlis. Les 156659 réflexions ainsi extraites (<redondance> = 9) ont été moyennées dans le groupe de Laue -1 à l'aide du

¹⁸ CrysAlis RED, Oxford Diffraction Ltd., Version 1.171.33.42.

programme Sortav¹⁹ pour finalement donner 17332 réflexions uniques entre $0.0698 < S < 1.0037 \text{ \AA}^{-1}$, avec une complétude de 99.6% (6 réflexions manquent en particulier à très basse résolution : 0 0 1, 0 1 0, 0 -1 1, 0 1 1, 1 0 0, et 1 1 0).

L'affinement multipolaire a été effectué à l'aide du logiciel MoPro,²⁰ sur la base des résultats de l'affinement classique préalablement réalisé avec le logiciel SHELX.²¹

Il a été effectué en utilisant uniquement les données pour lesquelles $I > 3\sigma(I)$, tronquées à 1.0 \AA^{-1} . Une contrainte d'électroneutralité a été appliquée au modèle tout au long du processus d'affinement. Toutefois, les parties cationiques et anioniques ont été affinées par bloc, en succession, avec une contrainte de charge de +1 et -1, respectivement. Comme précédemment, les multipoles ont été tronqués au niveau des hexadécapoles ($l_{\max} = 4$) pour l'atome de manganèse et au niveau des octupoles ($l_{\max} = 3$) pour les atomes d'oxygène, d'azote, de carbone, fluor et bore. Pour les atomes d'hydrogène, seul un dipôle orienté selon l'axe H-C a été utilisé. La position des atomes d'hydrogène a été affinée dans un modèle de contraintes lâches implémentées dans MoPro (mot clé « RESTRAIN », les distances C-H étant restreintes à 1.093 \AA ($H-Csp^3$) ou 1.083 \AA ($H-Csp^2$). Au début du processus d'affinement, les atomes d'hydrogènes ont été affinés avec des paramètres d'agitation isotropes fixés à 1.2 fois de facteur de température isotrope équivalent de l'atome de carbone auquel ils sont attachés ; en fin de traitement, ils ont été affinés avec les facteurs de température anisotropes fixés aux valeurs estimées à l'aide du logiciel SHADE2.²² Treize couples de κ/κ' ont été utilisés pour, respectivement, Mn1, O1 et O2, N1 et N2, C1 et C2, C3, C4 et C5, C11-C15, C21-C26, C6 et C27-C29, B1, F1-F4, les $H-Csp^3$ et les $H-Csp^2$. Pour les atomes d'hydrogène, les κ' ont toutefois été fixés arbitrairement à 1.2 et ils n'ont pas été affinés. Dans les derniers cycles d'affinement, seule a été maintenue une contrainte de symétrie de révolution pour les $P_{lm\pm}$ des quatre groupements méthyles et une contrainte symétrie planaire pour les $P_{lm\pm}$ de chacun des atomes de carbone du ligand Cp (plan défini par Cx / cnt. / Mn ($11 < x < 15$)). L'affinement final de la partie cationique, en alternance avec la partie anionique, a porté 767 paramètres, sur la gamme de résolution $S < 1.0 \text{ \AA}^{-1}$, avec les réflexions telles que $I > 3s(I)$, vers les facteurs de convergence présentés dans le Tableau 5.4.4 ci-dessous.

¹⁹ Farrugia, L. *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 837.

²⁰ Jelsch, C.; Guillot, B.; Lagoutte, A.; Lecomte, C. *J. Appl. Crystallogr.* **2005**, *38*, 38.

²¹ Sheldrick, G. *Acta Crystallogr., Sect. A* **2008**, *64*, 112.

²² SHADE2 server: <http://shade.ki.ku.dk/docs/index.html>

$2\theta_{\max}/^\circ$	90.5
Intégralité de θ_{\max} (%)	0.99
Plage des indices, hkl	-15<h<16 -22<k<23 0<l<23
Réflexions indépendantes	17331
Nombre de réflexions utilisées ($I>3\sigma(I)$)	14927
Paramètres	767
<i>GOF</i>	0.997
$R [I>2\sigma(I)]$ (calculé par F^2)	0.0165
$R_w [I>2\sigma(I)]$ (calculé par F^2)	0.0173
$\Delta\rho_{\max/\min}/e.\text{\AA}^{-3}$	0.29/-0.20

Tableau 4.4.4 : Résultats de Mopro.

Le test de la plupart des liaisons mettant en jeu les atomes légers, les différences d'amplitude de vibration le long des liaisons étant toutes inférieures à $1.0 \times 10^{-3} \text{\AA}^2$. Il est un peu moins bon pour les liaisons Mn-C(Cp) et Mn-CO, et aussi C-O pour lesquelles les $\Delta(\text{msda})$ varient de 1.7 à $2.6 \times 10^{-3} \text{\AA}^2$.

L'analyse de la densité électronique résiduelle finale fait apparaître des extrema faibles, $+0.29 e.\text{\AA}^{-3}$ et $-0.20 e.\text{\AA}^{-3}$. Une série de cartes de densité électronique résiduelle tracée dans plusieurs plans pertinents ($S < 0.8 \text{\AA}^{-1}$) sont relativement plates, ce qui concourt à la validation de l'affinement multipolaire (Figure 4.4.2, Figure 4S1 en annexe).

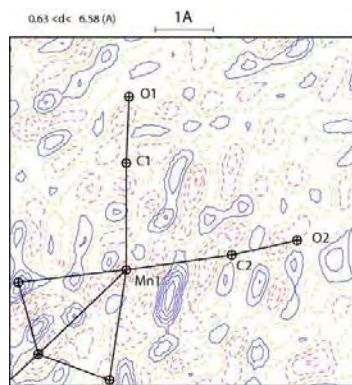


Figure 4.4.2 : cartes de densité électronique résiduelle tracée dans le plan des carbonyles ($S < 0.8 \text{\AA}^{-1}$, isocontours à $0.5 e.\text{\AA}^{-3}$).

Le tableau 4S1 situé en annexe, récapitule l'ensemble des paramètres affinés.

Le tableau 4.4.5 regroupe les paramètres topologiques déduits de l'analyse de la densité électronique expérimentale pour une sélection de BCPs dans $\mathbf{3}_{ab}^+$, ligne 3.

²³ Hirshfeld, F. *Acta Crystallogr., Sect. A* **1976**, A32, 239.

Afin de comparaison, la densité électronique théorique a été calculée (B97D / 6-31G** (Mn), 6-31+G**(F, O, N, C, B et H)) à partir de la structure optimisée (B97D / 6-31G** (Mn), 6-31+G**(F, O, N, C, B et H)) de $\mathbf{3}_{ab}^+$ (en tenant compte de l'anion BF_4^-) par Karinne Miqueu et Jean-Marc Sotiropoulos de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour. L'analyse topologique a ensuite été conduite à l'aide du logiciel AIMAll²⁴ et les résultats sont compilés dans le tableau 4.4.5 en ligne 4.

Dans un souci de comparaison, les paramètres topologiques aux BCPs déduits des analyses de la densité électronique expérimentale et théorique pour $\mathbf{3}_{ab}$, déjà présentés dans le tableau 3.8.2 au Chapitre 3, ont été repris dans ce même tableau, en ligne 1 et 2, respectivement.

		liaison	r_b	$\rho(r_b)$	$\nabla^2\rho(r_b)$	ϵ	$G(r_b)$	$G(r_b)/\rho(r_b)$	$V(r_b)$	$H(r_b)$	
Mn ^(I)	BCPs	Mn1-C1	DRX	1.764	1.02	14.14	0.01	1.49	1.46	-2.00	-0.51
			DFT	1.763	1.07	13.88	0.13	1.37	1.28	-1.76	-0.39
Mn ^(II)			DRX	1.840	0.91	11.34	0.04	1.21	1.34	-1.64	-0.30
			DFT	1.798	1.00	13.24	0.12	1.27	1.27	-1.61	-0.34
BCPs	Mn1-C2			1.769	1.02	14.18	0.06	1.49	1.46	-1.98	-0.49
				1.758	1.07	14.73	0.08	1.42	1.33	-1.81	-0.39
				1.834	0.91	11.39	0.11	1.22	1.34	-1.64	-0.42
				1.823	0.94	12.55	0.14	1.18	1.25	-1.49	-0.30
BCPs	Mn1-C11			2.179	0.44	6.03	41.80	0.48	1.11	-0.54	-0.06
				2.176	0.45	5.03	1.15	0.45	0.99	-0.54	-0.09
non observé											
BCPs	Mn1-C13			2.164	0.47	5.34	5.90	0.47	1.00	-0.57	-0.10
				2.136	0.48	6.44	4.22	0.54	1.12	-0.62	-0.08
non observé											
non observé											
BCPs	Mn1-C14			2.133	0.48	6.50	3.26	0.54	1.12	-0.63	-0.09
				2.147	0.48	5.28	0.85	0.48	0.99	-0.59	-0.11
				2.145	0.48	6.27	3.61	0.53	1.10	-0.62	-0.09
				2.155	0.48	5.10	1.47	0.47	0.97	-0.58	-0.11
BCPs	C11-C12			1.416	2.04	-15.99	0.26	1.90	0.93	-4.91	-3.01
					1.96	-16.90	0.24	0.66	0.34	-2.51	-1.85
				1.414	2.03	-17.23	0.25	1.81	0.89	-4.83	3.02
				1.424	1.99	-17.59	0.20	0.66	0.33	-2.55	-1.89
BCPs	C11-C15			1.421	2.04	-15.79	0.23	1.91	0.93	-4.92	-3.01
					1.96	-16.94	0.24	0.66	0.34	-2.51	-1.85
				1.428	2.00	-17.02	0.25	1.75	0.88	-4.69	-2.94
				1.439	1.93	-16.52	0.20	0.62	0.32	-2.41	-1.78
BCPs	C12-C13			1.427	2.01	-14.96	0.25	1.88	0.94	-4.81	-2.93
				1.437	1.93	-16.50	0.22	0.63	0.33	-2.42	-1.79
				1.423	2.03	-17.07	0.25	1.81	0.89	-4.82	-3.01
				1.425	1.99	-17.88	0.18	0.65	0.32	-2.54	-1.90
BCPs	C13-C14			1.415	2.03	-15.59	0.27	1.89	0.93	-4.88	-2.99
				1.425	1.97	-17.09	0.24	0.67	0.34	-2.54	-1.87
				1.426	1.94	-15.35	0.25	1.71	0.88	-4.50	-2.79
				1.428	1.97	-17.31	0.20	0.65	0.33	-2.52	-1.86

²⁴ AIMAll (Version 13.05.06), Todd A. Keith, TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA, 2013 (aim.tkgristmill.com)

BCPs	C14-C15		1.431	2.02	-15.27	0.25	1.88	0.93	-4.83	-2,95	
			1.428	1.92	-16.43	0.21	0.63	0.33	2.40	3,03	
			1.426	1.94	-15.35	0.25	1.71	0.88	-4.50	-2.79	
			1.433	1.94	-16.71	0.22	0.64	0.33	-2.46	-1.81	
BCPs	O1-C1		1.166	3.17	-16.76	0.01	4.71	1.49	-10.57	-5,86	
			1.181	2.88	16.47	0.02	5.96	2.07	-10.76	-4,8	
			1.147	3.12	12.07	0.04	5.92	1.90	-10.99	5.07	
			1.169	2.97	19.46	0.01	6.33	2.13	-11.31	-4.97	
BCPs	O2-C2		1.169	3.18	-16.96	0.04	4.75	1.49	-10.58	-5,83	
			1.183	2.87	15.95	0.01	5.90	2.06	-10.69	-4,79	
			1.151	3.13	5.52	0.03	5.63	1.80	-10.87	5.24	
			1.160	3.03	21.48	0.00	6.60	2.18	-11.69	-5.09	
Mn ^(I)	BCPs	Mn1-C3	DRX	2.001	0.67	7.26	0.18	0.75	1.12	-0.99	-0.24
			DFT	1.965	0.75	8.31	0.05	0.78	1.04	-0.99	-0.13
Mn ^(II)	BCPs	Mn1-C3	DRX	2.026	0.64	7.16	0.25	0.71	1.12	-0.93	-0.22
			DFT	2.007	0.72	6.41	0.28	0.62	0.91	-0.85	-0.20
BCPs	N1-C3		1.372	2.12	-17.40	0.13	1.99	0.94	-5.21	-3.21	
			1.382	2.04	-18.20	0.10	1.91	0.93	-5.09	-3.30	
			1.362	2.12	-23.07	0.13	1.73	0.82	-5.08	-3.35	
			1.374	2.08	-17.91	0.13	2.03	0.98	-5.32	-3.29	
BCPs	N1-C4		1.390	2.08	-15.34	0.20	2.01	0.96	-5.08	-3.08	
			1.394	2.01	-19.37	0.18	1.63	0.81	-4.61	-3.10	
			1.389	2.03	-18.17	0.17	1.77	0.87	-4.82	-3.05	
			1.391	2.01	-18.31	0.18	1.74	0.87	-4.77	-3.03	
BCPs	N1-C21		1.432	1.82	-12.60	0.05	1.59	0.87	-4.06	-2.47	
			1.438	1.82	-17.98	0.00	1.20	0.66	-3.66	-2.55	
			1.437	1.88	-16.36	0.07	1.54	0.82	-4.23	-2.69	
			1.440	1.80	-17.33	0.02	1.23	0.68	-3.67	-2.44	
BCPs	N2-C3		1.369	2.09	-16.45	0.12	1.99	0.95	-5.13	-3.14	
			1.385	2.03	-17.61	0.09	1.93	0.95	-5.09	-3.32	
			1.358	2.23	-24.88	0.15	1.90	0.85	-5.54	-3.94	
			1.366	2.12	-18.19	0.14	2.12	1.00	-5.50	-3.39	
BCPs	N2-C5		1.386	2.04	-15.86	0.20	1.91	0.93	-4.93	-3.02	
			1.393	2.01	-18.94	0.18	1.69	0.84	-4.70	-3.12	
			1.389	2.01	-17.56	0.19	1.75	0.87	-4.74	-2.99	
			1.389	2.03	-18.81	0.18	1.77	0.87	-4.85	-3.08	
BCPs	N2-C41		1.452	1.75	-12.02	0.17	1.48	0.85	-3.80	-2.32	
			1.460	1.74	-17.11	0.03	0.98	0.56	-3.16	-2.33	
			1.460	1.70	-11.52	0.05	1.40	0.83	-3.62	-2.22	
			1.474	1.65	-14.26	0.02	1.13	0.69	-3.26	-2.13	
BCPs	C4-C5		1.351	2.30	-20.74	0.33	2.26	0.98	-5.96	-3.71	
			1.363	2.23	-21.95	0.38	0.83	0.37	-3.19	-2.45	
			1.357	2.280	-18.19	0.27	2.32	1.02	-5.92	-3.60	

r_b distance interatomique (Å). $\rho(r_b)$ est l'ED ($e\text{Å}^{-3}$). $\nabla^2\rho(r_b)$ est le Laplacien de l'ED ($e\text{Å}^{-5}$). $G(r_b)$, $V(r_b)$ et $H(r_b)$ sont l'énergie cinétique, potentielle et totale de l'ED respectivement, elles sont estimées par l'approximation d'Abramov ($H\text{Å}^{-3}$).

Tableau 4.4.5 : Propriétés topologiques aux BCPs des liaisons sélectionnées.

Le graphe moléculaire issu de l'analyse topologique de la densité électronique expérimentale fait apparaître tous les chemins de liaisons intramoléculaires attendus, sauf pour l'association Cp-Mn, pour lequel un seul point critique de liaison – Mn1-C14 – apparaît. Nous sommes sans doute là dans un cas extrême de la problématique liée à l'observation des

BCPs dans les assemblages Cp-M,²⁵ déjà mentionné à plusieurs reprises dans ce manuscrit, peut-être lié à une moindre qualité de la présente étude de densité de charge.

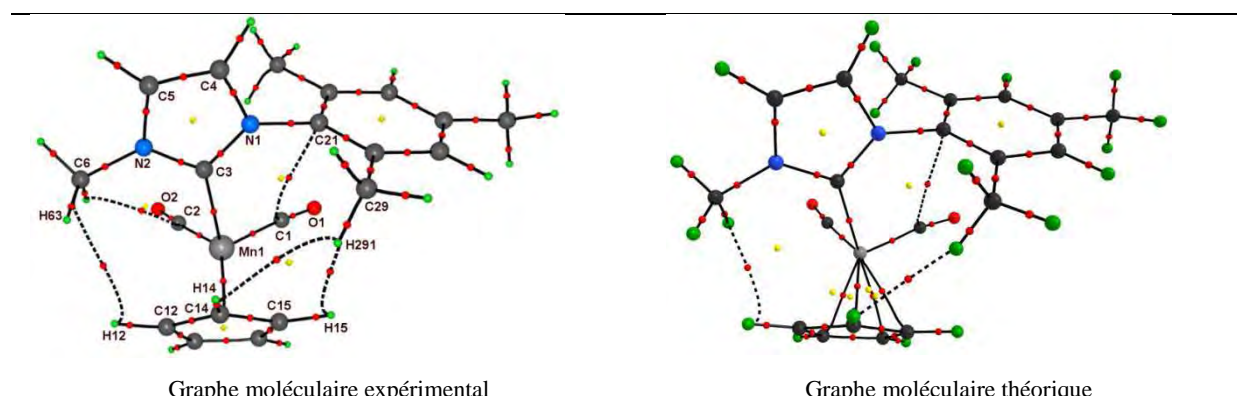


Figure 4.4.3 : Graphes moléculaires du complexe 3_{ab}^+ .

Les caractéristiques topologiques aux BCPs Mn-C restent dans le cation 3_{ab}^+ tout à fait caractéristiques de liaisons de coordination, tout comme pour 3_{ab} (Chapitre 4, page 44). Les élongations des distances Mn1-C1 Mn1-C2 et Mn1-C3 observées dans le cation s'accompagne d'une diminution des densités électroniques aux BCPs.

Toutes les autres liaisons intramoléculaires gardent bien sûr le caractère covalent qu'ils avaient dans leur antécédent neutre. Les variations de distance perceptible pour C1-O1, C2-O2, C3-N1 et C3-N2 ne se traduisent par aucune variation significative des densités électroniques aux BCPs. Nous pouvons noter une très grande dispersion de la valeur du Laplacien pour les liaisons CO, à la fois entre 3_{ab} , 3_{ab}^+ et entre les valeurs expérimentales et calculées. Cette constatation n'est pas inhabituelle et est inhérente à la conjonction d'une très forte densité électroniques, d'une courte distance CO et d'une forte différence d'électronégativité.²⁶

Le tableau 4.4.6 regroupe les charges intégrées déduites des paramètres multipolaires calculés à l'aide du logiciel WinXPro. Il montre une diminution significative de la charge sur

²⁵ (a) Farrugia, L. J.; Evans, C.; Lentz, D.; Roemer, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *131*, 1251; (b) Ananyev, I. V.; Nefedov, S. E.; Lyssenko, K. A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 2736.

²⁶ (a) Volkov, A.; Gatti, C.; Abramov, Y.; Coppens, P. *Acta Crystallogr., Sect. A* **2000**, *56*, 252; (b) Farrugia, L. J.; Evans, C. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 8834; (c) Gatti, C.; Bianchi, R.; Destro, R.; Merati, F. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1992**, *255*, 409; (d) Howard, S. T.; Hursthouse, M. B.; Lehmann, C. W.; Poyner, E. A. *Acta Crystallogr., Sect. B* **1995**, *51*, 328; (e) Henn, J.; Ilge, D.; Leusser, D.; Stalke, D.; Engels, B. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 9442; (f) Swaminathan, S.; Craven, B. M.; Spackman, M. A.; Stewart, R. F. *Acta Crystallogr., Sect. B* **1984**, *40*, 398; (g) Bianchi, R.; Gatti, C.; Adovasio, V.; Nardelli, M. *Acta Crystallogr., Sect. B* **1996**, *52*, 471; (h) B. Iversen, B.; K. Larsen, F.; N. Figgis, B.; A. Reynolds, P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 2227; (i) Volkov, A.; Coppens, P. *Acta Crystallogr., Sect. A* **2001**, *57*, 395; (j) Bytheway, I.; Chandler, G. S.; Figgis, B. N. *Acta Crystallogr., Sect. A* **2002**, *58*, 451; (k) Volkov, A.; Li, X.; Koritsanszky, T.; Coppens, P. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 4283; (l) Farrugia, L. J.; Mallinson, P. R.; Stewart, B. *Acta Crystallogr., Sect. B* **2003**, *59*, 234.

l'atome de manganèse qui passe de +1.0 dans le complexe neutre à +1.4 dans le complexe cationique.

Atome	Z	Charge intégrée (ua)		Charge atomique (ua)	
		Neutre	Cation	Neutre	Cation
Mn	25	23.97	23.64	1.03	1.36
O1	8	9.24	9.07	-1.24	-1.07
O2	8	9.23	9.08	-1.23	-1.08
N1	7	7.92	8.03	-0.92	-1.03
N2	7	7.93	7.93	-0.93	-0.93
C1	6	5.31	5.04	0.69	0.96
C2	6	5.31	5.07	0.69	0.93
C3	6	5.38	5.30	0.62	0.70
C4	6	5.72	5.72	0.28	0.28
C5	6	5.70	5.75	0.30	0.25
C6	6	6.23	6.09	-0.23	-0.09
C11	6	6.20	6.30	-0.20	-0.30
C12	6	6.26	6.32	-0.26	-0.32
C13	6	6.35	6.26	-0.35	-0.26
C14	6	6.35	6.27	-0.35	-0.27
C15	6	6.40	6.25	-0.40	-0.25
C21	6	5.69	5.76	0.31	0.24
C22	6	5.81	5.86	0.19	0.14
C23	6	6.09	6.05	-0.09	-0.05
C24	6	5.89	5.95	0.11	0.05
C25	6	6.10	5.99	-0.10	0.01
C26	6	5.98	5.92	0.02	0.08
C27	6	6.42	6.59	-0.42	-0.59
C28	6	6.57	6.37	-0.57	-0.37
C29	6	6.55	6.42	-0.55	-0.42
H4	1	0.86	0.96	0.14	0.04
H5	1	0.87	0.94	0.13	0.06
H61	1	0.85	0.90	0.15	0.10
H62	1	0.81	0.91	0.19	0.09
H63	1	0.84	0.92	0.16	0.08
H11	1	0.83	0.75	0.17	0.25
H12	1	0.85	0.75	0.15	0.25
H13	1	0.83	0.75	0.17	0.25
H14	1	0.84	0.76	0.16	0.24
H15	1	0.83	0.77	0.17	0.23
H23	1	0.93	0.97	0.07	0.03
H25	1	1.10	0.99	-0.01	0.01
H271	1	0.80	0.77	0.20	0.23
H272	1	0.80	0.78	0.20	0.22
H273	1	0.81	0.79	0.19	0.21
H281	1	0.77	0.85	0.23	0.15
H282	1	0.79	0.89	0.21	0.11
H283	1	0.75	0.88	0.25	0.12
H291	1	0.77	0.85	0.23	0.15
H292	1	0.77	0.84	0.23	0.16
H293	1	0.76	0.83	0.24	0.17
Σ	196	195.97	194.90	0.03	1.10
Valeurs attendues		196	195	0	1
B1			2.46	2.54	
F1			9.94	-0.94	
F2			9.87	-0.87	
F3			9.91	-0.91	
F4			9.90	-0.90	
Σ			42.08		
Valeurs attendues			42	0.03	1.10
				0	1

Tableau 4.4.6 : Densité de charge pour les complexes 3_{ab} et 3_{ab}^+ .

Le tableau 4.4.7 regroupe les variations de charges sommées par ligand. Il montre une augmentation de charge pour les ligands CO et Cp compensée en partie par une diminution de charge pour le ligand NHC. Cette constatation est difficile à rationaliser, en partie à cause de l'incertitude sur la valeur des charges intégrées, aussi par un manque de références pour une telle approche.

	Neutre	Radical	Δ
Mn	1.03	1.36	-0.33
CO	-0.74	-0.17	-0.57
Cp	-1.09	-0.27	-0.82
NHC	0.83	0.18	+0.65

Tableau 4.4.7 : Variations de charges sommées par ligands.

Bien que comme nous l'avons déjà souligné, l'orientation du ligand NHC dans le complexe $\mathbf{3}_{ab}^+$ ne présente pas la conformation typique éclipsée, le graphe moléculaire met cependant clairement en évidence un point critique de liaison entre l'atome de carbone C_{ipso} du groupement aryle attaché à N1 et l'atome de carbone C1 du groupement carbonyle proximal. L'énergie d'interaction estimée en utilisant l'approximation d'Espinoza, Molins et Lecomte, $1.5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ est néanmoins plus faible que dans l'antécédent neutre.

En outre, le graphe moléculaire fait apparaître un contact entre un des atomes d'hydrogène porté par le groupement méthyle attaché à N2, H62, et l'atome de carbone du groupement carbonyle proximal C2, entre H12 et H63 et un contact bifurqué impliquant H291 et H14 et H15. Il est à noter que l'énergie d'interaction pour le contact H62...C2 estimée à $1.4 \text{ kcal.mol}^{-1}$ est du même ordre de grandeur que celle du contact C1...C21 ; ce contact participe donc tout autant à la définition de la conformation du cation $\mathbf{3}_{ab}^+$ à l'état solide.

contact	r_b^a	$\rho(r_b)^b$	$\nabla^2\rho(r_b)^c$	$G(r_b)^d$	$V(r_b)^d$	E_{int}^e
C1...C21	3.125	0.07	0.61	0.04	-0.03	1.52
		0.08	0.79	0.05	-0.04	1.87
H62...C2		0.07	0.53	0.03	-0.03	1.41
		<i>non observé</i>				
H63...H12		0.05	0.55	0.03	-0.02	1.12
		0.05	0.69	0.04	-0.03	1.25
H291...H14		0.04	0.43	0.02	-0.02	0.72
		0.05	0.82	0.04	-0.03	1.5
H291...H15		0.05	0.54	0.03	-0.02	0.92
		<i>non observé</i>				

^a r_b distance interatomique (Å). ^b $\rho(r_b)$ est l'ED ($e\text{Å}^{-3}$). ^c $\nabla^2\rho(r_b)$ est le Laplacien de l'ED ($e\text{Å}^{-5}$). ^d $G(r_b)$ et $V(r_b)$ sont l'énergie cinétique et potentielle de l'ED respectivement, elles sont estimées par l'approximation d'Abramov (HÅ^{-3}), ^e E_{int} est l'énergie d'interaction (kcal.mol^{-1}).

Tableau 4.4.8 : Propriétés topologiques aux BCPs des contacts interatomiques.

Le graphe moléculaire théorique, représenté sur la partie droite de la Figure 5.4.2 met en évidence le même contact C1...C21, avec des caractéristiques topologiques au BCP tout à fait comparables, mais aussi présente quelques disparités au niveau des contacts mettant en jeu les groupements méthyles. Ceci est certainement dû aux faibles différences d'orientation des groupements méthyles dans le modèle optimisé en phase gaz par rapport à la molécule réelle dans son réseau cristallin.

Comme pour son antécédent neutre, l'analyse NBO conduite par K. Miqueu et J.-M. Sotiropoulos de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour, a rationalisé l'interaction C1...C21 par une donation de l'orbitale $\pi_{C_{ipso}=C_{ortho}}$ vers une des orbitales π^*_{CO} . Mais là encore, la valeur calculée $\Delta E(2)$ de $0.8 \text{ kcal.mol}^{-1}$ est à la limite de la signification.

Analyse NBO			
$\pi_{C=C} \rightarrow \pi^*_{C=O}$ interaction impliquée dans le contact majeur C _{Mes} ...C _{CO}			
Spin α		Spin β	
$\Delta E(2)^a$ $\pi_{C=C} \rightarrow \pi^*_{C=O}$	NLMO ^b $\pi_{C=C}$	$\Delta E(2)^a$ $\pi_{C=C} \rightarrow \pi^*_{C=O}$	NLMO ^b $\pi_{C=C}$
0.8	C21 : 45.9% C26 : 37.5% C1 : 0.2% O1 : 0%	0.8	C21 : 45.9 % C26 : 37.5 % C1 : 0.2 % O1 : 0.1 %

^aEnergie stabilisante en kcal.mol^{-1} et ^bNatural Localised Molecular Orbital associée avec l'orbitale $\pi_{C=C}$ impliquée dans l'interaction faible $\pi_{C=C} \rightarrow \pi^*_{C=O}$.

Tableau 4.4.9 : Analyse NBO des interactions dans 3_{ab}^+ .

L'analyse AIM de la densité électronique théorique a été l'occasion de dresser une carte de densité de spin pour le complexe 3^+ . Le tableau 4.4.5 regroupe les valeurs de densités de spin issues du calcul AIM tandis que la Figure 5.4.4 représente une carte de densité de spin. L'un et l'autre montrent une concentration de spin presque exclusivement concentrée sur l'atome de manganèse, ce qui rejoint les résultats de l'étude préliminaire par RPE.

	Spin α	Spin β	Spin $\alpha + \beta$	Spin $\alpha - \beta$
Mn1	12.46	11.44	23.91	1.02
O1	4.57	4.58	9.15	-0.01
O2	4.56	4.56	9.12	0.00
N1	4.13	4.12	8.25	0.01
N2	4.11	4.11	8.22	0.01
C1	2.55	2.57	5.12	-0.03
C2	2.51	2.53	5.04	-0.02
C3	2.63	2.64	5.27	-0.01
C4	2.81	2.80	5.61	0.01
C5	2.80	2.79	5.59	0.01
C6	2.82	2.82	5.63	0.00
C11	3.04	3.05	6.10	-0.01
C12	3.05	3.02	6.07	0.04
C13	3.01	3.03	6.04	-0.03
C14	3.04	3.06	6.09	-0.02
C15	3.06	3.05	6.11	0.01
C21	2.85	2.85	5.70	0.00
C22	2.99	2.99	5.98	0.00
C23	3.00	3.00	6.00	0.00
C24	2.99	2.99	5.99	0.00
C25	3.00	3.00	6.01	0.00
C26	3.00	2.99	5.99	0.00
C27	2.96	2.96	5.93	0.00
C28	2.97	2.97	5.93	0.00
C29	2.96	2.96	5.93	0.00
H11	0.48	0.48	0.96	0.00
H12	0.43	0.43	0.86	0.00
H13	0.43	0.43	0.87	0.00
H14	0.47	0.47	0.95	0.00
H15	0.48	0.48	0.96	0.00
H4	0.47	0.47	0.93	0.00
H5	0.47	0.47	0.93	0.00
H61	0.49	0.49	0.98	0.00
H62	0.44	0.44	0.89	0.00
H63	0.48	0.48	0.96	0.00
H23	0.50	0.50	0.99	0.00
H25	0.50	0.50	1.00	0.00
H271	0.49	0.49	0.99	0.00
H272	0.50	0.50	1.00	0.00
H273	0.50	0.50	1.00	0.00
H281	0.50	0.50	1.00	0.00
H282	0.50	0.50	1.01	0.00
H283	0.50	0.50	0.99	0.00
H291	0.50	0.50	1.01	0.00
H292	0.50	0.50	1.00	0.00
H293	0.50	0.50	1.00	0.00
F1	4.92	4.92	9.85	0.00
F2	4.92	4.92	9.85	0.00
F3	4.92	4.92	9.84	0.00
F4	4.93	4.93	9.85	0.00
B1	1.29	1.29	2.58	0.00

Tableau 4.4.10 : Densité de spin du radical $\mathbf{3}_{ab}^+$ (avec BF_4) issue du calcul AIM.

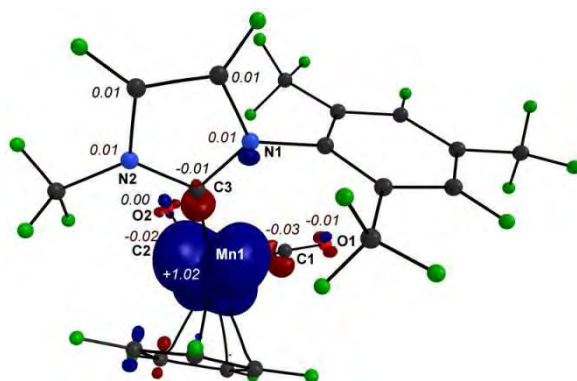


Figure 4.4.4 : Densité de spin pour 3_{ab}^+ (cutoff pour le minimum de densité électronique de 0.005 ua)
(Isocontour à +/- 0.02 ua) bleu : valeur positive et rouge : valeur négative.

Il serait intéressant dans un futur proche d'essayer de déterminer expérimentalement la densité de spin pour ce complexe. Ceci requiert toutefois l'obtention de cristaux de taille millimétrique, ce qui n'est jamais arrivé jusqu'à présent.

V. Conclusion

Les complexes $Cp^{(\cdot)}(CO)_2Mn(NHC)$ (3_{aa-d} , 3_{bb-c} , 3_c et 3_d) sont susceptibles de subir une oxydation à un électron dans une gamme de potentiel relativement faible, en deçà de celui du couple ferrocène/ferrocénium. Les espèces cationiques correspondantes initialement générées par voie électrochimique se sont révélées relativement stables dans des solvants usuels tels que le dichlorométhane ou le THF. Elles ont pu être synthétisées par voie chimique sous l'action du ferrocénium tétrafluoroborate et isolées sous la forme de $3[BF_4]$ avec des rendements quasi quantitatifs. Eu égard à l'instabilité notoirement des cations $Cp^{(\cdot)}Mn(CO)_3$ ou $Cp^{(\cdot)}(CO)_2MnPR_3$, les ligands NHC apparaissent donc comme des ligands de choix pour stabiliser des espèces carbonyles du manganèse(II).

Une mesure préliminaire de susceptibilité magnétique et de RPE plaide pour la formation d'espèces radicalaires du manganèse(II) dans un état bas spin où l'électron célibataire est principalement localisé sur le centre métallique.

La structure de trois complexes représentatifs a été déterminée par diffractions des rayons X révélant, par rapport à leurs antécédents neutres, un allongement significatif des distances Mn-CO et dans une certaine mesure Mn-C_{carbène}, et un pincement de l'angle CO-Mn-CO.

Une étude de densité de charge a pu être conduite sur un représentant de la série, $Cp(CO)_2Mn(ImMes)[BF_4]$, 3_{ab}^+ . L'examen des contacts intramoléculaires au sein du

complexe cationique – leitmotiv de l'ensemble de nos travaux – a révélé l'existence d'une interaction entre le groupement aryle porté par le ligand NHC et un groupement carbonyle, de même nature – donation $\pi_{\text{Cipso-Cortho}} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$ – que dans l'antécédent neutre comme l'a montré un calcul annexe par DFT. L'énergie d'interaction est apparue toutefois plus faible que dans l'antécédent neutre, 1.6 kcal.mol⁻¹ vs. 1.5 kcal.mol⁻¹.

Conclusion générale

La diffraction des rayons X à haute résolution nous a permis de déterminer *de manière expérimentale* la répartition des densités de charges au sein de complexes de manganèse et de fer. L'analyse topologique de la densité électronique selon la théorie AIM de Bader nous a permis ensuite d'extraire un certain nombre d'informations sur le schéma de liaisons, l'existence d'interactions faibles, nous permettant une meilleure compréhension des propriétés structurales et chimiques de ces complexes.

Dans la première partie du travail, sur l'étude structurale du complexe $\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{Me})\text{OEt}$, nous avons discuté du fait que des interactions non-covalentes entre le groupement CH_2 du groupement éthoxy porté par le ligand carbénique et les ligands carbonyles sont susceptibles d'avoir une incidence déterminante sur la conformation des alkylalkoxy carbène du Mn(I) à structure en tabouret de piano.

Nous nous sommes ensuite intéressés aux dérivés proches que sont les complexes aryloxy carbènes $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{Ph})\text{OC}_6\text{H}_2\text{X}_{3-2,4,6}$. L'étude de la topologie de la densité électronique *expérimentale* dans le complexe $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{Ph})\text{OC}_6\text{H}_2\text{Cl}_{3-2,4,6}$ a révélé de manière inattendue l'existence d'une interaction non-covalente entre le groupement aryle et un ligand carbonyle proximal. Nous avons montré qu'au-delà d'une incidence sur la conformation des complexes, ce type d'interaction a aussi une incidence sur les fréquences de vibration ν_{CO} des ligands carbonyles et donc qu'elle biaise leur réponse vis-à-vis de leurs propriétés de donation.

Ensuite, nous avons étudié la topologie de la densité électronique au sein de complexes carbéniques N-hétérocycliques choisis du Mn(I) et du Fe(II) à structure en tabouret de piano, $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{NHC})$ et $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{NHC})$. Nous avons montré qu'une interaction non-covalente entre le groupement aryle attaché à l'atome d'azote du ligand NHC et un groupement carbonyle proximal est également susceptible de se développer au sein de ces complexes. Ce résultat nous a amené à suggérer que ce type d'interaction non-covalente pouvait également s'exercer dans le complexe de Grubbs II. Les complexes de manganèse ont également manifesté une activité remarquable en hydrosilylation d'une variété de cétones et d'aldéhydes avec une grande tolérance vis-à-vis de groupements fonctionnels

Dans la dernière partie, nous avons réalisé la synthèse et la caractérisation structurale de nouveaux complexes NHCs du Mn(II) résultant de l'oxydation à un électron des complexes $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{NHC})$ suscités. Ces complexes radicalaires se sont avérés étonnamment stables et l'un d'entre eux a pu être analysé par diffraction des rayons X à haute résolution, rendant

possible pour la première fois la comparaison de la topologie de la densité électronique d'une espèce moléculaire et de sa forme oxydée.

Partie expérimentale

I. Procédures générales

1. Matériel et produit

Toutes les expériences ont été réalisées sous atmosphère contrôlée à l'aide d'une double rampe vide/azote en utilisant les techniques classiques de Schlenk. La verrerie a été séchée à 120°C dans une étuve pendant au moins 3 heures avant utilisation. Le complexe CpMn(CO)_3 est purifié par recristallisation dans l' Et_2O . La triéthylamine est séchée et distillée sous N_2 . Le *tert*-butylate de potassium est purifié par dissolution dans le THF puis la solution est filtrée sur célite pour éliminer les sels insolubles, le solvant est évaporé, ensuite du toluène est additionné pour former un hétéroazéotrope avec l'eau dans le but de l'éliminer et enfin le solide blanc est séché pour être conservé en boîtes à gants. Les autres réactifs sont commerciaux et utilisés sans purification préalable avant utilisation. Le complexe carbène de manganèse $\text{Cp(CO)}_2\text{Mn=CPh(OEt)}$ est préparé selon une procédure connue¹. Un bain froid fait à partir d'un mélange éthanol/azote liquide est utilisé pour les synthèses réalisées à basse température.

2. Solvants

Le THF et l'éther diéthylique sont fraîchement distillés sur Na/benzophénone. Le toluène est distillé sur sodium fondu. Le pentane, la DMF et le dichlorométhane sont séchés sur CaH_2 et distillés ensuite. Les solvants utilisés pour les colonnes de chromatographie sous N_2 sont dégazés pendant 15-20 minutes par bullage de N_2 à travers une canne à bout fritté. Les solvants deutérés (CDCl_3 , C_6D_6 , CD_2Cl_2) utilisés pour la caractérisation des complexes sont préalablement séchés sur CaH_2 pendant 3 jours à température ambiante puis distillés. Ils sont stockés sur tamis moléculaire 4 Å.

3. Résonance magnétique nucléaire (RMN)

Les analyses RMN ^1H et ^{13}C ont été réalisées sur des spectromètres Bruker AV 300 (^1H 300 MHz, ^{13}C 75 MHz) et AV 400 (^1H 400 MHz, ^{13}C 100 MHz). Les déplacements chimiques δ sont exprimés en ppm par rapport au tétraméthylsilane (TMS) en utilisant le pic résiduel du solvant deutéré comme référence interne. Les constantes de couplage (J) sont exprimées en Hertz (Hz). Les solutions des complexes de manganèse sont filtrées sur célite avant d'être placées dans le tube RMN.

4. Spectroscopie Infrarouge

Les spectres Infra-Rouge en solution sont enregistrés avec une cellule en CaF_2 de 0.1 mm. Les spectres Infra-Rouge de phase solide sont obtenus par analyse de pastille de KBr. Les

spectres sont obtenus à l'aide d'un spectromètre Perkin-Elmer Spectrum 100 FT-IR et d'un spectromètre Perkin Elmer 983 à grille.

5. Spectroscopie de Masse

Les spectres de masse ont été réalisés en électrospray en mode positif sur un Q-Trap Applied Biosystems ou ont été réalisés en impact électronique sur un DSQ Thermo Fisher Scientific par le service commun de spectrométrie de masse de l'Institut de Chimie de Toulouse (ICT).

6. Analyse élémentaire

Les analyses élémentaires ont été effectuées par le service d'analyse élémentaire du Laboratoire de Chimie de coordination (LCC) et par le service d'analyse élémentaire de l'Institut Chimique des Substances Naturelles (ICSN) de Gif-sur-Yvette.

7. Electrochimie

Les mesures électrochimiques ont été effectuées par le service électrochimique du Laboratoire de Chimie de coordination (LCC) à l'aide d'un ensemble potentiogalvanostatique, Autolab PGSTAT 100 piloté par le logiciel GPES version 4.9. La cellule électrochimique d'analyse comprend un montage hermétique à trois électrodes placé dans une cage de Faraday et relié à une double rampe vide/argon. L'électrode de référence est une électrode au calomel saturé (ECS), l'électrode auxiliaire est une grille de platine et l'électrode de travail est un disque de platine de 0.5 mm de diamètre pour les analyses par voltampérométrie cyclique. Pour les électrolyses, l'électrode de travail est une grille de platine de 7cm² de surface. Les compartiments anodiques et cathodiques sont séparés par un fritté. Les comportements électrochimiques des composés ont été étudiés à température ambiante à une concentration de l'ordre de 10⁻³ M dans un milieu comprenant du dichlorométhane ou du THF distillé comme solvant et du tétrabutylammonium de hexafluorophosphate (n-Bu₄NPF₆) (Fluka, 99% puriss. Electrochemical grade) à 0.1 M comme électrolyte support. Avant chaque mesure, la solution est dégazée par bullage d'argon et l'électrode de travail est polie avec une machine à polir (Presi P230).

8. Analyse par diffraction RX

Les données ont été collectées sur un diffractomètre Bruker D8 APEX II (**2_a**, **2_c**, **2_e**, **3_{aa}**, **3_{ab}**, **3_{ac}**, **3_{ad}**, **3_{bc}**, **3_d** et **7_{bc}** à 173K), ou sur un diffractomètre Oxford Diffraction Xcalibur (**7_{bb}** à 173K, **2_d** à 180K) ou un diffractomètre Oxford Diffraction Gemini (**3_{bb}**, **3_c** à 173K). La

radiation utilisé est au molybdène Mo K ($\lambda = 0.71073$) couplé à un système à basse température.

Le traitement des données a été réalisé sur ordinateur en utilisant le programme WinGX system². Les structures ont été résolues en utilisant le programme SIR92³, qui révèle à tout instant la position de la plupart des atomes excepté les hydrogènes. Tous les atomes non-hydrogènes restants ont été localisés par la combinaison habituelle d'affinement par la méthode des moindres carrés sur F^2 en calcul matriciel complet et des synthèses de densité d'électron de différence en utilisant le programme de SHELX⁴. Les facteurs de dispersion atomiques ont été pris dans les tables usuelles. Le terme de dispersion anormale pour les atomes de Mn, Br, ou I ont été inclus dans Fc. On a permis à tous les atomes non-hydrogènes de vibrer de façon anisotropique. Tous les atomes hydrogènes ont été mis à des positions idéalisées (C (sp²)-H = 0.93 Å; Uiso 1.2 fois plus grand que l'Ueq de l'atome de carbone auquel l'atome d'hydrogène est rattaché et leur position a été affiné comme des atomes "riding").

9. Analyse par RX à haute résolution

Un ensemble de données à haute résolution a été rassemblé à 100 K, sur un diffractomètre Oxford Diffraction Gemini pour les complexes (**1**, **2_b**, **3_{ab}**, **7_{ab}**) ou un diffractomètre Bruker D8 APEX II pour les complexes (**1**) à 100K. Les données ont été réduits utilisant la suite de programmes CRYALIS.⁵ Des corrections d'absorption semi-empiriques des harmoniques sphériques ont été appliquées en utilisant l'algorithme SCALE3 ABSPACK comme mis en œuvre dans CRYALIS. Les réflexions résultantes ont été fusionnées dans le groupe de Laue avec l'utilisation du programme SORTAV⁶ pour donner des réflexions uniques jusqu'à une résolution de 1.13 Å⁻¹ (R_{int}). Dans un premier temps, la structure du cristal a été résolue utilisant SIR92³, avec l'affinement par la méthode des moindres carrés sur F^2 en calcul matriciel complet utilisant le SHELXPROGRAM⁴. L'affinement multipolaire ultérieur a été effectué dans le formalisme Hansen-Coppens⁷ en utilisant le pack MoPro⁸. Une contrainte d'électro-neutralité a été appliquée. L'expansion des multipôles était tronquée au niveau de hexadecapole ($l_{max} = 4$) pour Mn et au niveau d'octupole ($l_{max} = 3$) pour les atomes d'oxygènes et de carbones; une liaison H-C définie par un dipôle ($l_{max} = 2$) a été introduite pour les atomes hydrogènes. Les positions et les paramètres d'agitation thermiques ont été d'abord affinés en utilisant des données à haute résolution seulement ($1.1 > S > 0.7$ Å⁻¹). Les positions et les paramètres d'agitation thermiques isotropique pour les atomes hydrogènes ont été laissés varier dans un modèle restreint comme mis en œuvre dans MoPro [C-H = 1.083 Å].

Alors la densité électronique de valence a été ajusté en utilisant des données de basse résolution seulement ($S < 0.7 \text{ \AA}^{-1}$) dans des cycles d'affinement successifs sur les paramètres P_v , $P_{lm\pm}$ et κ' , jusqu'à que la convergence soit atteinte. Pour le Mn, les multipôles ont été d'affinés seulement pour une configuration de valence $3d^5$, les électrons 4s étant placé dans le cœur. Quelques contraintes ont été appliquées à quelques paramètres des multipôles et à quelques paramètres κ/κ' . On a permis aux paramètres des multipôles pour les atomes de carbones des cycles Cp, Ph, et Mes de varier en conservant la symétrie imposée par les groupes fonctionnels. Les paramètres κ et κ' pour les atomes hydrogènes ont été fixés à 1.2. Dans les cycles finaux d'affinement, on a permis à tous les paramètres de varier (dans les limites des contraintes et des restrictions), avec des données pour lequel $I > 3\sigma(I)$, tronqué à 1.1 \AA^{-1} . Le test obligatoire de rigidité Hirshfeld⁹ est respecté pour la plupart des liaisons interatomiques impliquant des atomes légers (C, O, H). Comme attendu, le Mn-C montre de plutôt hautes contradictions, qui sont habituelles pour des atomes avec une masse atomique très différente. Certains des groupements carbonyles n'accomplissent pas aussi le test obligatoire de rigidité; ceci pourrait être dû à une déconvolution incomplète des effets d'agitations thermiques ou à une inadéquation des fonctions radiales du C et de l'O. Selon les résultats de notre affinement, il semble que la fonction radiale ne pouvait pas être mieux optimisée. L'analyse de la topologie de la densité électronique a été faite en utilisant le programme du pack WinXPro.¹⁰

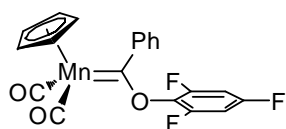
Synthèse

Protocole général pour la synthèse des complexes $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{Ph})\text{OC}_6\text{H}_2\text{X}_3\text{-2,4,6}$ (2_a**: X = F, **2_b**: X = Cl, **2_c**: X = Br, **2_d**: X = I)**

Le trichlorure de bore (solution 1.0 M dans l'hexane, 2.2 éq) est rapidement additionné à une solution de complexe $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{CPh}(\text{OEt})$ (1.0 éq) dans l'hexane refroidie à -60°C et fortement agitée. Le précipité jaune foncé de $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}-\text{Ph}]\text{BCl}_4$ (complexe $[1]^1$) formé est lavé avec de l'hexane froid puis dissout dans du THF à -80°C . Le phénol solide correspondant est additionné (1.1 éq) suivie d'addition de Et_3N (1.5 éq) le mélange réactionnel devient rouge foncé. La réaction est suivie par IR. Ensuite, la solution froide est rapidement filtrée sur une courte colonne d'alumine et le solvant est évaporé sous vide. Le résidu est purifié par colonne chromatographique sur alumine, sous atmosphère inerte. Le produit est élué avec différent mélange de solvant.

(η^5 -cyclopentadiényl)(phenyl(2,4,6-trifluorophenoxy)methylidene)

(dicarbonyl)manganèse(I) (2_a)

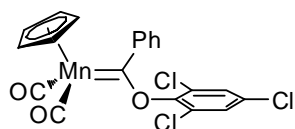


Le complexe (2_a) est synthétisé à partir de [1], généré avec Cp(CO)₂Mn=C(Ph)OEt (620 mg, 2.0 mmol), puis addition de 2,4,6-trifluorophenol (325 mg, 2.2 mmol) en présence de Et₃N (0.42 mL, 3.0 mmol), en suivant la procédure. Le brut réactionnel est purifié par colonne chromatographique sur alumine, sous atmosphère inerte. Le produit rouge est élué avec de l'hexane pur. La solution est concentrée et refroidie à -20°C pour obtenir des cristaux rouges (650 mg, 79%). Des monocristaux de qualité suffisante pour une analyse par diffraction des rayons X sont obtenus par diffusion lente d'hexane dans une solution du complexe dans Et₂O à TA.

RMN ¹H (400.1 MHz, C₆D₆, 25°C) : δ = 7.14 (d, ³J(H,H) = 7.5 Hz, 2H; H_{ortho} Ph), 7.01 (t, ³J(H,H) = 7.5 Hz, 2H; H_{meta} Ph), 6.93 (t, ³J(H,H) = 7.5 Hz, 1H; H_{para} Ph), 6.17 (t, ³J(F,H) = 7.6 Hz, 2H; H_{arom} C₆H₂F₃), 4.45 ppm (s, 5H; C₅H₅); RMN ¹³C{¹H} (100.6 MHz, C₆D₆, 25°C) : δ = 330.8 (Mn=C), 230.3 (Mn-CO), 159.0 (dt, ¹J(C,F) = 247.5 Hz, ³J(C,F) = 14 Hz, C_{para} C₆H₂F₃), 154.6 (ddd, ¹J(C,F) = 250.5 Hz, ³J(C,F) = 15.2 Hz, ³J(C,F) = 6.7 Hz, C_{ortho} C₆H₂F₃), 154.0 (C_{ipso} CPh), 132.3 (m, C_{ipso} OC₆H₂F₃), 128.0, 127.3, 123.2 (Ph), 100.4 (t, ²J(C,F) = 26.8 Hz, C-H C₆H₂F₃), 88.4 ppm (C₅H₅); IR (CH₂Cl₂) : ν = 1979 (vs), 1912 cm⁻¹ (vs) (ν (CO)); IR (hexane) : ν = 1994 (vs), 1984 (vs br), 1937 (vs), 1925 (vs), 1911 cm⁻¹ (s) (ν (CO)); IR (pastille KBr) : ν = 1987, 1930 cm⁻¹ (ν (CO)); Analyse élémentaire calculée (%) pour C₂₀H₁₂F₃MnO₃ : C 58.25, H 2.91; trouvé : C 58.34, H 2.92.

(η^5 -cyclopentadiényl)(phenyl(2,4,6-trichlorophenoxy)methylidene)

(dicarbonyl)manganèse(I) (2_b)

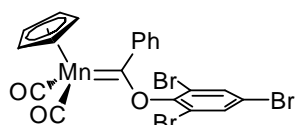


Le complexe (2_b) est synthétisé à partir de [1], généré avec Cp(CO)₂Mn=C(Ph)OEt (310 mg, 1.0 mmol), puis addition de 2,4,6-trichlorophenol (217 mg, 1.1 mmol) en présence de Et₃N (0.21 mL, 1.5 mmol), en suivant la procédure. Le brut réactionnel est purifié par colonne chromatographique sur alumine, sous atmosphère inerte. Le produit rouge est élué avec de l'hexane pur. La solution est concentrée et refroidie à -20°C pour obtenir des cristaux noirs (300 mg, 65%). Des monocristaux de qualité suffisante pour une analyse par diffraction des

rayons X sont obtenus par diffusion lente d'hexane dans une solution du complexe dans Et₂O à TA.

RMN ¹H (400.1 MHz, C₆D₆, 25°C) : δ = 7.38 (d, ³J(H,H) = 7.2 Hz, 2H; H_{ortho} Ph), 7.05 (t, ³J(H,H) = 7.5 Hz, 2H; H_{meta} Ph), 6.98 (t, ³J(H,H) = 7.5 Hz, 1H; H_{para} Ph), 6.93 (s, 2H; H_{arom} C₆H₂Cl₃), 4.43 ppm (s, 5H; C₅H₅); RMN ¹³C{¹H} (100.6 MHz, C₆D₆, 25°C) : δ = 330.5 (Mn=C), 229.9 (Mn-CO), 153.9 (C_{ipso} CPh), 150.8 (C_{ipso} OC₆H₂Cl₃), 131.3 (*para*-C-Cl), 129.4 (*ortho*-C-Cl), 128.7, 128.6, 127.1 (Ph), 124.0 (C-H C₆H₂Cl₃), 88.1 ppm (C₅H₅); IR (CH₂Cl₂) : ν = 1972.5 (vs), 1916 (sh), 1899 cm⁻¹ (vs) (ν(CO)); IR (hexane) : ν = 1994 (s), 1984 (s), 1977 (vs), 1937 (s), 1925 (s), 1910 cm⁻¹ (vs) (ν(CO)); IR (pastille KBr) : ν = 1957, 1894 cm⁻¹ (ν(CO)); Analyse élémentaire calculée (%) pour C₂₀H₁₂Cl₃MnO₃ : C 52.00, H 2.60; trouvé : C 51.76, H 2.26.

**(η⁵-cyclopentadiényl)(phenyl(2,4,6-tribromophenoxy)methylidene)
(dicarbonyl)manganèse(I) (2_c)**

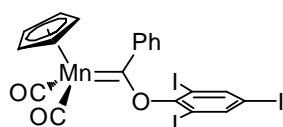


Le complexe (2_c) est synthétisé à partir de [1], généré avec Cp(CO)₂Mn=C(Ph)OEt (310 mg, 1.0 mmol), puis addition de 2,4,6-tribromophenol (365 mg, 1.1 mmol) en présence de Et₃N (0.21 mL, 1.5 mmol), en suivant la procédure. Le brut réactionnel est purifié par colonne chromatographique sur alumine, sous atmosphère inerte. Le produit rouge est élué avec un mélange CH₂Cl₂/hexane 1 :10. La solution est concentrée et refroidie à -20°C pour obtenir des cristaux rouges foncés (445 mg, 75%). Des monocristaux de qualité suffisante pour une analyse par diffraction des rayons X sont obtenus par diffusion lente d'hexane dans une solution du complexe dans THF à TA.

RMN ¹H (400.1 MHz, C₆D₆, 25°C) : δ = 7.54–7.50 (m, 2H; H_{ortho} Ph), 7.38 (s, 2H; H_{arom} C₆H₂Br₃), 7.11–7.00 (m, 3H; H_{meta} + H_{para} Ph), 4.44 ppm (s, 5H; C₅H₅); RMN ¹³C{¹H} (100.6 MHz, C₆D₆, 25°C) : δ = 330.9 (Mn=C), 229.8 (Mn-CO), 154.0 (C_{ipso} CPh), 153.4 (C_{ipso} OC₆H₂Br₃), 135.1 (C-H C₆H₂Br₃), 128.9, 127.1, 124.7 (Ph), 119.3 (*para*-C-Br), 119.0 (*ortho*-C-Br), 88.0 ppm (C₅H₅); IR (CH₂Cl₂) : ν = 1970 (vs), 1898 cm⁻¹ (vs) (ν(CO)); IR (hexane) : ν = 1994 (s), 1884 (s), 1975.5 (vs), 1937 (s), 1924 (s), 1908.5 cm⁻¹ (vs) (ν(CO)); IR (pastille KBr) : ν = 1963, 1890 cm⁻¹ (ν(CO)); Analyse élémentaire calculée (%) pour C₂₀H₁₂Br₃MnO₃ : C 40.36, H 2.02; trouvé : C 40.18, H 1.68.

(η^5 -cyclopentadiényl)(phenyl(2,4,6-triiodophenoxy)methylidene)

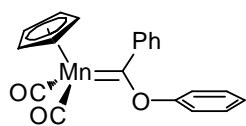
(dicarbonyl)manganèse(I) (2_d)



Le complexe (2_d) est synthétisé à partir de [1], généré avec Cp(CO)₂Mn=C(Ph)OEt (310 mg, 1.0 mmol), puis addition de 2,4,6-triiodophenol (520 mg, 1.1 mmol) en présence de Et₃N (0.21 mL, 1.5 mmol), en suivant la procédure. Le produit rouge est élué avec un mélange CH₂Cl₂/hexane 1 :10. La solution est concentrée et refroidie à -20°C pour obtenir des cristaux rouges (515 mg, 70%). Des monocristaux de qualité suffisante pour une analyse par diffraction des rayons X sont obtenus par diffusion lente d'hexane dans une solution du complexe dans THF à TA.

RMN ¹H (400.1 MHz, C₆D₆, 25°C) : δ = 7.96 (s, 2H; H_{arom} C₆H₂I₃), 7.69 (d, ³J(H,H) = 6.5 Hz, 2H; H_{ortho} Ph), 7.17–7.06 (m, 3H; H_{meta} + H_{para} Ph), 4.45 ppm (s, 5H; C₅H₅); RMN ¹³C{¹H} (100.6 MHz, C₆D₆, 25°C) : δ = 331.9 (Mn=C), 229.7 (Mn–CO), 159.3 (C_{ipso} OC₆H₂I₃), 154.3 (C_{ipso} CPh), 147.6 (C–H C₆H₂I₃), 129.2, 127.0, 125.5 (Ph), 93.5 (*ortho*-C–I), 91.1 (*para*-C–I), 87.9 ppm (C₅H₅); IR (CH₂Cl₂) : ν = 1967.5 (vs), 1896.5 cm⁻¹ (vs) (ν(CO)); IR (hexane) : ν = 1963 (w), 1890 (m), 1975 (vs), 1935 (w), 1924 (m), 1909 cm⁻¹ (vs) (ν(CO)); IR (pastille KBr) : ν = 1964, 1896 cm⁻¹ (ν(CO)); Analyse élémentaire calculée (%) pour C₂₀H₁₂I₃MnO₃ : C 32.61, H 1.63; trouvé : C 32.69, H 1.18.

(η^5 -cyclopentadiényl)(phenyl(phenoxy)methylidene)(dicarbonyl)manganèse(I) (2_e)

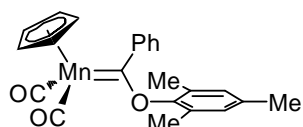


Le complexe (2_e) est synthétisé à partir de [1], généré avec Cp(CO)₂Mn=C(Ph)OEt (620 mg, 2.0 mmol), puis addition de phenol (520 mg, 1.1 mmol) en présence de Et₃N (0.42 mL, 3 mmol), en suivant la procédure. Le brut réactionnel est purifié par colonne chromatographique sur alumine, sous atmosphère inerte. Le produit rouge clair est élué avec un mélange hexane/Et₂O 95/5. La solution est concentrée et refroidie à -20°C pour obtenir des cristaux rouge (608 mg, 85%). Des monocristaux de qualité suffisante pour une analyse par diffraction des rayons X sont obtenus par diffusion lente d'hexane dans une solution du complexe dans Et₂O à TA.

RMN ¹H (400.1 MHz, [D₈]toluene, 25°C) : δ = 7.08–6.74 (m, 10H; CPh + OPh), 4.37 ppm (s, 5H; C₅H₅); ¹³C{¹H} RMN (100.6 MHz, [D₈]toluene, 25°C) : δ = 331.6 (Mn=C), 230.7 (Mn–CO), 159.2 (C_{ipso} OPh), 155.0 (C_{ipso} CPh), 129.4, 127.5, 127.1, 124.8, 124.3, 121.9 (C–H CPh + OPh), 87.7 ppm (C₅H₅); IR (CH₂Cl₂) : ν = 1965, 1899 cm⁻¹ (vs) (ν(CO)); IR (hexane) : ν = 1982 (m), 1976 (m), 1970 (s), 1925 (m), 1917 (sh), 1913 (vs) cm⁻¹ (vs)

($\nu(\text{CO})$); IR (KBr pastille) : $\nu=1960, 1906 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu(\text{CO})$); Analyse élémentaire calculée (%) pour $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{MnO}_3$: C 67.04, H 4.19; trouvé : C 67.03, H 4.03.

**(η^5 -cyclopentadiényl)(phenyl(2,4,6-triméthylphenoxy)méthylidène)
(dicarbonyl)manganèse(I) (2_f)**



Le complexe (2_f) est synthétisé à partir de [1], généré avec $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{Ph})\text{OEt}$ (620 mg, 2.0 mmol), 2.2 mmol), puis addition de 2,4,6-triméthylphénol (300 mg, 2.2 mmol) en présence de Et_3N (0.42 mL, 3 mmol), en suivant la procédure. Le brut réactionnel est purifié par colonne chromatographique sur alumine, sous atmosphère inerte. Le produit rouge clair est élué avec un mélange hexane/ Et_2O 95/5. La solution est concentrée et refroidie à -20°C pour obtenir des cristaux oranges (640 mg, 80%).

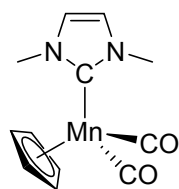
RMN ^1H (400.1 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C) : $\delta = 7.34\text{--}7.28$ (m, 3H; $\text{H}_{meta} + \text{H}_{para}$ Ph), $7.24\text{--}7.20$ (m, 2H; H_{ortho} Ph), 6.90 (s, 2H; H_{arom} Mes), 4.62 (s, 5H; C_5H_5), 2.28 (s, 3H; *para*- CH_3), 2.24 ppm (s, 6H; *ortho*- CH_3); RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.6 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C) : $\delta = 333.5$ (Mn=C), 230.3 (Mn-CO), 155.0 (C_{ipso} OMe), 154.5 (C_{ipso} CPh), 135.4 (*para*-C-Me Mes), 129.6 (*ortho*-C-Me Mes), 129.4, 128.1, 127.1 (Ph), 123.7 (C-H Mes), 87.3 (C_5H_5), 20.5 (*para*- CH_3), 16.9 ppm (*ortho*- CH_3); IR (CH_2Cl_2) : $\nu = 1957, 1892 \text{ cm}^{-1}$ (vs) ($\nu(\text{CO})$); IR (hexane) : $\nu = 1978$ (s), 1972 (m), 1963 (vs), 1920 (s), 1911 (sh), 1906 cm^{-1} (vs) ($\nu(\text{CO})$); IR (pastille KBr) : $\nu = 1961, 1892 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu(\text{CO})$); Analyse élémentaire calculée (%) pour $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{MnO}_3$: C 69.00, H 5.25; trouvé : C 68.86, H 5.28.

Protocole général pour la synthèse des complexes [$\eta^5\text{-Cp}^{(')}$]($\text{CO})_2\text{Mn}(\text{NHC})$] :

L'imidazol(in)-2-ylidène libre est généré par addition de *tert*-butylate de potassium (1.1 équiv.) sur une suspension du sel d'imidazolium correspondant (1.0 équ.) dans le THF (50 mL) à température ambiante. Le milieu réactionnel est laissé sous agitation pendant 30 minutes pour donner une solution généralement laiteuse qui est canulée sur une solution de cymantène $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ ou de méthylcymantène $\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})_3$ (1.0 mmol) dans le THF (250 mL). Le milieu réactionnel est irradié à l'aide d'une lampe à mercure basse pression (150 W). On maintient un léger bullage d'azote tout au long de la réaction afin d'éliminer le CO qui est libéré lors de la réaction. Après 1 h d'irradiation, la solution est filtrée sur une colonne d'alumine (Brockmann type III, L ~ 5 cm). Les volatiles sont ensuite éliminés sous vide pour donner une huile jaune foncé. Cette dernière est purifiée sur une colonne chromatographique

sur alumine en utilisant le pentane comme éluant pour éliminer le produit de départ et le diéthyl éther pour éluer le produit de réaction. Les complexes ont été cristallisés par les méthodes décrites ci-dessous.

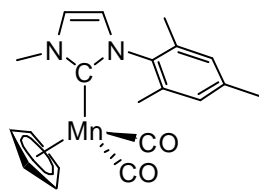
(η^5 -cyclopentadiényl)(1,3-diméthylimidazol-2-ylidène)(dicarbonyl)manganèse(I) (3_{aa}**)**



A partir du triflate de 1,3-diméthylimidazolium (985 mg, 4.0 mmol) et en suivant la procédure générale avec KO t Bu (500 mg, 4.45 mmol) et le précurseur méthylcymantène Cp'Mn(CO)₃ (872 mg, 4.0 mmol), le produit est isolé sous forme d'un solide jaune (613 mg, 56%). Des monocristaux de qualité suffisante pour une analyse par diffraction des rayons X sont obtenus par refroidissement d'une solution concentrée du complexe dans Et₂O.

RMN ¹H (400.1 MHz, CD₂Cl₂, 25°C): δ = 6.91 (s, 2H, CH_{3,4}), 4.42 (s, 5H, CH_{Cp}), 3.81 (s, 6H, CH_{3 Me}); RMN ¹³C{¹H} (100.6 MHz, CD₂Cl₂): δ = 235.2 (CO), 198.6 (C-Mn), 122.6 (CH_{3,4}), 81.9 (CH_{Cp}), 38.8 (CH₃). IR (in CH₂Cl₂) ν = 1906 – 1831 cm⁻¹, IR (in THF) ν = 1909, 1840 cm⁻¹, IR (in Et₂O) ν = 1916, 1848 cm⁻¹. MS (ESI) m/z (%) 273 [M]⁺ (3), 216.0 [M – 2 CO]⁺ (100). E_{1/2} = -0.225 V/FeCp₂^{0/+}. Analyse Élémentaire calculée (%) pour C₁₂H₁₃MnN₂O₂ (272.18): C 52.95, H 4.81, N 10.29. Trouvée: C 52.80, H 4.78, N 10.06.

(η^5 -cyclopentadiényl)(1-mésityl-3-méthylimidazol-2-ylidène)(dicarbonyl)manganèse(I) (3_{ab}**)**

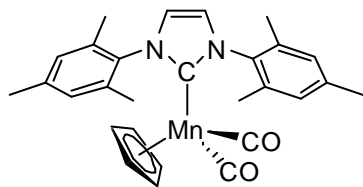


A partir de l'iodure de 1-mésityl-3-méthyl-imidazolium (1.31 g, 4.0 mmol) et en suivant la procédure générale avec KO t Bu (500 mg, 4.45 mmol) et le précurseur CpMn(CO)₃ (816 mg, 4.0 mmol), le produit est isolé sous forme d'un solide jaune (1.23 g, 80%). Des monocristaux de qualité suffisante pour une analyse par diffraction des rayons X sont obtenus par diffusion lente de pentane dans une solution du complexe dans CH₂Cl₂.

RMN ¹H (400.1 MHz, CD₂Cl₂, 25°C) : δ = 7.11 (s, 1H, CH_{Im-4,5}), 6.98 (s, 2H, CH_{Mes}), 6.76 (s, 1H, CH_{Im-4,5}), 4.31 (s, 5H, CH_{Cp}), 3.87 (s, 3H, N-CH₃), 2.35 (s, 3H, CH_{3 p-Mes}), 1.91 (s, 6H, CH_{3 o-Mes}); RMN ¹³C{¹H} (100.6 MHz, CD₂Cl₂) : δ = 234.8 (CO), 201.0 (N₂C), 138.6, 138.4, 136.6 (C_{Mes}), 129.1 (CH_{Mes}), 124.1 (CH_{Im-4,5}), 123.3 (CH_{Im-4,5}), 82.1 (CH_{Cp}), 39.4 (N-CH₃), 21.3 (CH_{3 p-Mes}), 18.2 (CH_{3 o-Mes}). IR (CH₂Cl₂) ν_{CO} = 1909, 1835 cm⁻¹. IR (THF) ν_{CO} = 1914, 1845 cm⁻¹. MS (ESI positif) m/z (%) 415 [M + K]⁺ (7), 399 [M + Na]⁺ (15), 376 [M]⁺ (95), 320 [M – 2 CO]⁺ (100), 201 [(IMeMes)H]⁺ (47). E_{1/2} = - 0.266 V / (Fc⁺/Fc). Analyse

Elémentaire calculée (%) pour $C_{20}H_{21}MnN_2O_2$ ($376.34 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) : C 63.83, H 5.62, N 7.44.
 Trouvée : C 63.62, H 5.71, N 7.37.

(η^5 -cyclopentadiényl)(1,3-dimésitylimidazol-2-ylidène)(dicarbonyl)manganèse(I) (3_{ac})

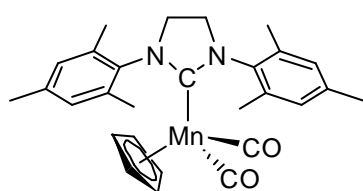


A partir du chlorure de 1,3-dimésitylimidazolium (1.36 g, 4.0 mmol) et en suivant la procédure générale avec $KOtBu$ (500 mg, 4.45 mmol) et le précurseur $CpMn(CO)_3$ (816 mg, 4 mmol), le produit est isolé sous forme d'un solide jaune (1.55 g,

80%). Des monocristaux de qualité exploitable pour une analyse par diffraction des rayons X sont obtenus par diffusion lente de pentane dans une solution du complexe dissout dans du CH_2Cl_2 .

RMN 1H (400.1 MHz, CD_2Cl_2 , $25^\circ C$) : $\delta = 7.03$ (s, 4H, CH_{Mes}), 6.97 (s, 2H, $CH_{Im-4,5}$), 3.98 (s, 5H, CH_{Cp}), 2.38 (s, 6H, CH_3_{p-Mes}), 2.09 (s, 12H, CH_3_{o-Mes}); RMN $^{13}C\{^1H\}$ (100.6 MHz, CD_2Cl_2) : $\delta = 234.7$ (CO), 203.1 (N_2C), 138.9, 138.4, 136.5 (C_{Mes}), 129.3 (CH_{Mes}), 124.6 ($CH_{Im-4,5}$), 81.8 (CH_{Cp}), 21.3 (CH_3_{p-Mes}), 18.5 (CH_3_{o-Mes}). IR (CH_2Cl_2) $\nu_{CO} = 1908, 1836 \text{ cm}^{-1}$. IR (THF) $\nu_{CO} = 1914, 1846 \text{ cm}^{-1}$. MS (ESI) m/z (%) 480 (100) $[M]^+$, 424 $[M - 2 CO]^+$ (85), 305 $[IMesH]^+$ (20). $E_{1/2} = -0.297 \text{ V} / (Fc^+/Fc)$. Analyse Elémentaire calculée (%) pour $C_{28}H_{29}MnN_2O_2$ ($480.49 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) : C 69.99, H 6.08, N 5.83. Trouvée Trouvée : C 69.87, H 6.25, N 5.80.

(η^5 -cyclopentadiényl)(1,3-dimésitylimidazolin-2-ylidène)(dicarbonyl)manganèse(I) (3_{ad})



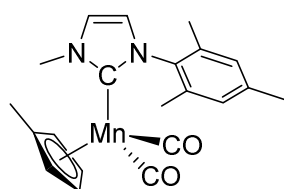
A partir du chlorure de 1,3-dimésitylimidazolium (906 mg, 2.64 mmol) et en suivant la procédure générale avec $KOtBu$ (325 mg, 2.90 mmol) et le précurseur $CpMn(CO)_3$ (539 mg, 2.64 mmol), le produit est isolé sous forme d'un solide jaune

(1.00 g, 78%). Des monocristaux de qualité suffisante pour une analyse par diffraction des rayons X sont obtenus par diffusion lente de pentane dans une solution du complexe dans Et_2O .

RMN 1H (400.1 MHz, CD_2Cl_2 , $25^\circ C$) : $\delta = 7.03$ (s, 4H, CH_{Mes}), 4.01 (s, 5H, CH_{Cp}), 3.83 (s, 4H, $CH_{Im-4,5}$), 2.37 (s, 6H, CH_3_{p-Mes}), 2.34 (s, 12H, CH_3_{o-Mes}); RMN $^{13}C\{^1H\}$ (100.6 MHz, CD_2Cl_2) : $\delta = 234.9$ (CO), 234.2 (N_2C), 139.1, 137.9, 137.2 (C_{Mes}), 129.6 (CH_{Mes}), 82.0 (CH_{Cp}), 52.1 ($CH_2_{Im-4,5}$), 21.2 (CH_3_{p-Mes}), 18.5 (CH_3_{o-Mes}). IR (CH_2Cl_2) : $\nu_{CO} = 1910, 1838 \text{ cm}^{-1}$, IR (THF) : $\nu_{CO} = 1916, 1849 \text{ cm}^{-1}$. MS (ESI) m/z (%) 482 $[M]^+$ (100), 426 $[M - 2 CO]^+$ (25),

325 [SIMes + NH₄]⁺ (50), 307 [SIMes + H]⁺ (13). E_{1/2} = - 0.297 V / (Fc⁺/Fc). Analyse Élémentaire calculée (%) pour C₂₈H₃₁MnN₂O₂ (482.18): C 69.70, H 6.48, N 5.81. Trouvée: C 6.71, H 6.39, N 5.75.

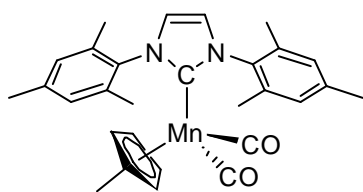
**(η⁵-méthylcyclopentadiényl)(1-mésityl-3-méthylimidazol-2-ylidène)
(dicarbonyl)manganèse(I) (3_{bb})**



A partir de l'iodure de 1-mésityl-3-méthyl-imidazolium (1.17 g, 3.6 mmol) et en suivant la procédure générale avec KO^tBu (450 mg, 4.0 mmol) et le précurseur méthylcymantène Cp^{*}Mn(CO)₃ (785 mg, 3.6 mmol), le produit est isolé sous forme d'un solide jaune (1.35 g, 97%). Des monocristaux de qualité suffisante pour une analyse par diffraction des rayons X sont obtenus par diffusion lente de pentane dans une solution du complexe dans du THF.

RMN ¹H (400.1 MHz, CD₂Cl₂, 25°C) : δ = 7.11 (s, 1H, CH_{Im-4,5}), 6.98 (s, 2H, CH_{Mes}), 6.75 (s, 1H, CH_{Im-4,5}), 4.19 (s, 4H, CH_{Cp^{*}}), 4.15 (s, 4H, CH_{Cp^{*}}), 3.89 (s, 3H, N-CH₃), 2.36 (s, 3H, CH_{3 p-Mes}), 1.92 (s, 6H, CH_{3 o-Mes}), 1.74 (s, 3H, CH_{3 Cp^{*}}); RMN ¹³C{¹H} (100.6 MHz, CD₂Cl₂): δ = 235.0 (CO), 202.1 (N₂C), 138.6 (C_{Mes}), 138.5 (C_{Mes}), 136.5 (C_{Mes}), 129.1 (CH_{Mes}), 124.0, 123.3 (CH_{Im-4,5}), 98.7 (C_{Cp^{*}}), 82.9 (CH_{Cp^{*}}), 80.5 (CH_{Cp^{*}}), 39.4 (N-CH₃), 21.3 (CH_{3 p-Mes}), 18.3 (CH_{3 o-Mes}), 13.8 (CH_{3 Cp^{*}}). IR (CH₂Cl₂) : ν_{CO} = 1906, 1831 cm⁻¹. IR (THF) : ν_{CO} = 1910, 1842 cm⁻¹. MS (ESI) m/z (%) 429 [M + K]⁺ (5), 413 [M + Na]⁺ (12), 390 [M]⁺ (43), 334 [M - 2 CO]⁺ (100), 201 [(IMeMes)H]⁺ (33). E_{1/2} = -0.303 V / (Fc⁺/Fc). Analyse Élémentaire calculée (%) pour C₂₁H₂₃MnN₂O₂ (390.37) : C 64.61, H 5.94, N 7.18. Trouvée : C 64.63, H 5.93, N 7.11.

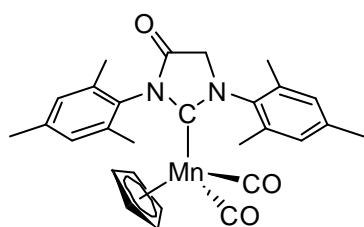
**(η⁵-méthylcyclopentadiényl)(1,3-dimésitylimidazol-2-ylidène)(dicarbonyl)manganèse(I)
(3_{bc})**



A partir du chlorure de 1,3-dimésitylimidazolium (1.36 g, 4.0 mmol) et en suivant la procédure générale avec KO^tBu (500 mg, 4.45 mmol) et le précurseur méthylcymantène Cp^{*}Mn(CO)₃ (872 mg, 4.0 mmol), le produit est isolé sous forme d'un solide jaune (1.50 g, 75%). Des monocristaux de qualité exploitable pour une analyse par diffraction des rayons X sont obtenus par diffusion lente de pentane dans une solution du complexe dans du THF.

RMN ^1H (400.1 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C) : $\delta = 7.04$ (s, 4H, CH_{Mes}), 6.95 (s, 2H, $\text{CH}_{\text{Im-4,5}}$), 3.93 (s, 2H, $\text{CH}_{\text{Cp}'}$), 3.69 (s, 2H, $\text{CH}_{\text{Cp}'}$), 2.38 (s, 6H, $\text{CH}_3_{p\text{-Mes}}$), 2.10 (s, 12H, $\text{CH}_3_{o\text{-Mes}}$), 1.59 (s, 3H, $\text{CH}_3_{\text{Cp}'}$); RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.6 MHz, CD_2Cl_2) : $\delta = 235.0$ (CO), 204.2 (N_2C), 138.8, 138.6, 136.5 (C_{Mes}), 129.3 (CH_{Mes}), 124.4 ($\text{CH}_{\text{Im-4,5}}$), 96.3 ($\text{C}_{\text{Cp}'}$), 82.9, 80.6 ($\text{CH}_{\text{Cp}'}$), 21.3 ($\text{CH}_3_{p\text{-Mes}}$), 18.5 ($\text{CH}_3_{o\text{-Mes}}$), 13.7 ($\text{CH}_3_{\text{Cp}'}$). IR (CH_2Cl_2) : $\nu_{\text{CO}} = 1905, 1832 \text{ cm}^{-1}$. IR (THF) : $\nu_{\text{CO}} = 1910, 1844 \text{ cm}^{-1}$. MS (ESI) m/z (%) 533 [$\text{M} + \text{K}$] $^+$ (2), 517 [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$ (15), 494 [M] $^+$ (100), 438 [$\text{M} - 2 \text{CO}$] $^+$ (50), 305 [IMesH] $^+$ (60). $E_{1/2} = -0.337 \text{ V} / (\text{Fc}^+/\text{Fc})$. Analyse Élémentaire calculée (%) pour $\text{C}_{29}\text{H}_{31}\text{MnN}_2\text{O}_2$ (494.52): C 70.44, H 6.32, N 5.66. Trouvée : C 70.25, H 6.44, N 5.55.

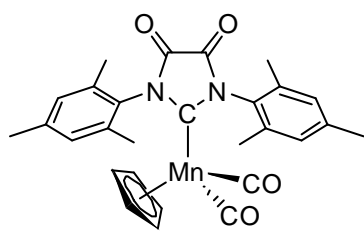
(η^5 -cyclopentadiényl)(1,3-dimésityl-4-oxoimidazolin-2-ylidène)(dicarbonyl)manganèse(I) (3c)



Une solution de LiHMDS (1M dans le THF, 8.4 mL, 8.4 mmol, 2.1 eq) est ajoutée lentement à 0°C sur une suspension de chlorure de 4-hydroxy-1,3-dimésitylimidazolium (1.36 g, 4.0 mmol) dans le THF (50mL). La solution jaune claire résultante est canulée sur une solution du complexe $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ (816 mg, 4.0 mmol) dans le THF (250 mL) et le mélange est irradié pendant 1 heure. Après photolyse, un excès de NH_4Cl solide est additionné pour protoner le squelette arrière du carbène. Après purification dans les mêmes conditions que la procédure générale, le produit est isolé sous forme d'un solide jaune (794 mg, 40%). Des monocristaux de qualité exploitable pour une analyse par diffraction des rayons X sont obtenus par refroidissement à -20°C d'une solution concentrée du complexe dans Et_2O .

RMN ^1H (400.1 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C) : $\delta = 7.03$ (s, 2H, CH_{Mes}), 7.02 (s, 2H, CH_{Mes}), 4.22 (s, 2H, CH_2), 4.00 (s, 5H, CH_{Cp}), 2.35 (s, 3H, $\text{CH}_3_{p\text{-Mes}}$), 2.33 (s, 3H, $\text{CH}_3_{p\text{-Mes}}$), 2.25 (s, 6H, $\text{CH}_3_{o\text{-Mes}}$), 2.19 (s, 6H, $\text{CH}_3_{o\text{-Mes}}$); RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.6 MHz, CD_2Cl_2) : $\delta = 254.8$ (N_2C), 232.4 (Mn-CO), 171.5 (C=O), 139.7, 139.4, 137.8, 137.4, 136.3, 133.7 (C_{Mes}), 130.1, 129.6 (CH_{Mes}), 82.7 (CH_{Cp}), 55.8 (CH_2), 21.3, 21.1 ($\text{CH}_3_{p\text{-Mes}}$), 18.7, 18.3 ($\text{CH}_3_{o\text{-Mes}}$). IR (CH_2Cl_2) : $\nu_{\text{CO}} = 1928, 1860, 1742 \text{ cm}^{-1}$; IR (THF) : $\nu_{\text{CO}} = 1929, 1865, 1749 \text{ cm}^{-1}$; IR (Et_2O) : $\nu_{\text{CO}} = 1934, 1872, 1752 \text{ cm}^{-1}$; IR (Pentane) : $\nu = 1939, 1878, 1735 \text{ cm}^{-1}$. $E_{1/2} = -0.074 \text{ V} / (\text{Fc}^+/\text{Fc})$. MS (EI) m/z (%) 496 [M] $^+$ (3), 440 [$\text{M} - 2 \text{CO}$] $^+$ (87), 320 [$(\text{IMes-OH})\text{H}$] $^+$ (9), 119 [Mes] $^+$ (100).

(η^5 -cyclopentadiényl)(1,3-dimésityl-4,5-dioxoimidazolin-2-ylidène)(dicarbonyl)manganèse(I) (3d)



A une solution du complexe $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{SIMes}=\text{O})]$ (50 mg, 0.1 mmol) dans CH_2Cl_2 (5 mL), un excès de triéthylamine est ajouté, de l'oxygène gaz sec est mis à barboter dans la solution pendant 5 min. La solution devient marron foncé et est agitée 24 heures. La réaction est contrôlée par IR.

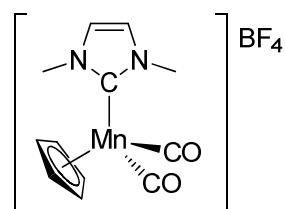
Lorsque la réaction est complète, la solution est filtrée sur célite et le produit est cristallisé par diffusion lente de pentane dans la solution du complexe dans CH_2Cl_2 pour donner des cristaux marrons (41.1 mg, 80%). Des monocristaux adaptés pour une analyse par diffraction des rayons X sont obtenus par diffusion lente de pentane dans une solution du complexe dans CH_2Cl_2 .

RMN ^1H (400.1 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C) : $\delta = 7.06$ (s, 4H, CH_{Mes}), 4.33 (s, 5H, CH_{Cp}), 2.37 (s, 6H, $\text{CH}_3_{p\text{-Mes}}$), 2.17 (s, 12H, $\text{CH}_3_{o\text{-Mes}}$); RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.6 MHz, CD_2Cl_2) : $\delta = 259.2$ (N_2C), 229.8 (Mn-CO), 152.5 (C=O), 140.7, 137.2, 133.5 (C_{Mes}), 130.1 (CH_{Mes}), 87.1 (CH_{Cp}), 21.3 ($\text{CH}_3_{p\text{-Mes}}$), 18.5 ($\text{CH}_3_{o\text{-Mes}}$). IR (CH_2Cl_2) : $\nu_{\text{CO}} = 1968, 1911, 1741 \text{ cm}^{-1}$; IR (THF) : $\nu = 1961, 1907, 1749 \text{ cm}^{-1}$. MS (ESI) m/z (%) 549 $[\text{M} + \text{K}]^+$ (23), 533 $[\text{M} + \text{Na}]^+$ (99), 528 $[\text{M} + \text{NH}_4]^+$ (50), 511 $[\text{M} + \text{H}]^+$ (100), 477 $[\text{M} - 2 \text{OH} + \text{H}]^+$ (28), 455 $[\text{M} - 2 \text{CO} + \text{H}]^+$ (62). $E_{1/2} = 0.398 \text{ V} / (\text{Fc}^+/\text{Fc})$.

Protocole général B : synthèse des complexes $[(\eta^5\text{-RCp})\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CO})_2(\text{NHC})](\text{BF}_4)$:

A 0°C, le tétrafluoroborate de ferrocénium (1.0 équiv.) est ajouté en une fois sous forme solide à une solution jaune du complexe de Mn^{I} (1.0 équiv.) dans CH_2Cl_2 (5 mL). La solution devient foncée, puis s'éclaircit pour donner après 30 minutes d'agitation une solution orange. Le solvant est évaporé et le brut résiduel est lavé avec Et_2O (4 x 5 mL) pour éliminer le ferrocène.

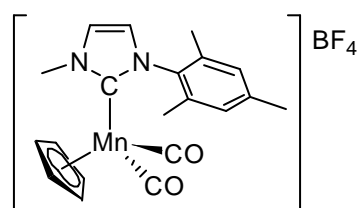
Tétrafluoroborate de $(\eta^5\text{-méthylcyclopentadiényl})(1,3\text{-diméthylimidazol-2-ylidène})$ (dicarbonyl)manganèse(II) (3_{aa}^+)



A partir de $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{IMe})]$ (157 mg, 0.58 mmol) et du tétrafluoroborate de ferrocénium (158 mg, 0.58 mmol), le complexe est obtenu sous la forme d'un solide orange (200 mg, 96%).

IR (CH_2Cl_2) : $\nu = 2036, 1961 \text{ cm}^{-1}$. RPE (CH_2Cl_2 , TA) : $g_1 = 2.163$, $g_2 = 1.97$; RPE (CH_2Cl_2 , 150 K) : $g = 2.14$, $a = 110 \text{ g}$. Mesure Magnétique : $\chi / g = 5.38 \times 10^{-4} \text{ emu}$; $\mu = 1.57 \text{ M B}$.

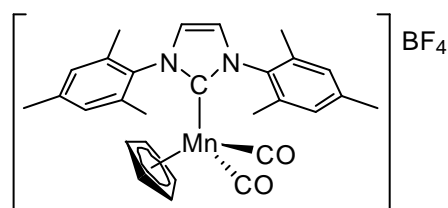
Tétrafluoroborate de (η^5 -cyclopentadiényl)(1-mésityl-3-méthylimidazol-2-ylidène) (dicarbonyl)manganèse(II) (3_{ab}^+)



En partant de $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{IMeMes})]$ (147 mg, 0.39 mmol) et du tétrafluoroborate de ferrocénium (105 mg, 0.39 mmol), le complexe est obtenu sous la forme d'un solide orange (179 mg, 99%). Des monocristaux de qualité exploitable pour une analyse par diffraction des rayons X sont obtenus par diffusion lente de pentane dans une solution du complexe dans CH_2Cl_2 .

IR (CH_2Cl_2) : $\nu = 2037, 1953 \text{ cm}^{-1}$. Mesure magnétique : $\chi/g = 4.03 \times 10^{-6} \text{ emu}$; $\mu = 0.098 \text{ M B}$.

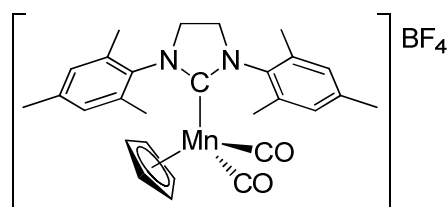
Tétrafluoroborate de (η^5 -cyclopentadiényl)(1,3-dimésitylimidazol-2-ylidène) (dicarbonyl)manganèse(II) (3_{ac}^+)



En partant de $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{IMes})]$ (100 mg, 0.20 mmol) et du tétrafluoroborate de ferrocénium (60 mg, 0.20 mmol), le complexe est obtenu sous la forme d'un solide orange (110 mg, 97%). Des monocristaux de qualité exploitable pour une analyse par diffraction des rayons X sont obtenus par diffusion lente d' Et_2O dans une solution du complexe dans CH_2Cl_2 .

IR (CH_2Cl_2) : $\nu = 2034, 1956 \text{ cm}^{-1}$. RPE (CH_2Cl_2 , TA) : $g_{(s)} = 2.001$; $g_{(\text{Mn})} = 2.056$, $a = 52 \text{ g}$; RPE (THF, TA) : $g_{(s)} = 2.005$; $g_{(\text{Mn})} = 2.005$, $a = 95.7 \text{ g}$. Mesure Magnétique : $\chi / g = 8.66 \times 10^{-8} \text{ emu}$; $\mu = 0.014 \text{ M B}$.

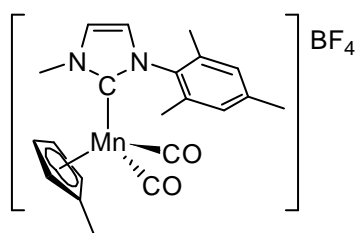
Tétrafluoroborate de (η^5 -méthylcyclopentadiényl)(1,3-dimésitylimidazolin-2-ylidène) (dicarbonyl)manganèse(II) (3_{ad}^+)



En partant de $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{SIMes})]$ (48 mg, 0.10 mmol) et du tétrafluoroborate de ferrocénium (27 mg, 0.10 mmol), le complexe est obtenu sous la forme d'un solide orange (55 mg, 98%).

IR (CH_2Cl_2) : $\nu = 2038, 1955 \text{ cm}^{-1}$. RPE (CH_2Cl_2 , TA) : $g_{(\text{Mn})} = 2.062$, $a = 51.6 \text{ g}$; RPE (CH_2Cl_2 , 150 K) : $g_{(\text{Mn})} = 2.062$, $a = 102 \text{ g}$. Mesure Magnétique : $\chi / g = 3.89 \times 10^{-3} \text{ emu}$; $\mu = 1.17 \text{ M B}$.

Tétrafluoroborate de (η^5 -méthylcyclopentadiényl)(1-mésityl-3-méthylimidazol-2-ylidène) (dicarbonyl)manganèse(II) (3_{bb}^+)

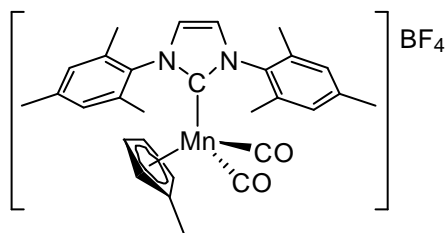


En partant de $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{IMeMes})]$ (50 mg, 0.13 mmol) et du tétrafluoroborate de ferrocène (35 mg, 0.13 mmol), le complexe est obtenu sous la forme d'un solide orange (59 mg, 97%). Des monocristaux de qualité exploitable pour une analyse par diffraction des rayons X sont obtenus par diffusion lente

d' Et_2O dans une solution du complexe dans CH_2Cl_2 .

IR (CH_2Cl_2) : $\nu = 2032, 1948 \text{ cm}^{-1}$. RPE (THF, TA) : $g = 2.051$; RPE (THF, 115 K) : $g = 2.0459$. Mesure Magnétique : $\chi / g = 4.77 \times 10^{-6} \text{ emu}$; $\mu = 0.107 \text{ M B}$.

Tétrafluoroborate de (η^5 -méthylcyclopentadiényl)(1,3-dimésitylimidazol-2-ylidène) (dicarbonyl)manganèse(II) (3_{bc}^+)



En partant de $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{IMes})]$ (102 mg, 0.21 mmol) et du tétrafluoroborate de ferrocène (57 mg, 0.21 mmol), le complexe est obtenu sous la forme d'un solide orange (121 mg, 99%). Des monocristaux de qualité exploitable pour une analyse par diffraction des rayons X

sont obtenus par diffusion lente d' Et_2O dans une solution du complexe dans CH_2Cl_2 .

IR (CH_2Cl_2) : $\nu = 2029, 1951 \text{ cm}^{-1}$.

1. G. L. Geoffroy, ed. E. b. W. A. Herrmann, George Thieme, Stuttgart-New York, 1997.
2. L. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.*, 1999, **32**, 837-838.
3. A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo and A. Guagliardi, *J. Appl. Crystallogr.*, 1993, **26**, 343-350.
4. G. Sheldrick, *Acta Cryst.*, 2008, **64**, 112-122.
5. CrysAlis RED, Oxford Diffraction Ltd., Version 1.171.33.42.
6. R. Blessing, *J. Appl. Crystallogr.*, 1989, **22**, 396-397.
7. N. K. Hansen and P. Coppens, *Acta Cryst.*, 1978, **34**, 909-921.
8. C. Jelsch, B. Guillot, A. Lagoutte and C. Lecomte, *J. Appl. Crystallogr.*, 2005, **38**, 38-54.
9. F. Hirshfeld, *Acta Cryst.*, 1976, **A32**, 239-244.
10. A. Stash and V. Tsirelson, *J. Appl. Crystallogr.*, 2002, **35**, 371-373.

Annexes 1

Tableau 3S1. Paramètres Multipolaire du complexe **3_{ab}**.

atome : Mn1

système coord. D_0 Z Mn1 C3 X

k, k' 1.062657 1.029372

Pv 4.8320

P00 0.0000

P1m± 0.0150 0.0110 0.0310

P2m± -0.0260 -0.0430 0.0330 -0.0090 -0.0130

P3m± -0.0120 0.0090 0.0010 0.0020 -0.0030 0.0260 -0.0380

P4m± -0.0390 -0.0140 -0.1830 -0.0060 0.0440 0.0070 -0.1280 -0.0070 0.1650

atome: O1

système coord. C1 Z O1 Mn1 Y

k, k' 0.996063 1.604379

Pv 6.1600

P00 0.0000

P1m± 0.0220 -0.0280 0.0130

P2m± 0.0250 0.0150 0.0570 -0.0010 0.0040

P3m± 0.0210 -0.0090 -0.0080 -0.0120 -0.0020 0.0350 -0.0040

atome: O2

système coord. C2 Z O2 Mn1 Y

k, k' 0.996063 1.604379

Pv 6.1420

P00 0.0000

P1m± -0.0980 0.0220 -0.0740

P2m± -0.0420 -0.0220 0.0900 0.0070 -0.0010

P3m± -0.0520 0.0130 0.0070 -0.0170 0.0290 -0.0310 -0.0960

atome: N1

système coord. C3 X N1 C4 Y

k, k' 1.000567 0.899121

Pv 5.2270

P00 0.0000

P1m± 0.0370 0.0200 0.0010

P2m± 0.0150 0.0090 -0.0440 -0.0090 0.0300

P3m± -0.0770 0.0130 -0.0100 -0.0030 0.0240 -0.0300 0.2750

atome: N2

système coord. C3 X N2 C5 Y

k, k' 1.000567 0.899121

Pv 5.1920

P00 0.0000

P1m± 0.0310 0.0140 0.0570

P2m± 0.0090 0.0000 -0.0390 0.0100 0.0170

P3m± -0.0440 -0.0040 0.0120 0.0080 0.0110 0.0020 0.2590

atome: C1

système coord. O1 Z C1 Mn1 Y

k, k' 1.006785 0.893420

Pv 4.2750

P00 0.0000

P1m± -0.0070 -0.0730 -0.0090

P2m± -0.0130 -0.0070 0.4400 -0.0040 -0.0080

P3m± 0.0100 0.0160 0.0150 0.1640 0.0220 -0.0060 0.0010

atome: C2

système coord. O2 Z C2 Mn1 Y

k, k' 1.006785 0.893420

Pv 4.2770

P00 0.0000

P1m± 0.0150 -0.0540 0.0180

P2m± -0.0130 -0.0270 0.4360 0.0290 -0.0240

P3m± -0.0180 -0.0190 0.0340 0.1740 0.0240 0.0150 0.0040

atome: C3

système coord. N1 X C3 N2 Y

k, k' 1.026349 0.875145

Pv 3.8000

P00 0.0000

P1m± -0.1190 -0.0140 -0.1040

P2m± 0.0990 -0.0110 -0.1780 -0.0290 -0.0040

P3m± -0.0980 0.0080 -0.0250 -0.0120 -0.0370 -0.0070 0.2240

atome: C4

système coord. C5 X C5 N1 Y

k, k' 1.031773 0.965757

Pv 3.8930

P00 0.0000

P1m± -0.0100 -0.0210 0.0340

P2m± 0.0850 0.0270 -0.1210 0.0150 0.0790

P3m± -0.1080 0.0200 -0.0080 -0.0270 0.0100 -0.0130 0.2260

atome: C5

système coord. C4 X C5 N2 Y

k, k' 1.031773 0.965757

Pv 3.8640

P00 0.0000

P1m± -0.0570 0.0020 0.0710

P2m± 0.0540 -0.0060 -0.1380 0.0090 0.0750

P3m± -0.1200 -0.0060 -0.0080 -0.0060 0.0510 -0.0050 0.2380

atome: C11

système coord. D_0 X C11 Mn1 Z

k, k' 0.997638 0.934729

Pv 4.1130

P00 0.0000

P1m± 0.0000 0.0340 0.0200

P2m± 0.0000 0.0000 -0.1700 -0.0010 0.0170

P3m± 0.0000 0.0000 0.0000 -0.0010 0.0470 -0.0250 -0.2730

atome: C12

système coord. D_0 X C12 Mn1 Z

k, k' 0.997638 0.934729

Pv 4.1810

P00 0.0000

P1m± 0.0000 0.0160 0.0310

P2m± 0.0000 0.0000 -0.1700 0.0180 0.0370

P3m± 0.0000 0.0000 0.0000 0.0260 0.0320 0.0190 -0.2800

atome: C13

système coord. D_0 X C13 Mn1 Z

k, k' 0.997638 0.934729

Pv 4.2470

P00 0.0000

P1m± 0.0000 -0.0050 0.0060

P2m± 0.0000 0.0000 -0.1820 -0.0090 0.0710

P3m± 0.0000 0.0000 0.0000 0.0520 0.0390 0.0270 -0.2640

atome: C14

système coord. D_0 X C14 Mn1 Z

k, k' 0.997638 0.934729

Pv 4.2760

P00 0.0000

P1m± 0.0000 0.0310 -0.0570

P2m± 0.0000 0.0000 -0.1710 0.0130 0.0390

P3m± 0.0000 0.0000 0.0000 0.0160 0.0440 0.0410 -0.2910

atome: C15

système coord. D_0 X C15 Mn1 Z

k, k' 0.997638 0.934729

Pv 4.2870

P00 0.0000

P1m± 0.0000 0.0370 0.0150

P2m± 0.0000 0.0000 -0.1780 0.0150 0.0510

P3m± 0.0000 0.0000 0.0000 0.0370 -0.0030 0.0040 -0.2730

atome: C21

système coord. C24 X C21 C22 Y

k, k' 1.029135 0.960749

Pv 3.8480

P00 0.0000

P1m± 0.0160 0.0310 0.1490

P2m± -0.0040 -0.0140 -0.1090 0.0140 -0.1020

P3m± 0.0180 -0.0140 -0.0070 0.0050 0.0070 0.0070 -0.2690

atome: C22

système coord. C25 X C22 C23 Y

k, k' 1.029135 0.960749

Pv 3.8560

P00 0.0000

P1m± 0.0200 -0.0100 0.0480

P2m± 0.0040 0.0210 -0.1790 -0.0160 -0.0380

P3m± -0.0070 0.0050 -0.0120 -0.0010 0.0300 0.0020 -0.2660

atome: C23

système coord. C26 X C23 C24 Y

k, k' 1.029135 0.960749

Pv 3.9130

P00 0.0000

P1m± 0.0080 -0.0150 0.0020

P2m± 0.0170 0.0130 -0.1860 -0.0190 -0.0110
P3m± 0.2580 -0.0010 -0.0100 0.0200 0.0160 0.0130 0.0050

atome: C24

système coord. C21 X C24 C25 Y

k, k' 1.029135 0.960749

Pv 3.9140

P00 0.0000

P1m± -0.0370 0.0020 0.0260

P2m± -0.0140 -0.0230 -0.1930 -0.0010 -0.0430

P3m± -0.0210 0.0000 0.0000 0.0320 0.0300 0.0100 -0.2420

atome: C25

système coord. C22 X C25 C24 Y

k, k' 1.029135 0.960749

Pv 4.0620

P00 0.0000

P1m± 0.0510 0.0220 0.0280

P2m± 0.0200 -0.0350 -0.1700 -0.0060 -0.0020

P3m± 0.0220 -0.0060 -0.0300 -0.0010 0.0040 0.0010 -0.2520

atome: C26

système coord. C23 X C26 C25 Y

k, k' 1.029135 0.960749

Pv 3.9620

P00 0.0000

P1m± 0.0280 0.0010 0.0580

P2m± 0.0070 -0.0130 -0.1840 -0.0030 -0.0140

P3m± 0.0090 -0.0170 -0.0160 0.0100 0.0090 -0.0080 -0.2560

atome: C27

système coord. C22 X C27 H271 Y

k, k' 1.000192 1.000000

Pv 4.3010

P00 0.0000

P1m± 0.0000 -0.0740 0.0000

P2m± 0.0000 0.0000 -0.0190 0.0000 0.0000

P3m± 0.0150 0.0000 0.0000 0.2860 0.0000 0.0000 0.1910

atome: C28

système coord. C24 X C28 H281 Y

k, k' 1.000192 1.000000

Pv 4.3600

P00 0.0000

P1m± 0.0000 -0.0640 0.0000

P2m± 0.0000 0.0000 -0.0480 0.0000 0.0000

P3m± 0.0520 0.0000 0.0000 0.2630 0.0000 0.0000 0.0540

atome: C29

système coord. C26 X C29 H291 Y

k, k' 1.000192 1.000000

Pv 4.3140

P00 0.0000

P1m± 0.0000 -0.0120 0.0000

P2m± 0.0000 0.0000 -0.0320 0.0000 0.0000

P3m± -0.0100 0.0000 0.0000 0.2420 0.0000 0.0000 0.0570

atome: C41

système coord. N2 X C41 H411 Y

k, k' 1.000192 1.000000

Pv 4.2100

P00 0.0000

P1m± 0.0510 -0.1100 0.0020

P2m± 0.0100 0.0150 -0.1270 -0.0250 -0.0050

P3m± 0.0180 0.0220 -0.0150 0.2530 -0.0360 -0.0030 0.1100

atome: H4

système coord. C4 Z H4 N1 X

k, k' 1.137614 1.200000

Pv 0.9190

P00 0.0000

P1m± 0.0000 0.1470 0.0000

atome: H5

système coord. C5 Z H5 N1 X

k, k' 1.137614 1.200000

Pv 0.9190

P00 0.0000

P1m± 0.0000 0.1440 0.0000

atome: H11

système coord. C11 Z H11 C12 X

k, k' 1.137614 1.200000

Pv 0.8480

P00 0.0000

P1m± 0.0000 0.1290 0.0000

atome: H12

système coord. C11 Z H12 C12 X

k, k' 1.137614 1.200000
Pv 0.8480
P00 0.0000
P1m± 0.0000 0.0980 0.0000
atome: H13
système coord. C13 Z H13 C12 X
k, k' 1.137614 1.200000
Pv 0.8480
P00 0.0000
P1m± 0.0000 0.1040 0.0000
atome: H14
système coord. C14 Z H14 C13 X
k, k' 1.137614 1.200000
Pv 0.8480
P00 0.0000
P1m± 0.0000 0.0880 0.0000
atome: H15
système coord. C15 Z H15 C11 X
k, k' 1.137614 1.200000
Pv 0.8480
P00 0.0000
P1m± 0.0000 0.1020 0.0000
atome: H23
système coord. C23 Z H23 C22 X
k, k' 1.137614 1.200000
Pv 1.0290
P00 0.0000
P1m± 0.0000 0.0970 0.0000
atome: H25
système coord. C25 Z H25 C25 X
k, k' 1.137614 1.200000
Pv 1.0290
P00 0.0000
P1m± 0.0000 0.1170 0.0000
atome: H271
système coord. C27 Z H271 C22 X
k, k' 1.133470 1.200000
Pv 0.8490

P00 0.0000
P1m± 0.0000 0.1060 0.0000
atome: H272
système coord. C27 Z H272 C22 X
k, k' 1.133470 1.200000
Pv 0.8490
P00 0.0000
P1m± 0.0000 0.1070 0.0000
atome: H273
système coord. C27 Z H273 C22 X
k, k' 1.133470 1.200000
Pv 0.8490
P00 0.0000
P1m± 0.0000 0.0990 0.0000
atome: H281
système coord. C28 Z H281 C24 X
k, k' 1.133470 1.200000
Pv 0.8490
P00 0.0000
P1m± 0.0000 0.1190 0.0000
atome: H282
système coord. C28 Z H282 C24 X
k, k' 1.133470 1.200000
Pv 0.8490
P00 0.0000
P1m± 0.0000 0.0760 0.0000
atome: H283
système coord. C28 Z H283 C24 X
k, k' 1.133470 1.200000
Pv 0.8490
P00 0.0000
P1m± 0.0000 0.1490 0.0000
atome: H291
système coord. C29 Z H291 C26 X
k, k' 1.133470 1.200000
Pv 0.8490
P00 0.0000
P1m± 0.0000 0.1210 0.0000

atome: H292

système coord. C29 Z H292 C26 X

k, k' 1.133470 1.200000

Pv 0.8490

P00 0.0000

P1m± 0.0000 0.1370 0.0000

atome: H293

système coord. C29 Z H293 C26 X

k, k' 1.133470 1.200000

Pv 0.8490

P00 0.0000

P1m± 0.0000 0.1290 0.0000

atome: H411

système coord. C41 Z H411 N2 X

k, k' 1.133470 1.200000

Pv 0.9050

P00 0.0000

P1m± 0.0000 0.1360 0.0000

atome: H412

système coord. C41 Z H412 N2 X

k, k' 1.133470 1.200000

Pv 0.9050

P00 0.0000

P1m± 0.0000 0.1740 0.0000

atome: H413

système coord. C41 Z H413 N2 X

k, k' 1.133470 1.200000

Pv 0.9050

P00 0.0000

P1m± 0.0000 0.1260 0.0000

Tableau 3S2. Valeurs expérimentales et théorique (italique) des paramètres orthodoxes des BCPs du complexe **3_{ab}**

	liaison		r_b	$\rho(r_b)$	$\nabla^2\rho(r_b)$	ϵ	$G\rho(r_b)$	$G\rho(r_b)/\rho(r_b)$	$V\rho(r_b)$	$H\rho(r_b)$	E_{int}^e
BCPs	Mn1-C1	DRX	1.764	1.02	14.14	0.01	1.49	1.46	-2.00	-0.51	
		DFT	<i>1.763</i>	<i>1.07</i>	<i>13.88</i>	<i>0.13</i>	<i>1.37</i>	<i>1.28</i>	<i>-1.76</i>	<i>-0.39</i>	
BCPs	Mn1-C2		1.769	1.02	14.18	0.06	1.49	1.46	-1.98	-0.49	
			<i>1.758</i>	<i>1.07</i>	<i>14.73</i>	<i>0.08</i>	<i>1.42</i>	<i>1.33</i>	<i>-1.81</i>	<i>-0.39</i>	
BCPs	Mn1-C11		2.179	0.44	6.03	41.80	0.48	1.11	-0.54	-0.06	
			<i>2.176</i>	<i>0.45</i>	<i>5.03</i>	<i>1.15</i>	<i>0.45</i>	<i>0.99</i>	<i>-0.54</i>	<i>-0.09</i>	
BCPs	Mn1-C13		2.136	0.48	6.44	4.22	0.54	1.12	-0.62	-0.08	
			<i>2.148</i>	<i>0.49</i>	<i>5.18</i>	<i>0.83</i>	<i>0.48</i>	<i>0.98</i>	<i>-0.59</i>	<i>-0.11</i>	
BCPs	Mn1-C14		2.133	0.48	6.50	3.26	0.54	1.12	-0.63	-0.09	
			<i>2.147</i>	<i>0.48</i>	<i>5.28</i>	<i>0.85</i>	<i>0.48</i>	<i>0.99</i>	<i>-0.59</i>	<i>-0.11</i>	
BCPs	C11-C12		1.416	2.04	-15.99	0.26	1.90	0.93	-4.91	-3.01	
				<i>1.96</i>	<i>-16.90</i>	<i>0.24</i>	<i>0.66</i>	<i>0.34</i>	<i>-2.51</i>	<i>-1.85</i>	
BCPs	C11-C15		1.421	2.04	-15.79	0.23	1.91	0.93	-4.92	-3.01	
				<i>1.96</i>	<i>-16.94</i>	<i>0.24</i>	<i>0.66</i>	<i>0.34</i>	<i>-2.51</i>	<i>-1.85</i>	
BCPs	C12-C13		1.427	2.01	-14.96	0.25	1.88	0.94	-4.81	-2.93	
			<i>1.437</i>	<i>1.93</i>	<i>-16.50</i>	<i>0.22</i>	<i>0.63</i>	<i>0.33</i>	<i>-2.42</i>	<i>-1.79</i>	
BCPs	C13-C14		1.415	2.03	-15.59	0.27	1.89	0.93	-4.88	-2.99	
			<i>1.425</i>	<i>1.97</i>	<i>-17.09</i>	<i>0.24</i>	<i>0.67</i>	<i>0.34</i>	<i>-2.54</i>	<i>-1.87</i>	
BCPs	C14-C15		1.431	2.02	-15.27	0.25	1.88	0.93	-4.83	-2.95	
			<i>1.428</i>	<i>1.92</i>	<i>-16.43</i>	<i>0.21</i>	<i>0.63</i>	<i>0.33</i>	<i>2.40</i>	<i>3.03</i>	
BCPs	O1-C1		1.166	3.17	-16.76	0.01	4.71	1.49	-10.57	-5.86	
			<i>1.181</i>	<i>2.88</i>	<i>16.47</i>	<i>0.02</i>	<i>5.96</i>	<i>2.07</i>	<i>-10.76</i>	<i>-4.8</i>	
BCPs	O2-C2		1.169	3.18	-16.96	0.04	4.75	1.49	-10.58	-5.83	
			<i>1.183</i>	<i>2.87</i>	<i>-15.95</i>	<i>0.01</i>	<i>5.90</i>	<i>2.06</i>	<i>-10.69</i>	<i>-4.79</i>	
BCPs	Mn1-C3		2.001	0.67	7.26	0.18	0.75	1.12	-0.99	-0.24	
			<i>1.965</i>	<i>0.75</i>	<i>8.31</i>	<i>0.05</i>	<i>0.78</i>	<i>1.04</i>	<i>-0.99</i>	<i>-0.13</i>	
BCPs	N1-C3		1.372	2.12	-17.40	0.13	1.99	0.94	-5.21	-3.21	
			<i>1.382</i>	<i>2.04</i>	<i>-18.20</i>	<i>0.10</i>	<i>1.91</i>	<i>0.93</i>	<i>-5.09</i>	<i>-3.30</i>	
BCPs	N1-C4		1.390	2.08	-15.34	0.20	2.01	0.96	-5.08	-3.08	
			<i>1.394</i>	<i>2.01</i>	<i>-19.37</i>	<i>0.18</i>	<i>1.63</i>	<i>0.81</i>	<i>-4.61</i>	<i>-3.10</i>	
BCPs	N1-C21		1.432	1.82	-12.60	0.05	1.59	0.87	-4.06	-2.47	
			<i>1.438</i>	<i>1.82</i>	<i>-17.98</i>	<i>0.00</i>	<i>1.20</i>	<i>0.66</i>	<i>-3.66</i>	<i>-2.55</i>	
BCPs	N2-C3		1.369	2.09	-16.45	0.12	1.99	0.95	-5.13	-3.14	
			<i>1.385</i>	<i>2.03</i>	<i>-17.61</i>	<i>0.09</i>	<i>1.93</i>	<i>0.95</i>	<i>-5.09</i>	<i>-3.32</i>	
BCPs	N2-C5		1.386	2.04	-15.86	0.20	1.91	0.93	-4.93	-3.02	
			<i>1.393</i>	<i>2.01</i>	<i>-18.94</i>	<i>0.18</i>	<i>1.69</i>	<i>0.84</i>	<i>-4.70</i>	<i>-3.12</i>	
BCPs	N2-C41		1.452	1.75	-12.02	0.17	1.48	0.85	-3.80	-2.32	
			<i>1.460</i>	<i>1.74</i>	<i>-17.11</i>	<i>0.03</i>	<i>0.98</i>	<i>0.56</i>	<i>-3.16</i>	<i>-2.33</i>	
BCPs	C4-C5		1.351	2.30	-20.74	0.33	2.26	0.98	-5.96	-3.71	
			<i>1.363</i>	<i>2.23</i>	<i>-21.95</i>	<i>0.38</i>	<i>0.83</i>	<i>0.37</i>	<i>-3.19</i>	<i>-2.45</i>	
BCPs	<i>C-H (Cp)</i>		1.083	1.78	-17.75	0.05	1.28	0.72	-3.79	-2.51	
BCPs	<i>C-H (aryl)</i>		1.083	1.82	-17.34	0.10	1.38	0.76	-3.97	-2.59	
BCPs	<i>C(sp³)-H</i>		1.093	1.71	-15.73	0.03	1.24	0.72	-3.57	-2.33	
BCPs	C1...C21		2.899	0.08	0.86		0.05	-0.05			2.1
			<i>3.015</i>	<i>0.07</i>	<i>0.78</i>		<i>0.05</i>	<i>-0.04</i>			<i>1.6</i>
BCPs	H292...H15		2.327	0.05	0.55		0.03	-0.02			1.0
			<i>2.39</i>	<i>0.04</i>	<i>0.58</i>		<i>0.03</i>	<i>-0.02</i>			<i>1.1</i>
BCPs	C12(H12)...H61		2.435	0.06	0.66		0.04	-0.03			1.4
BCPs	C2...H62						<i>non observé</i>				
							<i>non observé</i>				
			<i>2.551</i>	<i>0.07</i>	<i>0.80</i>	<i>0.04</i>	<i>-0.03</i>	<i>1.5</i>			

r_b distance interatomique (Å). $\rho(r_b)$ est l'ED ($e\text{Å}^{-3}$). $\nabla^2\rho(r_b)$ est le Laplacien de l'ED ($e\text{Å}^{-5}$). $G\rho(r_b)$, $V\rho(r_b)$ et $H\rho(r_b)$ sont l'énergie cinétique, potentielle et totale de l'ED respectivement, elles sont estimées par l'approximation d'Abramov (HÅ^{-3}), E_{int} est l'énergie d'interaction (kcal.mol^{-1}).

Figure 3S1. Laplacien de la DE expérimentale de $\mathbf{3}_{ab}$ dans divers plans. Les contours sont dessinés au niveau 0.000 , $\pm 2.0 \times 10n$, $\pm 4.0 \times 10n$, $\pm 8.0 \times 10n$ e.Å⁻⁵, où $n = 0, -3, \pm 2, \pm 1$; positives : lignes plaines (rouge), négative : lignes pointillées (bleu).

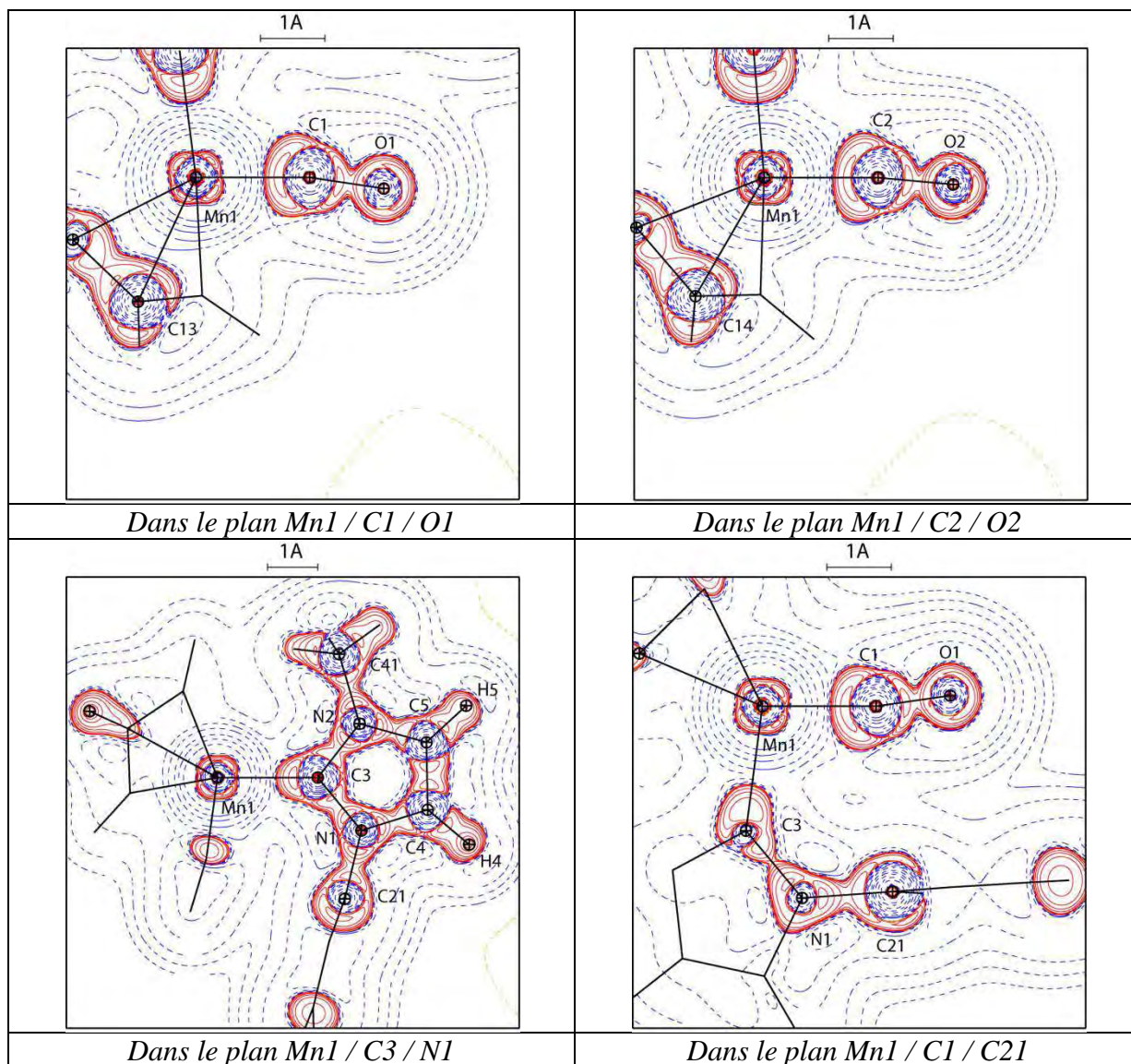


Tableau 3S3 : Paramètres Multipolaire du complexe 4_{Me}

atome: Fe1

système coord D0 X Fe1 C3 Y

k, k' 0.962746 0.798890

Pv 5.8753

P00 0.0000

P1m± 0.0270 0.0630 -0.0840

P2m± 0.0170 0.0750 0.0110 -0.0050 -0.0040

P3m± -0.0320 -0.0710 0.0390 -0.0370 -0.0730 0.0200 -0.0120

P4m± -0.0310 -0.1150 -0.3060 -0.0180 0.0020 -0.0350 -0.1000 -0.0180 0.0870

atome: O1

système coord C1 Z O1 Fe1 Y

k, k' 1.003132 0.998316

Pv 5.7827

P00 0.0000

P1m± -0.0120 -0.0260 -0.1160

P2m± 0.0110 -0.0090 0.0730 -0.0690 -0.0140

P3m± 0.0230 0.0100 0.0110 -0.0190 0.0130 0.0420 -0.0090

atome: O2

système coord C2 Z O2 Fe1 Y

k, k' 1.003132 0.998316

Pv 5.9365

P00 0.0000

P1m± 0.0110 0.0530 -0.0420

P2m± 0.0180 0.0620 0.1060 0.0470 -0.0400

P3m± 0.0380 -0.0370 0.0000 0.0050 0.0390 0.0210 0.0210

atome: O3

système coord C4 X O3 N1 Y

k, k' 0.980041 0.963376

Pv 6.3211

P00 0.0000

P1m± -0.0200 0.0060 -0.0450

P2m± -0.0010 -0.0120 -0.0200 0.0040 -0.0640

P3m± -0.0070 -0.0100 -0.0130 0.0030 -0.0010 0.0050 0.0380

atome : O4

système coord C6 X O4 N2 Y

k, k' 0.980041 0.963376

Pv 6.2653

P00 0.0000

P1m± 0.0410 -0.0070 -0.0700

P2m± 0.0200 -0.0150 -0.0180 0.0090 -0.0510

P3m± -0.0030 -0.0010 0.0320 -0.0170 0.0120 -0.0050 0.0350

atome: N1

système coord C6 X N1 C3 Y

k, k' 1.001363 0.960001

Pv 5.0636

P00 0.0000

P1m± -0.0340 0.0290 0.0550

P2m± -0.0090 -0.0040 -0.0210 0.0050 0.0130

P3m± 0.0450 0.0030 0.0150 -0.0010 0.0190 0.0040 -0.2170

atome : N2

système coord C4 X N2 C3 Y

k, k' 1.001363 0.960001

Pv 5.0603

P00 0.0000

P1m± -0.0420 0.0100 0.0160

P2m± 0.0230 0.0060 -0.0240 -0.0040 -0.0130

P3m± 0.0370 -0.0280 0.0270 0.0170 0.0100 -0.0230 -0.2220

atome : C1

système coord O1 Z C1 Fe1 Y

k, k' 0.980570 0.926660

Pv 4.2149

P00 0.0000

P1m± 0.0400 -0.0020 0.0850

P2m± -0.0280 -0.0250 0.4540 -0.0350 0.0210

P3m± 0.0360 0.0230 0.0180 0.1260 -0.0280 0.0220 0.0380

atome : C2

système coord O2 Z C2 Fe1 Y

k, k' 0.980570 0.926660
 Pv 4.2658
 P00 0.0000
 P1m± -0.0150 -0.0790 0.0140
 P2m± -0.0100 -0.0250 0.4000 0.0520 -0.0170
 P3m± 0.0230 -0.0420 -0.0190 0.0250 0.0500 0.0200 -0.0310
atome : C3
 système coord N1 X C3 N2 Y
 k, k' 0.977123 0.931556
 Pv 4.2024
 P00 0.0000
 P1m± -0.0650 0.0310 -0.0680
 P2m± 0.0360 0.0210 -0.2360 -0.0030 -0.0480
 P3m± 0.0390 0.0140 -0.0260 0.0130 -0.0210 0.0050 0.2660S10
atome : C4
 système coord N2 X C4 C5 Y
 k, k' 1.016601 1.002564
 Pv 3.9252
 P00 0.0000
 P1m± 0.1130 -0.0060 -0.0540
 P2m± 0.0990 -0.0080 -0.1970 0.0020 0.0330
 P3m± 0.0380 0.0250 0.0050 0.0150 0.0160 0.0090 -0.2520
atome : C5
 système coord C3 X C5 C6 Y
 k, k' 1.008238 1.001011
 Pv 4.0630
 P00 0.0000
 P1m± 0.0420 0.0240 0.0440
 P2m± -0.0150 -0.0120 -0.0650 -0.0070 0.0020
 P3m± 0.0070 -0.0130 0.0280 -0.0160 0.0470 -0.0290 -0.2600
atome : C6
 système coord N1 X C6 C5 Y
 k, k' 1.016601 1.002564
 Pv 3.8622
 P00 0.0000
 P1m± 0.0840 0.0020 -0.0650
 P2m± 0.1240 0.0010 -0.2270 -0.0020 0.0900
 P3m± 0.0700 -0.0060 -0.0060 -0.0020 0.0300 -0.0310 -0.2560
atome : C7

système coord C5 Z C7 H71 X
 k, k' 0.973579 0.921152
 Pv 4.4084
 P00 0.0000
 P1m± 0.0000 -0.0620 -0.0450
 P2m± 0.0000 0.0000 -0.0370 0.0000 0.0000
 P3m± -0.0540 0.0000 0.0000 0.3500 0.0000 0.0000 0.0390
atome : C11
 système coord D0 X C11 Fe1 Z
 k, k' 0.975475 0.916847
 Pv 4.2047
 P00 0.0000
 P1m± 0.0000 0.0330 -0.0220
 P2m± 0.0000 0.0000 -0.2600 -0.0180 0.0670
 P3m± 0.0000 0.0000 0.0000 0.0090 0.0440 0.0430 -0.3300
atome : C12
 système coord D0 X C12 Fe1 Z
 k, k' 0.975475 0.916847
 Pv 4.2269
 P00 0.0000
 P1m± 0.0000 0.0410 -0.0410
 P2m± 0.0000 0.0000 -0.2160 -0.0070 0.0530
 P3m± 0.0000 0.0000 0.0000 0.0330 0.0330 0.0360 -0.2790
atome : C13
 système coord D0 X C13 Fe1 Z
 k, k' 0.975475 0.916847
 Pv 4.1486
 P00 0.0000
 P1m± 0.0000 0.0360 -0.0570
 P2m± 0.0000 0.0000 -0.1890 -0.0050 0.0580
 P3m± 0.0000 0.0000 0.0000 0.0530 0.0640 0.0200 -0.2750
atome : C14
 système coord D0 X C14 Fe1 Z
 k, k' 0.975475 0.916847
 Pv 4.2428
 P00 0.0000
 P1m± 0.0000 0.0280 0.0210
 P2m± 0.0000 0.0000 -0.2380 0.0110 0.0500
 P3m± 0.0000 0.0000 0.0000 0.0720 0.0580 -0.0060 -0.3340

atome : C15

système coord D0 X C15 Fe1 Z

k, k' 0.975475 0.916847

Pv 4.3017

P00 0.0000

P1m± 0.0000 0.0310 0.0000

P2m± 0.0000 0.0000 -0.1980 0.0440 0.1210

P3m± 0.0000 0.0000 0.0000 0.0200 0.0370 0.0150 -0.2680

atome : C21

système coord C24 X C21 C22 Y

k, k' 1.002619 0.958249

Pv 4.0339

P00 0.0000

P1m± 0.0170 -0.0140 0.0880

P2m± -0.0030 -0.0280 -0.1400 -0.0210 -0.0900

P3m± -0.0070 0.0040 -0.0200 -0.0410 0.0330 0.0150 -0.2930

atome : C22

système coord C25 X C22 C23 Y

k, k' 1.002619 0.958249

Pv 3.9882

P00 0.0000

P1m± 0.0140 -0.0240 0.0370

P2m± 0.0240 0.0080 -0.1800 -0.0070 -0.0270

P3m± -0.0070 0.0010 -0.0040 -0.0200 0.0300 0.0220 -0.2270S11

atome : C23

système coord C26 X C23 C24 Y

k, k' 1.002619 0.958249

Pv 4.2313

P00 0.0000

P1m± -0.0500 -0.0080 -0.0220

P2m± -0.0410 -0.0120 -0.1930 0.0010 0.0210

P3m± -0.0270 -0.0210 0.0020 -0.0020 0.0430 -0.0030 -0.2610

atome : C24

système coord C21 X C24 C25 Y

k, k' 1.002619 0.958249

Pv 3.9847

P00 0.0000

P1m± -0.0420 -0.0250 0.0770

P2m± 0.0240 0.0000 -0.2180 -0.0240 -0.0300

P3m± -0.0150 0.0040 0.0120 0.0150 0.0200 -0.0080 -0.2610

atome : C25

système coord C22 X C25 C26 Y

k, k' 1.002619 0.958249

Pv 4.1730

P00 0.0000

P1m± -0.0080 -0.0160 -0.0200

P2m± 0.0070 0.0100 -0.1760 -0.0260 -0.0160

P3m± -0.0010 -0.0190 0.0280 -0.0120 0.0310 0.0260 -0.2850

atome : C26

système coord C23 X C26 C25 Y

k, k' 1.002619 0.958249

Pv 3.9909

P00 0.0000

P1m± -0.0170 0.0200 0.0640

P2m± -0.0110 0.0120 -0.1870 0.0110 -0.0280

P3m± 0.0060 -0.0100 0.0190 -0.0070 0.0140 -0.0020 -0.2480

atome : C27

système coord C22 Z C27 H271 X

k, k' 0.973579 0.921152

Pv 4.4549

P00 0.0000

P1m± 0.0000 -0.0540 0.0000

P2m± 0.0000 0.0000 -0.0450 0.0000 0.0000

P3m± 0.0060 0.0000 0.0000 0.3230 0.0000 0.0000 0.1990

atome : C28

système coord C24 Z C28 H281 X

k, k' 0.973579 0.921152

Pv 4.4745

P00 0.0000

P1m± 0.0000 -0.0540 0.0000

P2m± 0.0000 0.0000 -0.0450 0.0000 0.0000

P3m± 0.0060 0.0000 0.0000 0.3230 0.0000 0.0000 0.1990

atome : C29

système coord C26 Z C29 H291 X

k, k' 0.973579 0.921152

Pv 4.4109

P00 0.0000

P1m± 0.0000 -0.0540 0.0000

P2m± 0.0000 0.0000 -0.0450 0.0000 0.0000
P3m± 0.0060 0.0000 0.0000 0.3230 0.0000 0.0000 0.1990

atome : C31

système coord C33 X C31 C32 Y

k, k' 1.002619 0.958249

Pv 4.0394

P00 0.0000

P1m± -0.0570 -0.0080 0.1120

P2m± 0.1180 0.0240 -0.1460 0.0020 -0.0220

P3m± -0.2840 -0.0020 -0.0120 -0.0120 0.0130 0.0070 0.0290

atome : C32

système coord C35 X C32 C33 Y

k, k' 1.002619 0.958249

Pv 4.0102

P00 0.0000

P1m± -0.0170 0.0160 0.0220

P2m± 0.0260 0.0060 -0.1810 0.0220 0.0030

P3m± -0.0320 -0.0150 -0.0030 0.0280 0.0120 -0.0030 -0.2230

atome : C33

système coord C36 X C33 C34 Y

k, k' 1.002619 0.958249

Pv 4.1531

P00 0.0000

P1m± -0.0230 -0.0140 -0.0150

P2m± 0.0240 -0.0100 -0.1800 -0.0240 -0.0050

P3m± -0.0350 -0.0230 -0.0330 -0.0010 0.0220 -0.0160 -0.2860

atome : C34

système coord C31 X C34 C35 Y

k, k' 1.002619 0.958249

Pv 4.0465

P00 0.0000

P1m± 0.0190 -0.0040 0.0490

P2m± 0.0210 -0.0170 -0.2110 0.0150 -0.0870

P3m± -0.0430 0.0030 0.0040 0.0090 0.0220 0.0070 -0.2660S12

atome : C35

système coord C32 X C35 C36 Y

k, k' 1.002619 0.958249

Pv 4.0275

P00 0.0000

P1m± 0.0000 -0.0060 -0.0340

P2m± 0.0110 -0.0200 -0.1600 0.0000 0.0340

P3m± -0.0240 -0.0070 0.0150 0.0100 0.0420 -0.0100 -0.2550

atome : C36

système coord C33 X C36 C35 Y

k, k' 1.002619 0.958249

Pv 4.0154

P00 0.0000

P1m± 0.0060 -0.0010 0.0570

P2m± -0.0040 0.0140 -0.1830 -0.0170 -0.0210

P3m± 0.0430 -0.0080 -0.0120 0.0110 -0.0080 0.0230 -0.2880

atome : C37

système coord C32 Z C37 H371 X

k, k' 0.973579 0.921152

Pv 4.4327

P00 0.0000

P1m± 0.0000 -0.0740 0.0000

P2m± 0.0000 0.0000 -0.0570 0.0000 0.0000

P3m± -0.0050 0.0000 0.0000 0.3210 0.0000 0.0000 0.1440

atome : C38

système coord C34 Z C38 H381 X

k, k' 0.973579 0.921152

Pv 4.5581

P00 0.0000

P1m± 0.0000 -0.0740 0.0000

P2m± 0.0000 0.0000 -0.0570 0.0000 0.0000

P3m± -0.0050 0.0000 0.0000 0.3210 0.0000 0.0000 0.1440

atome : C39

système coord C36 Z C39 H391 X

k, k' 0.973579 0.921152

Pv 4.3658

P00 0.0000

P1m± 0.0000 -0.0740 0.0000

P2m± 0.0000 0.0000 -0.0570 0.0000 0.0000

P3m± -0.0050 0.0000 0.0000 0.3210 0.0000 0.0000 0.1440

atome : H71

système coord C7 Z H71 C5 X

k, k' 1.142921 1.200000

Pv 0.7630

P00 0.0000
P1m± 0.0000 0.1570 0.0000
atome : H72
système coord C7 Z H72 C5
k, k' 1.142921 1.200000
Pv 0.7630
P00 0.0000
P1m± 0.0000 0.1970 0.0000
atome : H73
système coord C7 Z H73 C5 X
k, k' 1.142921 1.200000
Pv 0.7630
P00 0.0000
P1m± 0.0000 0.1670 0.0000
atome : H11
système coord C11 Z H11 C12 X
k, k' 1.207180 1.200000
Pv 0.7172
P00 0.0000
P1m± 0.0000 0.1020 0.0000
atome : H12
système coord C12 Z H12 C11 X
k, k' 1.207180 1.200000
Pv 0.7172
P00 0.0000
P1m± 0.0000 0.1240 0.0000
atome : H13
système coord C13 Z H13 C12 X
k, k' 1.207180 1.200000
Pv 0.7172
P00 0.0000
P1m± 0.0000 0.1400 0.0000
atome : H14
système coord C14 Z H14 C13 X
k, k' 1.207180 1.200000
Pv 0.7172
P00 0.0000
P1m± 0.0000 0.1600 0.0000
atome : H15

système coord C15 Z H15 C11 X
k, k' 1.207180 1.200000
Pv 0.7172
P00 0.0000
P1m± 0.0000 0.1170 0.0000S13
atome : H23
système coord C23 Z H23 C22 X
k, k' 1.265170 1.200000
Pv 0.7943
P00 0.0000
P1m± 0.0000 0.0820 0.0000
atome : H25
système coord C25 Z H25 C24 X/
k, k' 1.265170 1.200000
Pv 0.7943
P00 0.0000
P1m± 0.0000 0.1160 0.0000
atome : H271
système coord C27 Z H271 C22 X
k, k' 1.142921 1.200000
Pv 0.8437
P00 0.0000
P1m± 0.0000 0.1640 0.0000
atome : H272
système coord C27 Z H272 C22 X
k, k' 1.142921 1.200000
Pv 0.8437
P00 0.0000
P1m± 0.0000 0.1840 0.0000
atome : H273
système coord C27 Z H273 C22 X
k, k' 1.142921 1.200000
Pv 0.8437
P00 0.0000
P1m± 0.0000 0.1320 0.0000
atome : H281
système coord C28 Z H281 C24 X
k, k' 1.142921 1.200000
Pv 0.8437

P00 0.0000
P1m± 0.0000 0.1730 0.0000
atome : H282
système coord C28 Z H282 C24 X
k, k' 1.142921 1.200000
Pv 0.8437
P00 0.0000
P1m± 0.0000 0.1040 0.0000
atome : H283
système coord C28 Z H283 C24 X
k, k' 1.142921 1.200000
Pv 0.8437
P00 0.0000
P1m± 0.0000 0.1650 0.0000
atome : H291
système coord C29 Z H291 C26 X
k, k' 1.142921 1.200000
Pv 0.8437
P00 0.0000
P1m± 0.0000 0.1410 0.0000
atome : H292
système coord C29 Z H292 C26 X
k, k' 1.142921 1.200000
Pv 0.8437
P00 0.0000
P1m± 0.0000 0.1230 0.0000
atome : H293
système coord C29 Z H293 C26 X
k, k' 1.142921 1.200000
Pv 0.8437
P00 0.0000
P1m± 0.0000 0.1470 0.0000
atome : H33
système coord C33 Z H33 C32 X
k, k' 1.265170 1.200000
Pv 0.7943
P00 0.0000
P1m± 0.0000 0.1440 0.0000
atome : H35

système coord C35 Z H35 C34 X
k, k' 1.265170 1.200000
Pv 0.7943
P00 0.0000
P1m± 0.0000 0.1310 0.0000
atome : H371
système coord C37 Z H371 C32 X
k, k' 1.142921 1.200000
Pv 0.8437
P00 0.0000
P1m± 0.0000 0.1620 0.0000S14
atome : H372
système coord C37 Z H372 C32 X
k, k' 1.142921 1.200000
Pv 0.8437
P00 0.0000
P1m± 0.0000 0.1630 0.0000
atome : H373
système coord C37 Z H373 C32 X
k, k' 1.142921 1.200000
Pv 0.8437
P00 0.0000
P1m± 0.0000 0.1700 0.0000
atome : H381
système coord C38 Z H381 C34 X
k, k' 1.142921 1.200000
Pv 0.8437
P00 0.0000
P1m± 0.0000 0.1000 0.0000
atome : H382
système coord C38 Z H382 C34 X
k, k' 1.142921 1.200000
Pv 0.8437
P00 0.0000
P1m± 0.0000 0.1030 0.0000
atome : H383
système coord C38 Z H383 C34 X
k, k' 1.142921 1.200000
Pv 0.8437

P00 0.0000
P1m± 0.0000 0.1280 0.0000
atome : H391
système coord C39 Z H391 C36 X
k, k' 1.142921 1.200000
Pv 0.8437
P00 0.0000
P1m± 0.0000 0.1660 0.0000
atome : H392
système coord C39 Z H392 C36 X
k, k' 1.142921 1.200000
Pv 0.8437
P00 0.0000
P1m± 0.0000 0.1440 0.0000
atome : H39
système coord C39 Z H393 C36 X
k, k' 1.142921 1.200000
Pv 0.8437
P00 0.0000
P1m± 0.0000 0.1180 0.0000

Tableau 3S4. Valeurs expérimentales et théorique (italique) des paramètres orthodoxes des BCPs du complexes $4_{\text{Me}}^{a,b}$

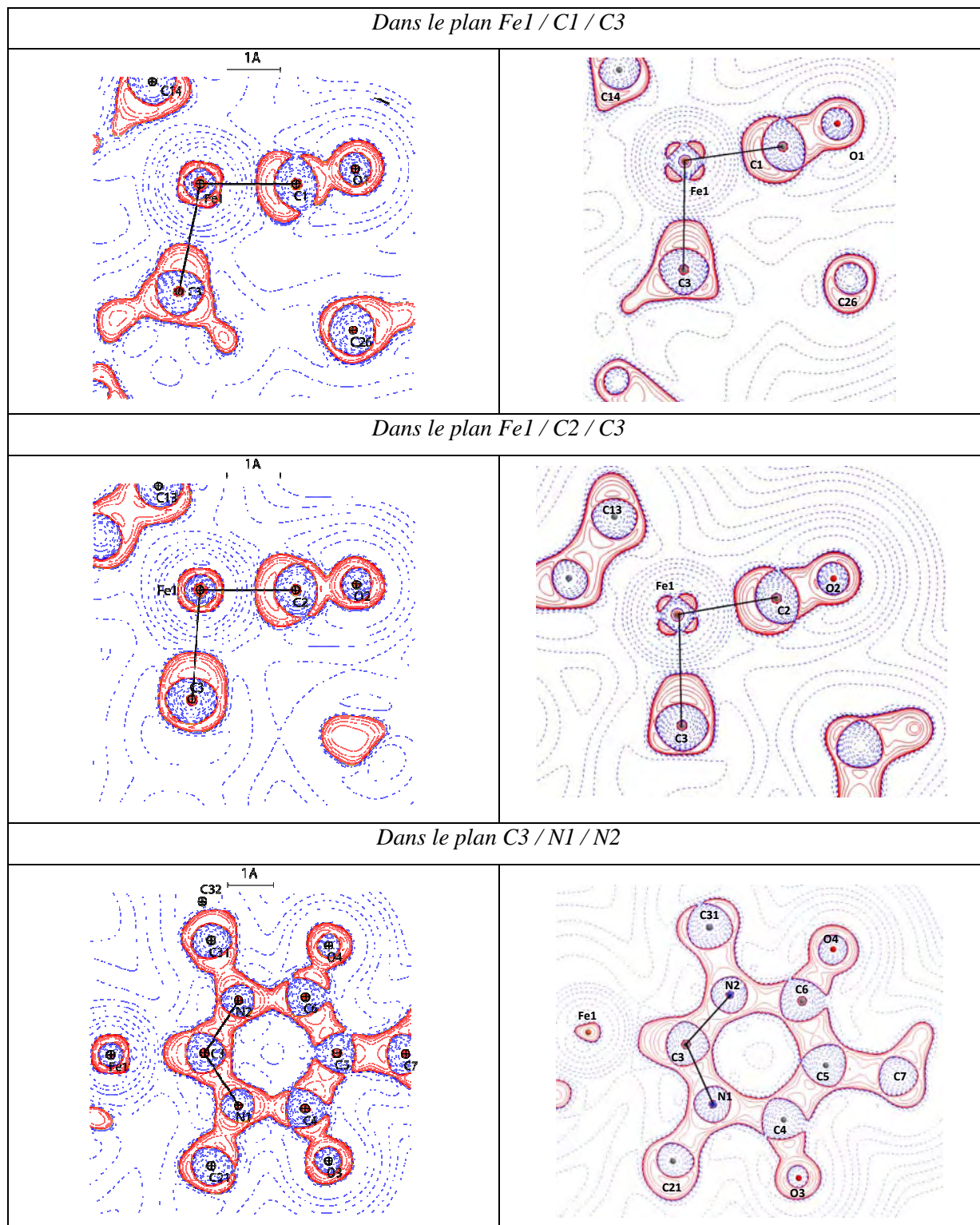
bond	R_b	$d1$	$d2$	$\rho(\mathbf{r}_b)$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r}_b)$	λ_1	λ_2	λ_3	ε	$G\rho(\mathbf{r}_b)$	$G\rho(\mathbf{r}_b)/\rho(\mathbf{r}_b)$	$V\rho(\mathbf{r}_b)$	$H\rho(\mathbf{r}_b)$	$\delta(A/B)$	E_{int}
Liaisons interatomiques															
Fe1-C1	1.793	0.908	0.893	0.95	13.42	-4.29	-3.74	21.46	0.15	1.36	1.44	-1.79	-0.42		
	<i>1.889</i>	<i>0.971</i>	<i>0.926</i>	<i>0.75</i>	<i>11.89</i>	<i>-3.30</i>	<i>-2.31</i>	<i>17.48</i>	<i>0.44</i>	<i>1.05</i>	<i>1.40</i>	<i>-1.27</i>	<i>-0.27</i>	<i>0.74</i>	
Fe1-C2	1.782	0.907	0.875	1.09	13.48	-5.18	-4.91	23.56	0.06	1.55	1.43	-2.16	-0.61		
	<i>1.876</i>	<i>0.970</i>	<i>0.913</i>	<i>0.76</i>	<i>13.31</i>	<i>-2.75</i>	<i>-2.45</i>	<i>18.19</i>	<i>0.30</i>	<i>1.14</i>	<i>1.50</i>	<i>-1.35</i>	<i>-0.21</i>	<i>0.78</i>	
Fe1-C3	2.044	0.967	1.079	0.62	8.03	-2.09	-1.87	11.99	0.11	0.74	1.19	-0.91	-0.17		
	<i>2.075</i>	<i>0.966</i>	<i>1.111</i>	<i>0.60</i>	<i>6.72</i>	<i>-2.01</i>	<i>-1.58</i>	<i>10.52</i>	<i>0.12</i>	<i>0.64</i>	<i>1.07</i>	<i>-0.81</i>	<i>-0.17</i>	<i>0.61</i>	
Fe1-C11	2.141	1.097	1.055	0.53	6.14	-1.79	-0.19	8.12	8.41	0.57	1.07	-0.71	-0.14		
	<i>2.170</i>	<i>1.103</i>	<i>1.068</i>	<i>0.47</i>	<i>4.55</i>	<i>-1.54</i>	<i>-0.67</i>	<i>6.76</i>	<i>1.29</i>	<i>0.46</i>	<i>0.99</i>	<i>-0.60</i>	<i>-0.14</i>	<i>0.30</i>	
Fe1-C12															
	<i>Non observé expérimentalement</i>														
	<i>2.159</i>	<i>1.123</i>	<i>1.057</i>	<i>0.46</i>	<i>5.06</i>	<i>-1.61</i>	<i>-0.28</i>	<i>6.95</i>	<i>4.74</i>	<i>0.48</i>	<i>1.04</i>	<i>-0.61</i>	<i>-0.13</i>	<i>0.33</i>	
Fe1-C13	2.103	1.056	1.07	0.53	6.10	-1.41	-0.41	7.93	2.40	0.57	1.06	-0.71	-0.14		
	<i>2.167</i>	<i>1.118</i>	<i>1.065</i>	<i>0.47</i>	<i>4.77</i>	<i>-1.53</i>	<i>-0.45</i>	<i>6.75</i>	<i>2.43</i>	<i>0.47</i>	<i>1.01</i>	<i>-0.61</i>	<i>-0.14</i>	<i>0.31</i>	
Fe1-C14	2.111	1.062	1.06	0.54	6.18	-1.59	-0.51	8.27	2.13	0.58	1.07	-0.73	-0.15		
	<i>2.177</i>	<i>1.110</i>	<i>1.072</i>	<i>0.46</i>	<i>4.53</i>	<i>-1.48</i>	<i>-0.62</i>	<i>6.62</i>	<i>1.39</i>	<i>0.46</i>	<i>0.99</i>	<i>-0.60</i>	<i>-0.14</i>	<i>0.30</i>	
Fe1-C15															
	<i>Non observé expérimentalement</i>														
	<i>2.170</i>	<i>1.125</i>	<i>1.057</i>	<i>0.45</i>	<i>5.17</i>	<i>-1.74</i>	<i>-0.11</i>	<i>7.02</i>	<i>14.95</i>	<i>0.48</i>	<i>1.07</i>	<i>-0.60</i>	<i>-0.12</i>	<i>0.33</i>	
O1-C1	1.145	0.749	0.395	3.23	-11.26	-35.07	-32.74	56.55	0.07	5.16	1.60	-11.11	-5.95		
	<i>1.133</i>	<i>0.757</i>	<i>0.376</i>	<i>3.18</i>	<i>33.04</i>	<i>-34.91</i>	<i>-18.92</i>	<i>102.83</i>	<i>0.00</i>	<i>7.55</i>	<i>2.38</i>	<i>-12.79</i>	<i>-5.23</i>	<i>1.55</i>	
O2-C2	1.142	0.756	0.387	3.12	10.39	-32.41	-30.55	73.35	0.06	5.83	1.87	-10.93	-5.10		
	<i>1.133</i>	<i>0.756</i>	<i>0.376</i>	<i>3.18</i>	<i>32.82</i>	<i>-35.08</i>	<i>-18.93</i>	<i>102.90</i>	<i>0.00</i>	<i>7.55</i>	<i>2.37</i>	<i>-12.79</i>	<i>-5.24</i>	<i>1.55</i>	
O3-C4	1.241	0.767	0.474	2.76	-31.45	-25.25	-22.54	16.34	0.12	2.89	1.05	-7.99	-5.09		
	<i>1.227</i>	<i>0.821</i>	<i>0.406</i>	<i>2.66</i>	<i>2.33</i>	<i>-24.37</i>	<i>-13.35</i>	<i>49.09</i>	<i>0.09</i>	<i>4.65</i>	<i>1.75</i>	<i>-9.14</i>	<i>-4.49</i>	<i>1.18</i>	
O4-C6	1.236	0.747	0.489	2.90	-36.11	-27.56	-24.89	16.35	0.11	3.06	1.05	-8.64	-5.58		
	<i>1.227</i>	<i>0.822</i>	<i>0.406</i>	<i>2.66</i>	<i>2.04</i>	<i>-24.30</i>	<i>-13.34</i>	<i>48.78</i>	<i>0.08</i>	<i>4.63</i>	<i>1.74</i>	<i>-9.12</i>	<i>-4.49</i>	<i>1.17</i>	
N1-C3	1.355	0.823	0.532	2.18	-23.80	-16.84	-14.97	8.01	0.13	1.83	0.84	-5.34	-3.51		
	<i>1.349</i>	<i>0.891</i>	<i>0.458</i>	<i>2.16</i>	<i>-17.34</i>	<i>-15.62</i>	<i>-8.78</i>	<i>13.56</i>	<i>0.02</i>	<i>2.30</i>	<i>1.06</i>	<i>-5.81</i>	<i>-3.51</i>	<i>1.09</i>	
N1-C4	1.455	0.837	0.618	1.80	-11.31	-14.09	-11.88	14.66	0.19	1.61	0.90	-4.02	-2.41		
	<i>1.476</i>	<i>0.891</i>	<i>0.561</i>	<i>1.67</i>	<i>-15.24</i>	<i>-11.41</i>	<i>-5.19</i>	<i>7.05</i>	<i>0.05</i>	<i>0.92</i>	<i>0.55</i>	<i>-2.90</i>	<i>-1.99</i>	<i>0.79</i>	
N1-C21	1.446	0.822	0.624	1.87	-13.19	-13.88	-13.39	14.08	0.04	1.67	0.89	-4.26	-2.59		
	<i>1.439</i>	<i>0.911</i>	<i>0.529</i>	<i>1.82</i>	<i>-18.64</i>	<i>-12.40</i>	<i>-6.12</i>	<i>5.78</i>	<i>0.03</i>	<i>1.13</i>	<i>0.62</i>	<i>-3.56</i>	<i>-2.44</i>	<i>0.89</i>	
N2-C3	1.362	0.804	0.558	2.27	-23.58	-18.20	-15.54	10.16	0.17	2.04	0.90	-5.74	-3.70		
	<i>1.347</i>	<i>0.890</i>	<i>0.457</i>	<i>2.16</i>	<i>-17.29</i>	<i>-15.59</i>	<i>-8.85</i>	<i>13.73</i>	<i>0.01</i>	<i>2.31</i>	<i>1.07</i>	<i>-5.84</i>	<i>-3.53</i>	<i>1.10</i>	
N2-C6	1.462	0.843	0.620	1.75	-10.70	-13.54	-11.43	14.27	0.18	1.54	0.88	-3.82	-2.28		

	1.480	0.915	0.565	1.66	-15.00	-11.33	-5.13	7.14	0.05	0.90	0.54	-2.84	-1.95	0.79
N2-C31	1.448	0.837	0.611	1.79	-12.29	-13.16	-12.33	13.20	0.07	1.55	0.87	-3.97	-2.42	
	1.441	0.913	0.529	1.81	-18.41	-12.29	-11.93	5.81	0.03	1.12	0.62	-3.55	-2.42	0.08
C4-C5	1.396	0.736	0.660	2.17	-19.65	-17.95	-13.84	12.14	0.30	2.02	0.93	-5.41	-5.01	
	1.401	0.743	0.658	2.07	-20.12	-15.43	-5.49	7.43	0.27	0.70	0.34	-2.80	-2.11	1.20
C5-C6	1.401	0.673	0.728	2.14	-17.99	-17.54	-12.99	12.53	0.35	2.01	0.94	-5.28	-3.27	
	1.401	0.659	0.743	2.06	-19.93	-15.37	-5.47	7.44	0.28	0.70	0.34	-2.79	-2.10	1.21
C5-C7	1.498	0.767	0.731	1.78	-13.47	-12.61	-11.44	10.59	0.10	1.46	0.82	-3.87	-2.41	
	1.500	0.765	0.735	1.69	-13.77	-11.16	-4.04	8.02	0.05	0.42	0.25	-1.80	-1.39	1.01
C-C (Cp)	1.424	0.716	0.709	2.02	-16.64	-14.450	-11.65	9.50	0.24	1.82	0.90	-4.80	-2.98	
	1.418	0.713	0.705	1.98	-17.49	-14.00	-11.35	7.86	0.23	0.67	0.34	-2.58	-1.90	1.27
C-H (Cp)	1.083	0.76	0.32	1.76	-16.64	-17.47	-16.62	17.46	0.05	1.28	0.73	-3.73	-2.45	
	1.081	0.683	0.398	1.91	-24.91	-18.14	-17.85	11.07	0.02	0.26	0.14	-2.27	-2.01	0.95
C-C (aryl)	1.40	0.70	0.70	2.14	-18.69	-16.60	-13.43	11.33	0.23	1.99	0.93	-5.28	-3.29	
	1.396	0.704	0.692	2.08	-19.94	-15.26	-12.56	7.88	0.22	0.67	0.32	-2.75	-2.07	1.33
C-H (aryl)	1.083	0.73	0.36	1.78	-14.10	-17.38	-16.40	19.71	0.06	1.45	0.81	-3.88	-2.43	
	1.088	0.677	0.411	1.88	-23.50	-17.40	-17.06	10.96	0.02	0.29	0.15	-2.23	-1.94	0.95
C-C(sp ³)	1.502	0.76	0.74	1.71	-11.86	-11.54	-10.80	10.48	0.07	1.41	0.83	-3.65	-2.24	
	1.505	0.765	0.740	1.70	-14.24	-11.34	-11.02	8.12	0.03	0.40	0.23	-1.80	-1.40	1.01
C(sp ³)-H	1.093	0.75	0.35	1.68	-14.11	-15.32	-14.16	15.37	0.08	1.24	0.74	-3.47	-2.23	
	1.094	0.682	0.412	1.85	-22.52	-16.15	-16.65	10.93	0.01	0.30	0.16	-2.19	-1.88	0.94
Interactions faibles intramoléculaires interligands														
C1...C21	2.720	1.337	1.388	0.13	1.15	-0.30	-0.24	1.69	0.28	0.08	0.61	-0.08	0.00	3.9
	2.811	1.357	1.455	0.11	1.16	-0.28	-0.17	1.62	0.62	0.07	0.65	-0.06	0.01	0.05
C2...C36	<i>Non observé expérimentalement</i>													
	2.908	1.516	1.409	0.08	0.95	-0.19	-0.05	1.19	2.67	0.05	0.72	-0.04	0.01	0.02
C32...H15	2.39	1.44	0.999	0.09	1.08	-0.22	-0.18	1.48	0.25	0.06	0.67	-0.05	0.01	2.5
	2.489	1.485	1.010	0.07	0.91	-0.19	-0.17	1.26	0.12	0.05	0.72	-0.04	0.01	0.03
H11...H372	1.992	1.924	1.145	0.05	0.99	-0.18	-0.15	1.32	0.18	0.05	1.0	-0.04	0.02	1.7
	2.155	1.101	1.072	0.05	0.73	-0.19	-0.15	1.07	0.22	0.04	0.73	-0.03	0.01	0.02
O3...H48	<i>Non observé expérimentalement</i>													
	2.525	1.476	1.075	0.07	0.92	-0.21	-0.15	1.28	0.46	0.06	0.82	-0.05	0.01	0.03
O4...H61	<i>Non observé expérimentalement</i>													
	2.623	1.522	1.151	0.06	0.83	-0.15	-0.08	1.06	0.87	0.05	0.83	-0.04	0.01	0.02

^aPremière ligne valeurs expérimentales, seconde ligne (italique) valeurs théoriques des calculs DFT. ^bR_b est la distance interatomique (Å); d1 et d2 sont les distances du bcp des deux atomes (Å); ρ(r_b) est la DE (e.Å⁻³); ∇²ρ(r_b) est le Laplacien de la DE (e.Å⁻⁵); λ₁₋₃ sont les courbures de la liaison (e.Å⁻⁵); ε est l'ellipsité de la liaison ; Gρ(r_b), Vρ(r_b),

et $H\rho(\mathbf{r}_b)$ sont l'énergie cinétique, potentielle, et totale de la densité électronique estimée en utilisant l'approximation d'Abramov (hartree.Å⁻³). $^f\delta(C\dots C)$ est l'indice de délocalisation ; $^fE_{\text{int}}$ est l'énergie d'interaction estimée en utilisant la corrélation d'Espinoza (kcal.mol⁻¹).

Figure 3S2. Laplacien de la DE expérimentale (gauche) et théorique (droite, M06-2X/6-31G**) de 4_{Me} dans divers plans. Les contours sont dessinés au niveau 0.000, $\pm 2.0 \times 10n$, $\pm 4.0 \times 10n$, $\pm 8.0 \times 10n \text{ e.Å}^{-5}$, où $n = 0, -3, \pm 2, \pm 1$; positives : lignes plaines (rouge), négative : lignes pointillées (bleu).



Calculs théoriques

Les calculs ont été effectués avec le programme Gaussian 09¹ dans le cadre de la méthode DFT en utilisant la fonctionnelle M06-2X.² Tous les atomes (C, N, H, O, Fe) ont été décrits avec la base 6-31G(d,p) double- ζ .³ Les optimisations géométriques ont été réalisées sans aucune restriction de symétrie, la nature du *minima* a été vérifiée avec des calculs de fréquences. Toutes les énergies totales, les énergies libres de Gibbs, l'énergie au point zéro (ZPE) et la température ont été corrigées en utilisant des fréquences de densité fonctionnelle non cadrées. La structure électronique des différents complexes ont été étudiés en utilisant l'analyse Natural Bond Orbital (NBO-5 program).⁴ La densité électronique des structures optimisées a été analysée dans le cadre de la théorie Atoms-In Molecules (QTAIM).⁵ La Natural Localized Molecular Orbital associé à la liaison Fe-C_{carbene} est tracé en utilisant le logiciel graphique moléculaire Molekel.⁶

Pour choisir le meilleur niveau de théorie (M06-2X), les optimisations géométriques de **4**_{Me} ont été effectués avec différentes fonctionnelles : B3LYP,⁷ BPW91,^{11a-b,8} M06,⁶ M06-L,⁹ B97D¹⁰ and WB97XD.¹¹ Des fonctions diffuses ont été ajoutées dans certains cas pour les différents atomes sauf pour les hydrogènes et le fer.

¹ Gaussian 09. Revision C.01 Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.

² Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215.

³ Hariharan, P. C.; Pople, J. A. *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213.

⁴ (a) NBO 5.0. Glendening, E. D.; Badenhoop, J. K.; Reed, A. E.; Carpenter, J. E.; Bohmann, J. A.; Morales, C. M.; Weinhold, F. Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, **2001**; (b) Reed, E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899; (c) Foster, J. P.; Weinhold, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7211; (d) Reed, A. E.; Weinhold, F. *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 1736.

⁵ (a) Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*; Oxford University Press: New-York Ed., **1990**; (b) Bader, R. F. W. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 893; (c) AIMAll (Version 10.10.11), Keith, T. A. **2010** (aim.tkgristmill.com).

⁶ (a) Molekel 4.3, Flükiger, P.; Lüthi, H. P.; Portmann, S.; Weber, J. Swiss Center for Scientific Computing, Manno, Switzerland, **2000-2002**; (b) Portmann, S.; Lüthi, H. P. *Chimica* **2000**, *54*, 766.

⁷ (a) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648; (b) Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098; (c) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev.* **1988**, *B37*, 785.

⁸ Perdew, J. P. in *Electronic Structure of Solids '91*, Ed. P. Ziesche and H. Eschrig (Akademie Verlag, Berlin), **1991**, 11.

⁹ Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Phys.*, **2006**, *125*, 1.

¹⁰ (a) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.*, **1997**, *107*, 8554; (b) Schmider, H. L.; Becke, A. D. *J. Chem. Phys.*, **1998**, *108*, 9624; (c) Grimme, S. *J. Comp. Chem.*, **2006**, *27*, 1787.

¹¹ Chai, J.-D.; Head-Gordon, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2008**, *10*, 6615.

Tableau 4S1. Paramètres Multipolaire du complexe 3_{ab}^+ .

atome : Mn1

système coord. D_0 Z Mn1 C3 X

k, k' 1.012053 0.982177

Pv 4.4680

P00 0.0000

P1m± -0.0240 0.0340 0.0190

P2m± 0.0140 0.0260 -0.0130 0.0650 0.0160

P3m± 0.0110 0.0160 0.0010 -0.0010 0.0050 0.0200 -0.0150

P4m± -0.1310 -0.0660 -0.0640 -0.0930 0.1580 0.0300 -0.0990 -0.0190 0.0250

atome: O1

système coord. C1 Z O1 Mn1 Y

k, k' 1.008115 1.501121

Pv 5.8080

P00 0.0000

P1m± 0.0350 0.0410 0.0450

P2m± -0.0370 -0.0100 0.2010 -0.0080 0.0200

P3m± -0.0310 -0.0020 -0.0080 0.0130 -0.0060 0.0380 -0.0160

atome: O2

système coord. C2 Z O2 Mn1 Y

k, k' 1.008115 1.501121

Pv 5.8240

P00 0.0000

P1m± -0.0600 0.0760 -0.0170

P2m± -0.0480 0.0070 0.1690 0.0110 -0.0210

P3m± -0.0400 -0.0490 0.0230 -0.0290 -0.0050 -0.0100 -0.0410

atome: N1

système coord. C3 X N1 C4 Y

k, k' 0.984837 0.823625

Pv 5.1620

P00 0.0000

P1m± 0.0720 0.0170 0.0380

P2m± 0.0380 -0.0150 -0.0600 0.0020 0.0110

P3m± -0.0710 0.0620 -0.0020 -0.0150 0.0050 -0.0220 0.3200

atome: N2

système coord. C3 X N2 C5 Y

k, k' 0.984837 0.823625

Pv 5.1430

P00 0.0000

P1m± 0.0550 -0.0220 -0.0020

P2m± 0.0500 -0.0070 -0.0970 -0.0080 0.0150

P3m± -0.0860 0.0070 -0.0110 -0.0080 0.0370 -0.0130 0.3430

atome: C1

système coord. O1 Z C1 Mn1 Y

k, k' 0.994022 0.835324

Pv 4.1900

P00 0.0000

P1m± -0.0160 0.0050 -0.0120

P2m± -0.0020 -0.0750 0.4920 -0.0030 0.0000

P3m± -0.0170 -0.0050 0.0310 -0.0840 0.0060 -0.0260 -0.0010

atome: C2

système coord. O2 Z C2 Mn1 Y

k, k' 0.994022 0.835324

Pv 4.2230

P00 0.0000

P1m± 0.0080 -0.0030 0.0190

P2m± -0.0020 -0.0480 0.5020 0.0180 -0.0340

P3m± -0.0070 -0.0280 0.0290 -0.1130 0.0350 -0.0030 -0.0020

atome: C3

système coord. N1 X C3 N2 Y

k, k' 0.978787 0.960052

Pv 3.9650

P00 0.0000

P1m± -0.0700 0.0160 -0.1030

P2m± 0.0810 0.0060 -0.1530 -0.0140 -0.0370

P3m± -0.0730 0.0230 -0.0380 -0.0190 -0.0250 -0.0080 0.2160

atome: C4

système coord. C5 X C5 N1 Y

k, k' 1.014839 1.144574

Pv 3.8110

P00 0.0000

P1m± 0.0690 0.0360 -0.0520

P2m± 0.0200 -0.0120 -0.1250 0.0230 -0.1050

P3m± -0.0560 -0.0220 0.0230 0.0380 -0.0150 -0.0150 0.1780

atome: C5

système coord. C4 X C5 N2 Y

k, k' 1.014839 1.144574

Pv 3.8400

P00 0.0000

P1m± 0.0390 -0.0300 -0.0640

P2m± 0.0190 0.0000 -0.1240 0.0080 -0.1030

P3m± -0.0340 -0.0060 0.0290 -0.0180 0.0090 0.0100 0.1640

atome: C11

système coord. D_0 X C11 Mn1 Z

k, k' 0.976192 0.899711

Pv 4.1730

P00 0.0000

P1m± 0.0030 -0.0150 0.0170

P2m± 0.0940 0.0800 -0.2140 -0.0920 0.0200

P3m± -0.2670 0.1050 -0.0160 -0.0060 0.1070 -0.0610 -0.1140

atome: C12

système coord. D_0 X C12 Mn1 Z

k, k' 0.976192 0.899711

Pv 4.2090

P00 0.0000

P1m± -0.0410 -0.0090 -0.0120

P2m± 0.0890 0.0600 -0.1630 -0.1340 0.0420

P3m± -0.2060 0.1440 -0.0430 -0.0100 0.0810 0.0550 -0.1700

atome: C13

système coord. D_0 X C13 Mn1 Z

k, k' 0.976192 0.899711

Pv 4.1730

P00 0.0000

P1m± 0.0110 0.0190 -0.0200

P2m± -0.0580 -0.0630 -0.1630 -0.0680 0.0740

P3m± 0.2740 -0.1190 0.0040 -0.0190 0.1080 -0.0410 -0.0860

atome: C14

système coord. D_0 X C14 Mn1 Z

k, k' 0.976192 0.899711

Pv 4.1590

P00 0.0000

P1m± 0.0200 0.0410 0.0030

P2m± -0.0550 -0.0500 -0.1770 -0.0570 0.0530

P3m± 0.2100 -0.0780 -0.0040 0.0260 0.0760 -0.0080 -0.1480

atome: C15

système coord. D_0 X C15 Mn1 Z

k, k' 0.976192 0.899711

Pv 4.1770

P00 0.0000

P1m± 0.0340 0.0240 -0.0430

P2m± 0.0280 -0.0260 -0.2010 -0.0580 0.0590

P3m± -0.0450 0.0260 -0.0080 -0.0060 0.0500 0.0770 -0.3090

atome: C21

système coord. C24 X C21 C22 Y

k, k' 0.992212 0.927291

Pv 3.9610

P00 0.0000

P1m± 0.0000 0.0030 0.1290

P2m± 0.0200 -0.0170 -0.1390 0.0040 -0.1000

P3m± 0.0010 -0.0330 0.0060 -0.0220 0.0080 -0.0110 -0.3360

atome: C22

système coord. C25 X C22 C23 Y

k, k' 0.992212 0.927291

Pv 3.8280

P00 0.0000

P1m± -0.0040 0.0330 0.0390

P2m± 0.0150 0.0230 -0.2070 -0.0070 -0.0150

P3m± 0.0140 0.0120 -0.0120 -0.0100 0.0300 0.0210 -0.2530

atome: C23

système coord. C26 X C23 C24 Y

k, k' 0.992212 0.927291

Pv 4.0370

P00 0.0000

P1m± -0.0300 0.0290 0.0130

P2m± -0.0120 0.0180 -0.1920 -0.0220 -0.0210
 P3m± 0.0250 0.0120 0.0180 0.0080 0.0200 0.0020 -0.2760
atome: C24
 système coord. C21 X C24 C25 Y
 k, k' 0.992212 0.927291
 Pv 3.9040
 P00 0.0000
 P1m± 0.0050 0.0140 0.0830
 P2m± 0.0020 -0.0020 -0.2170 0.0170 -0.0480
 P3m± -0.0300 -0.0110 -0.0060 0.0100 -0.0030 0.0160 -0.2970
atome: C25
 système coord. C22 X C25 C24 Y
 k, k' 0.992212 0.927291
 Pv 3.9880
 P00 0.0000
 P1m± 0.0270 0.0270 0.0310
 P2m± -0.0210 -0.0210 -0.1890 -0.0100 -0.0330
 P3m± -0.0190 -0.0080 -0.0080 0.0150 0.0220 -0.0060 -0.2830
atome: C26
 système coord. C23 X C26 C25 Y
 k, k' 0.992212 0.927291
 Pv 3.8720
 P00 0.0000
 P1m± 0.0280 0.0010 0.0310
 P2m± -0.0330 -0.0040 -0.2230 -0.0160 -0.0150
 P3m± -0.0210 0.0130 -0.0050 0.0040 0.0210 0.0320 -0.2810
atome: C27
 système coord. C22 X C27 H271 Y
 k, k' 0.987177 0.810932
 Pv 4.0740
 P00 0.0000
 P1m± -0.0770 -0.1670 -0.0220
 P2m± -0.0530 0.0440 0.0330 0.0250 -0.0290
 P3m± -0.0410 0.0580 -0.0050 0.4480 0.0410 -0.0080 -0.1270
atome: C28
 système coord. C24 X C28 H281 Y
 k, k' 0.987177 0.810932
 Pv 4.1310
 P00 0.0000

P1m± -0.0250 0.0200 -0.0640
 P2m± 0.0270 0.0080 -0.0110 -0.0310 -0.0230
 P3m± 0.0170 0.0180 -0.0180 0.3710 0.0490 0.0360 0.1210
atome: C29
 système coord. C26 X C29 H291 Y
 k, k' 0.987177 0.810932
 Pv 4.0740
 P00 0.0000
 P1m± 0.0800 -0.0620 0.0070
 P2m± 0.0130 -0.0090 -0.0140 -0.0330 -0.0280
 P3m± -0.0110 -0.0270 -0.0210 0.3990 0.0030 0.0110 0.0480
atome: C41
 système coord. N2 X C41 H411 Y
 k, k' 0.987177 0.810932
 Pv 4.0550
 P00 0.0000
 P1m± 0.0350 -0.1970 0.0300
 P2m± 0.0270 -0.0470 -0.1640 0.0100 0.0530
 P3m± 0.0270 0.0440 0.0080 0.3670 -0.0040 0.0340 0.2670
atome: H4
 système coord. C4 Z H4 N1 X
 k, k' 1.105105 1.200000
 Pv 1.0740
 P00 0.0000
 P1m± 0.0000 0.1800 0.0000
atome: H5
 système coord. C5 Z H5 N1 X
 k, k' 1.105105 1.200000
 Pv 1.0740
 P00 0.0000
 P1m± 0.0000 0.1710 0.0000
atome: H11
 système coord. C11 Z H11 C12 X
 k, k' 1.105105 1.200000
 Pv 0.7820
 P00 0.0000
 P1m± 0.0000 0.1130 0.0000
atome: H12
 système coord. C11 Z H12 C12 X

k, k' 1.105105 1.200000
Pv 0.7820
P00 0.0000
P1m± 0.0000 0.0980 0.0000
atome: H13
système coord. C13 Z H13 C12 X
k, k' 1.105105 1.200000
Pv 0.7820
P00 0.0000
P1m± 0.0000 0.1050 0.0000
atome: H14
système coord. C14 Z H14 C13 X
k, k' 1.137614 1.200000
Pv 0.7820
P00 0.0000
P1m± 0.0000 0.0990 0.0000
atome: H15
système coord. C15 Z H15 C11 X
k, k' 1.105105 1.200000
Pv 0.7820
P00 0.0000
P1m± 0.0000 0.0820 0.0000
atome: H23
système coord. C23 Z H23 C22 X
k, k' 1.105105 1.200000
Pv 0.9920
P00 0.0000
P1m± 0.0000 0.1400 0.0000
atome: H25
système coord. C25 Z H25 C25 X
k, k' 1.137614 1.200000
Pv 0.9920
P00 0.0000
P1m± 0.0000 0.1290 0.0000
atome: H271
système coord. C27 Z H271 C22 X
k, k' 1.022816 1.200000
Pv 0.9760

P00 0.0000
P1m± 0.0000 0.1470 0.0000
atome: H272
système coord. C27 Z H272 C22 X
k, k' 1.022816 1.200000
Pv 0.9760
P00 0.0000
P1m± 0.0000 0.1470 0.0000
atome: H273
système coord. C27 Z H273 C22 X
k, k' 1.022816 1.200000
Pv 0.9760
P00 0.0000
P1m± 0.0000 0.1860 0.0000
atome: H281
système coord. C28 Z H281 C24 X
k, k' 1.022816 1.200000
Pv 0.9760
P00 0.0000
P1m± 0.0000 0.1570 0.0000
atome: H282
système coord. C28 Z H282 C24 X
k, k' 1.022816 1.200000
Pv 0.9760
P00 0.0000
P1m± 0.0000 0.0950 0.0000
atome: H283
système coord. C28 Z H283 C24 X
k, k' 1.022816 1.200000
Pv 0.9760
P00 0.0000
P1m± 0.0000 0.1530 0.0000
atome: H291
système coord. C29 Z H291 C26 X
k, k' 1.022816 1.200000
Pv 0.9760
P00 0.0000
P1m± 0.0000 0.1550 0.0000

atome: H292

système coord. C29 Z H292 C26 X
k, k' 1.022816 1.200000

Pv 0.976

P00 0.0000

P1m± 0.0000 0.1640 0.0000

atome: H293

système coord. C29 Z H293 C26 X
k, k' 1.022816 1.200000

Pv 0.9760

P00 0.0000

P1m± 0.0000 0.1870 0.0000

atome: H411

système coord. C41 Z H411 N2 X
k, k' 1.022816 1.200000

Pv 0.9760

P00 0.0000

P1m± 0.0000 0.1300 0.0000

atome: H412

système coord. C41 Z H412 N2 X
k, k' 1.022816 1.200000

Pv 0.9760

P00 0.0000

P1m± 0.0000 0.1700 0.0000

atome: H413

système coord. C41 Z H413 N2 X
k, k' 1.022816 1.200000

Pv 0.9760

P00 0.0000

P1m± 0.0000 0.1480 0.0000

atome: F1

système coord. B1 X F1 F2 Z
k, k' 0.973077 1.133883

Pv 7.2790

P00 0.0000

P1m± 0.1560 0.0100 -0.0790

P2m± 0.0010 -0.0470 -0.0340 0.0110 -0.0080

P3m± -0.0540 0.0010 -0.0680 0.0280 0.0010 0.0010 -0.0130

atome: F2

système coord. B1 X F2 F1 Z
k, k' 0.973077 1.133883

Pv 7.1290

P00 0.0000

P1m± 0.3010 0.2390 -0.0570

P2m± -0.0970 0.0630 -0.0480 -0.0150 -0.0530

P3m± 0.0240 -0.1370 0.0590 -0.1940 0.0450 -0.1860 0.2190

atome: F3

système coord. B1 X F3 F1 Z
k, k' 0.973077 1.133883

Pv 7.2570

P00 0.0000

P1m± -0.0010 0.1050 0.1100

P2m± 0.0050 -0.0090 -0.0310 0.0120 0.0420

P3m± -0.0430 0.0120 0.0020 -0.0400 -0.0060 -0.0160 0.0630

atome: F4

système coord. B1 X F4 F1 Z
k, k' 0.973077 1.133883

Pv 7.2160

P00 0.0000

P1m± 0.5620 0.1250 0.4090

P2m± 0.0810 -0.0050 -0.0270 0.0420 -0.0280

P3m± 0.1120 0.0390 -0.1530 -0.0690 -0.1000 -0.0700 -0.3020

atome: B1

système coord. F1 X B1 F2 Z
k, k' 0.982021 1.013393

Pv 3.1190

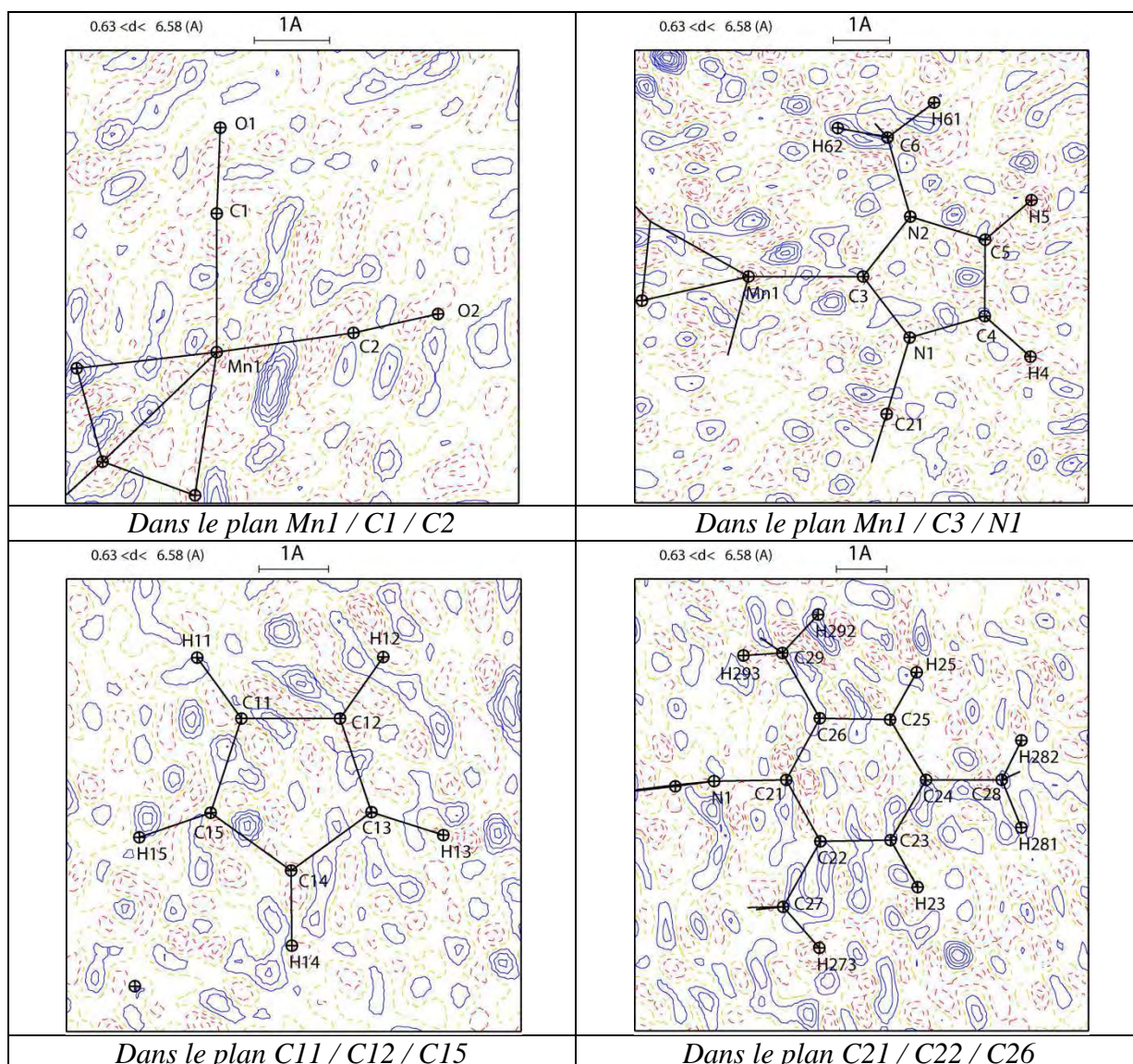
P00 0.0000

P1m± 0.0240 0.0090 -0.0130

P2m± 0.0010 0.0000 -0.0480 -0.0380 0.0530

P3m± 0 0.0730 -0.0330 -0.0180 0.3990 0.0280 -0.0710 0.3250

Figure 4S1. Carte de la densité électronique résiduelle de 3_{ab}^+ dans divers plans.



Annexes 2

- (1) César, V.; Tourneux, J.-C.; Vujkovic, N.; Brousses, R.; Lugan, N.; Lavigne, G. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 2349. « Interplay between an elusive 4-(isopropylamino)imidazol-2-ylidene and its isolable mesoionic tautomer, and associated reactivities »
- (2) César, V.; Barthes, C.; Farre, Y. C.; Cuisiat, S. V.; Vacher, B. Y.; Brousses, R.; Lugan, N.; Lavigne, G. *Dalton Trans.* **2013**, 42, 7373. « Anionic and zwitterionic copper(i) complexes incorporating an anionic N-heterocyclic carbene decorated with a malonate backbone: synthesis, structure and catalytic applications »
- (3) César, V.; Misal Castro, L. C.; Dombay, T.; Sortais, J.-B.; Darcel, C.; Labat, S.; Miqueu, K.; Sotiropoulos, J.-M.; Brousses, R.; Lugan, N.; Lavigne, G. *Organometallics* **2013**, 32, 4643. « (Cyclopentadienyl)iron(II) Complexes of N-Heterocyclic Carbenes Bearing a Malonate or Imidate Backbone: Synthesis, Structure, and Catalytic Potential in Hydrosilylation »
- (4) César, V.; Labat, S.; Miqueu, K.; Sotiropoulos, J.-M.; Brousses, R.; Lugan, N.; Lavigne, G. *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 17113. « The Ambivalent Chemistry of a Free Anionic N-Heterocyclic Carbene Decorated with a Malonate Backbone: The Plus of a Negative Charge »

Cite this: *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 2349–2351

www.rsc.org/chemcomm

COMMUNICATION

Interplay between an elusive 4-(isopropylamino)imidazol-2-ylidene and its isolable mesoionic tautomer, and associated reactivities†

Vincent César,^{*ab} Jean-Christophe Tourneux,^{ab} Nadia Vujkovic,^{ab} Rémy Brousses,^{ab} Noël Lugan^{ab} and Guy Lavigne^{*ab}

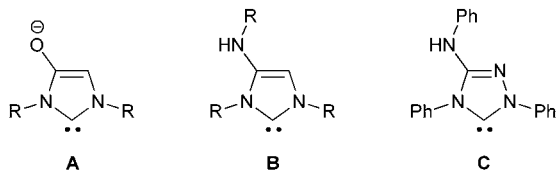
Received 16th December 2011, Accepted 6th January 2012

DOI: 10.1039/c2cc17870b

An elusive free 4-(isopropylamino)imidazol-2-ylidene is engaged in a tautomeric equilibrium with its mesoionic tautomer, 4-(isopropylamido)imidazolium, which displays the typical reactivity of a cyclic diaminocarbene; once coordinated to a Rh(I) centre, it undergoes a smooth 4e⁻ oxidation of its backbone to yield an amido–amidino–carbene, a weak electron donor viable only in its complexed form.

N-Heterocyclic Carbenes (NHCs) continue to captivate the chemists' attention, both as privileged ligands for a broad range of transition-metal catalytic systems and as powerful catalytic species on their own.^{1,2} In recent years, the emergence of new synthetic methods to synthesize N-heterocyclic carbene precursors has offered multiple possibilities to access diaminocarbenes incorporating a functional backbone³ and, beyond them, new NHC architectures exhibiting unusual reactivity,⁴ whose electronic properties are switchable or tunable,⁵ and/or which can be engaged in the formation of polymetallic complexes.⁶

In a logical extension of our original work on imidazol-2-ylidene-4-olate **A**,^{5e,7} we became interested in the preparation of its nitrogen analogue, the 4-(NHR)-substituted imidazol-2-ylidene **B**, representing also the imidazolylidene equivalent of the triazolylidene **C** derived from Nitron and very recently reported by Siemeling and co-workers.⁸

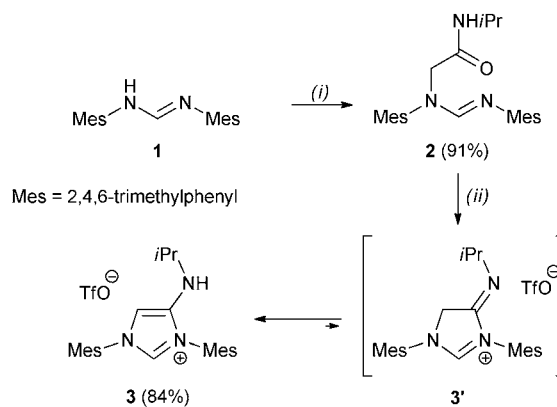


The 4-(isopropylamino)imidazolium triflate **3**, the anticipated precursor of **B**, was synthesized in high yield through a two-step sequence based on the tautomeric equilibrium between imine and enamine forms of aminoaromatics (Scheme 1). After alkylation

of the formamidine **1** with *N*-isopropyl-2-chloroacetamide, the amide function in **2** was selectively activated into the corresponding imidoyl triflate by using the triflic anhydride/2,6-lutidine system.^{9,10} Cyclization and aromatization readily occurred to give the final imidazolium triflate **3** as an air- and water-stable solid, recovered after neutralization of the reaction mixture and removal of the regenerated 2,6-lutidine by simple washings.

In the solution ¹H NMR spectrum of **3**, evidence for the formation of the imidazolium ring was obtained from the characteristic set of two doublets at $\delta = 8.69$ ppm and 6.43 ppm with a coupling constant of 1.8 Hz corresponding to the protons in positions 2 and 5 of the heterocyclic ring, respectively. In addition, the NH proton was observed as a doublet at $\delta = 3.54$ ppm. Compound **3** was fully characterized by spectroscopic and analytical methods including an X-ray structure determination.¹¹

When the imidazolium triflate **3** was deprotonated with 1.05 equivalents of a base such as potassium *tert*-butoxide or bis(trimethylsilyl)amide (Scheme 2), ¹H NMR data at 298 K revealed the disappearance of the signal corresponding to the imidazolium proton of **3**. Besides, the ¹³C NMR spectrum revealed no signal corresponding to a free carbenic carbon above 200 ppm, suggesting that deprotonation might have preferentially taken place at the exocyclic amino group.¹² In the same spectrum, two broad signals detected at 145.2 ppm and 97.7 ppm were assigned, respectively, to the CH_{Im-2} and CH_{Im-5} of the mesoionic species **4'** (see Scheme 2). Upon cooling down



Scheme 1 Synthesis of the 4-(isopropylamino)imidazolium triflate **3**. Conditions: (i) 2-chloro-*N*-isopropylacetamide, Et₃N, KI (cat.), DMF, 100 °C, 5 h; (ii) Tf₂O, 2,6-lutidine, CH₂Cl₂, -78 °C to RT.

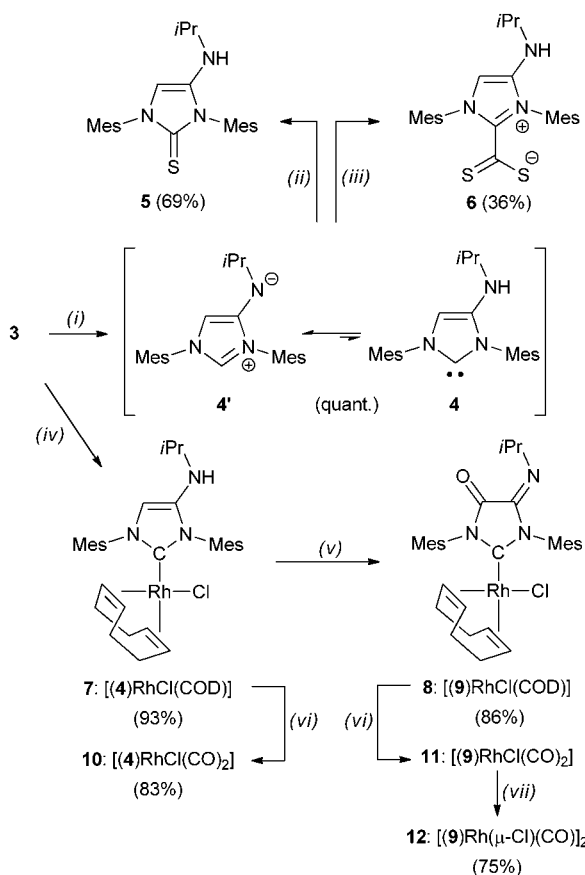
^a CNRS, LCC (laboratoire de Chimie de Coordination),

205 route de Narbonne, F-31077 Toulouse Cedex 4, France.

E-mail: Vincent.Cesar@lcc-toulouse.fr, Guy.Lavigne@lcc-toulouse.fr

^b Université de Toulouse, UPS, INPT, 31077 Toulouse, France

† Electronic supplementary information (ESI) available: Experimental details for the preparation of the compounds, and CIF files for the X-ray structure of **3**, **4'**, **7** and **8**. CCDC 859204–859207. For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/c2cc17870b



Scheme 2 Generation of the 4/4' system and its subsequent reactivity pattern. Conditions: (i) KO^tBu or KHMDS, THF, 0 °C, 10 min; (ii) S₈, RT, 30 min; (iii) CS₂, RT, 1 h; (iv) [RhCl(COD)]₂ (0.5 eq.), KO^tBu, RT, 1 h; (v) SiO₂, air, 10 min; (vi) CO, CH₂Cl₂, 10 min; (vii) vacuum.

to 183 K, the imidazolium proton of 4' became detectable at $\delta = 7.75$ ppm in the ¹H NMR spectrum, whereas its broadness was consistent with a rapid proton shift between the C2 carbon atom of the (major) mesoionic species 4' and the exocyclic nitrogen of its elusive tautomer 4 (minor isomer). Compound 4' was subsequently isolated and its molecular structure in the solid state was established by an X-ray structure analysis (Fig. 1).

Further evidence for the existence of a tautomeric equilibrium between 4 and 4' was obtained upon reacting 4' with sulfur or carbon disulfide to yield, respectively, the thiourea 5 or the CS₂ adduct 6, thereby revealing a chemical behaviour being characteristic of a classical NHC. So, even though the mesoionic species 4' appears as a masked form of the carbene, namely, its "resting state", the presence of carbene traps drives the equilibrium to the right (Scheme 2).

Deprotonation of the imidazolium triflate 3 in the presence of half an equivalent of the *in situ* generated dimer [Rh(μ-O^tBu)(COD)]₂ at room temperature was found to produce complex [(4)RhCl(COD)] (7) in excellent yield. Interestingly, unlike its previously described oxygen analogue A,⁷ the carbene 4 does not tautomerize (into its imine form) upon complexation but remains a 4-(isopropylamino)imidazol-2-ylidene. This is obvious from ¹H and ¹³C NMR spectra revealing the presence, respectively, of a singlet at $\delta = 6.05$ ppm corresponding to the 5-imidazolyl proton and of a doublet at

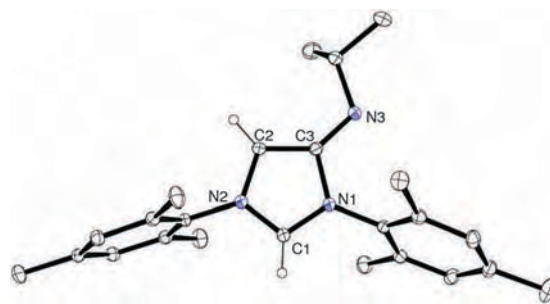


Fig. 1 Molecular structure of 4' (ellipsoids drawn at 30% probability level). Benzene molecule and hydrogen atoms on mesityl and isopropyl groups have been omitted for clarity.

$\delta = 176.8$ ppm (¹J_{RhC} = 53 Hz) typical of a rhodium-ligated imidazol-2-ylidene.¹³ Such a formulation was confirmed by the analysis of the solid-state molecular structure of 7 (Fig. 2), in which the interatomic C2a–C3a distance [1.342(4) Å] features a typical double C=C bond, whereas the Rh1a–C1a distance [2.053(3) Å] falls into the normal range of rhodium–imidazolyliene bond lengths.

Unexpectedly, an original aspect of the reactivity of the carbene ligand appeared during the attempted purification of its complex 7 by liquid chromatography on silica gel under air, during which a net colour change of the solution from bright yellow to deep red was noted. ¹H NMR monitoring revealed a profound change, with the disappearance of the signal due to the C5-imidazolyl proton and a deshielding of the isopropyl-CH from $\delta^{\text{av}} = 3.15$ ppm in 7 to $\delta^{\text{av}} = 5.17$ ppm in the new compound 8, indicating that the enamine backbone had reacted. Meanwhile, a single peak at *m/z* 586 in the ESI-MS spectrum of 8 (compared to *m/z* 572 for 7) revealed the incorporation of an oxygen atom concomitant with the loss of two protons. Further evidence for the formulation of 8 was given by the IR spectrum, where two strong bands at $\nu = 1740$ and 1667 cm⁻¹ corresponding, respectively, to C=O and C=N stretching frequencies were observed. All data are in agreement with a 4-electron oxidation of the ligand backbone to generate the new amido–amidino–carbene 9. This was definitely established by an X-ray diffraction analysis (Fig. 3)

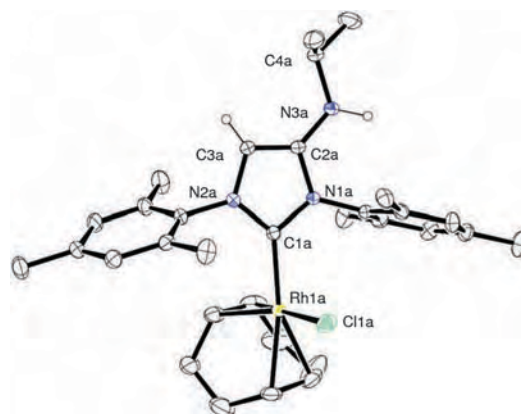


Fig. 2 Molecular structure of 7 (molecule A,¹⁴ ellipsoids drawn at 30% probability level). All hydrogen atoms except on C3a and N3a have been omitted for clarity. Selected bond lengths [Å]: Rh1a–C1a 2.053(3), C2a–C3a 1.342(4), C2a–N3a 1.376(4). Selected torsion angle [°]: C3a–C2a–N3a–C4a 10.2(5).

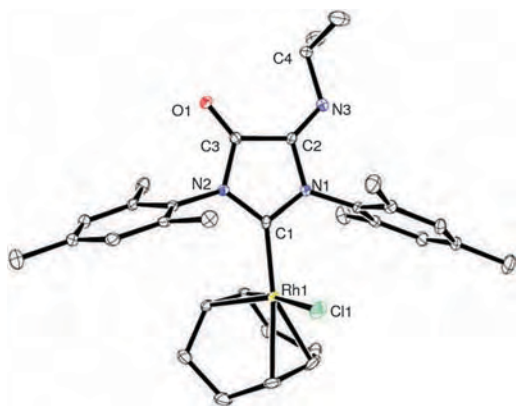


Fig. 3 Molecular structure of **8** (ellipsoids drawn at 30% probability level). Hydrogen atoms have been omitted for clarity. Selected bond lengths [Å]: Rh1–C1 1.998(3), C2–C3 1.525(4), C2–N3 1.269(4), C3–O1 1.227(4). Selected torsion angle [°]: C3–C2–N3–C4 1.4(5).

revealing the presence of an oxygen directly linked to C3 and the occurrence of a single C2–C3 bond [1.525(4) Å], and double C3–O1 and C2–N3 bonds [1.227(4) Å, 1.269(4) Å respectively]. Quite logically, the ligated carbene becomes electrophilic upon oxidation, as reflected by the short Rh1–C1 bond [1.998(3) Å] in the range of those reported for six-membered diamidocarbenes and for the 5-oxoimidazolin-2-ylidene (1.998(3) Å < Rh–C_{NHC} < 2.020(3) Å) previously reported by our group,^{4d,6a,7} and by the low-field chemical shift of the carbenic carbon at $\delta = 234.5$ ppm (doublet) in the ¹³C NMR spectrum.

To gauge the electronic properties of the new NHCs **4** and **9**, the corresponding dicarbonyl complexes **10** and **11** were then synthesized in high yields by simply bubbling CO gas into a solution of **7** and **8**, respectively, for 10 min.¹⁵ Using methods developed by Nolan and Plenio *et al.*,¹⁶ the average $\nu_{\text{CO}}^{\text{av}}$ (2034.5 cm⁻¹) frequency measured for complex **10** was used to calculate a Tolman Electronic Parameter (TEP) of 2047.8 cm⁻¹ indicating a slightly better donor ability of **4** relative to its parent 1,3-dimesitylimidazol-2-ylidene (IMes) and to 4,5-substituted IMes-based carbenes.^{5e,17} On the other hand and as expected, the amido–amidinocarbene **9** ($\nu_{\text{CO}}^{\text{av}} = 2050.5$ cm⁻¹ for **11**, TEP = 2060.6 cm⁻¹) was shown to be one of the weakest electron donating imidazolyl-based NHCs known up to now,^{2a} but nevertheless being a slightly better donor than the 1,3-dimesityl-4,5-dioxo-imidazolidin-2-ylidene (TEP = 2068.2 cm⁻¹) recently reported by Ganter and co-workers,¹⁸ illustrating the effect of the formal substitution of an oxygen atom by an –NR group.

In summary, we have disclosed a simple and efficient synthetic route to a new type of imidazol-2-ylidene incorporating a free NH function in its backbone. Though this elusive carbene is engaged in a tautomeric equilibrium with its mesoionic isomer appearing as the major species, the latter displays the typical reactivity of an NHC in its reaction with carbene traps or transition metals. Beyond this, in its complexed form, the carbene undergoes an uncommon but very efficient oxidation of its backbone, which could thus be regarded as a simple means to access new carbene archetypes (here, an amido–amidinocarbene) being too electrophilic to be trappable in the free state by classical methods. Studies aimed

at determining the mechanism of the observed oxidation and its scope are currently under investigation in our laboratory.

Support by the CNRS and by the ANR (programme blanc ANR-08-BLAN-0137-01) is gratefully acknowledged.

Notes and references

- For monographs, see: (a) *N-Heterocyclic Carbenes*, ed. S. Diez-Gonzales, RSC, Cambridge, 2011; (b) *N-Heterocyclic Carbenes in Transition Metal Catalysis*, Top. Organomet. Chem., ed. F. Glorius, Springer, Berlin, 2007, vol. 21.
- Selected recent reviews: (a) T. Dröge and F. Glorius, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2010, **49**, 6940; (b) M. Melaimi, M. Soleilhavoup and G. Bertrand, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2010, **49**, 8810; (c) S. Diez-González, N. Marion and S. P. Nolan, *Chem. Rev.*, 2009, **109**, 3612.
- L. Benhamou, E. Chardon, G. Lavigne, S. Bellemin-Lapponnaz and V. César, *Chem. Rev.*, 2011, **111**, 2705.
- (a) U. Siemeling, C. Färber, C. Bruhn, M. Leibold, D. Selent, W. Baumann, M. von Hopffgarten, C. Goedecke and G. Frenking, *Chem. Sci.*, 2010, **1**, 697; (b) T. W. Hudnall, E. J. Moorhead, D. G. Gusev and C. W. Bielawski, *J. Org. Chem.*, 2010, **75**, 2763; (c) T. W. Hudnall, J. P. Moerdyk and C. W. Bielawski, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 4288; (d) V. César, N. Lugan and G. Lavigne, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2010, 361; (e) T. W. Hudnall and C. W. Bielawski, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 16039; (f) D. M. Khranov, E. L. Rosen, V. M. Lynch and C. W. Bielawski, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2008, **47**, 2267.
- (a) B. M. Neilson, V. M. Lynch and C. W. Bielawski, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2011, **50**, 10322; (b) A. S. K. Hashmi, C. Lothschütz, K. Graf, T. Häffner, A. Schuster and F. Rominger, *Adv. Synth. Catal.*, 2011, **353**, 1407; (c) A. G. Tennyson, V. M. Lynch and C. W. Bielawski, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 9420; (d) V. César, N. Lugan and G. Lavigne, *Chem.–Eur. J.*, 2010, **16**, 11432; (e) L. Benhamou, N. Vujkovic, V. César, H. Gornitzka, N. Lugan and G. Lavigne, *Organometallics*, 2010, **29**, 2616; (f) A. Biju, K. Hirano, R. Fröhlich and F. Glorius, *Chem.–Asian J.*, 2009, **4**, 1786; (g) E. L. Rosen, C. D. Varnado, A. G. Tennyson, D. M. Khranov, J. W. Kamplain, D. H. Sung, P. T. Cresswell, V. M. Lynch and C. W. Bielawski, *Organometallics*, 2009, **28**, 6695.
- (a) N. Vujkovic, V. César, N. Lugan and G. Lavigne, *Chem.–Eur. J.*, 2011, **17**, 13151; (b) D. Mendoza-Espinosa, B. Donnadieu and G. Bertrand, *Chem.–Asian J.*, 2011, **6**, 1099; (c) J. Ruiz, L. García, B. F. Perandones and M. Vivanco, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2011, **50**, 3010; (d) A. Zanardi, J. A. Mata and E. Peris, *Chem.–Eur. J.*, 2010, **16**, 13109; (e) A. Zanardi, J. A. Mata and E. Peris, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 14531; (f) E. Mas-Marzá, J. A. Mata and E. Peris, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2007, **46**, 3729.
- L. Benhamou, V. César, H. Gornitzka, N. Lugan and G. Lavigne, *Chem. Commun.*, 2009, 4720.
- C. Färber, M. Leibold, C. Bruhn, M. Maurer and U. Siemeling, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 227.
- (a) S. Sforza, A. Dossena, R. Corradinni, E. Virgil and R. Marchelli, *Tetrahedron Lett.*, 1998, **39**, 711; (b) A. B. Charette and M. Grenon, *Can. J. Chem.*, 2001, **79**, 1694.
- All other activating methods (oxalyl chloride, SOCl₂, PCl₅, POCl₃) only gave decomposition products.
- The molecular structure of **3** is depicted in the ESI†.
- Imidazolium **3** could also be doubly-deprotonated to generate a stable lithium complex of anionic imidazol-2-ylidene-5-ide. See ESI†.
- D. Tapu, D. A. Dixon and C. Roe, *Chem. Rev.*, 2009, **109**, 3385.
- Complex **7** crystallizes with two independent molecules per unit cell, molecule A and molecule B, displaying similar metrical features.
- Complex **11** underwent decarbonylation under vacuum, see also: (a) ref. 5e; (b) M. D. Sanderson, J. W. Kamplain and C. W. Bielawski, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 16514.
- (a) R. A. I. Kelly, H. Clavier, S. Giudice, N. M. Scott, E. D. Stevens, J. Bordner, I. Samardjiev, C. D. Hoff, L. Cavallo and S. P. Nolan, *Organometallics*, 2008, **27**, 202; (b) S. Wolf and H. Plenio, *J. Organomet. Chem.*, 2009, **694**, 1487.
- C. A. Urbina-Blanco, X. Bantreil, H. Clavier, A. M. Z. Slawin and S. P. Nolan, *Beilstein J. Org. Chem.*, 2010, **6**, 1120.
- M. Braun, W. Frank, G. J. Reiss and C. Ganter, *Organometallics*, 2010, **29**, 4418.

Anionic and zwitterionic copper(i) complexes incorporating an anionic *N*-heterocyclic carbene decorated with a malonate backbone: synthesis, structure and catalytic applications†

Cite this: *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 7373

Vincent César,^{*a,b} Cécile Barthes,^{a,b} Yoann C. Farré,^c Stéphane V. Cuisiat,^c Bernard Y. Vacher,^c Rémy Brousses,^{a,b} Noël Lugan^{*a,b} and Guy Lavigne^{*a,b}

The anionic malonate-derived *N*-heterocyclic carbenes (*mal*oNHCs) react cleanly and rapidly with copper chloride to generate the anionic complexes of type [(*mal*oNHC)CuCl]·Li, which crystallize in the solid state either in an oligomeric trimer arrangement or in polymeric helices depending on the substitution pattern and the solvent. Ten zwitterionic heteroleptic Cu(i) complexes combining the anionic *mal*oNHC and a neutral imidazol-2-ylidene are also obtained in a very selective manner and fully characterized. Whereas the anionic complexes are relatively active catalysts for the hydrosilylation of carbonyl compounds, the zwitterionic complexes reveal to be efficient and extremely robust pre-catalysts for the intramolecular cyclopropanation reaction of a diazo ester and outperform the corresponding cationic Cu(i) complexes with classical imidazol-2-ylidenes.

Received 5th December 2012,

Accepted 9th January 2013

DOI: 10.1039/c3dt32919d

www.rsc.org/dalton

Introduction

During the last decade, *N*-heterocyclic carbenes (NHCs) have blossomed into a valuable class of powerful ligands in organometallic chemistry. Their most valuable characteristics in view of catalytic applications are their abilities to form strong bonds with a variety of transition metals, essentially through σ -donation, and also to provide a convenient shielding of the active site due to the peculiar orientation of their nitrogen substituents toward the metal center.^{1–3} Whereas their two most popular catalytic applications are found in the parallel development of new second and third generations of Ru-based Grubbs type olefin metathesis catalysts⁴ and of remarkably efficient Pd-based cross-coupling catalytic systems,⁵ there is currently growing interest in NHC complexes of coinage metals, copper in particular,⁶ with the emergence of numerous catalytic,⁷ photophysical⁸ and biomedical⁹ applications.

Starting from 2008, we have developed a unifying synthetic strategy providing access to a conceptually new series of *N*-heterocyclic carbenes incorporating a functional anionic backbone decorated by carbonyl functionalities. The original archetype was the anionic *N*-heterocyclic carbene *mal*oNHC (chart), whose carbenic, 6-membered heterocycle consists of an anionic malonate unit directly connected to the carbenic NCN unit.^{10,11} The coordination of this NHC to Rh(i), Ag(i), and Fe(ii) was found to take place with concomitant extrusion of an X-type ligand from the metal's coordination sphere, thereby leading to the generation of zwitterionic complexes. These species are ideal candidates for catalyst screening given that the electronic donicity of their carbene centre can be easily tuned by the addition of a variety of electrophilic reagents interacting directly with the malonate backbone in the outer coordination sphere, and having immediate consequences on the efficiency of the catalytic system.^{12,13} Encouraged by the first results obtained with rhodium complexes in a few catalytic tests, we became interested in the synthesis and characterization of the corresponding Cu(i)-*mal*oNHC complexes and in an examination of their catalytic activities.



^aCNRS, LCC (Laboratoire de Chimie de Coordination), 205 route de Narbonne, F-31077 Toulouse Cedex 4, France. E-mail: vincent.cesar@lcc-toulouse.fr, noel.lugan@lcc-toulouse.fr, guy.lavigne@lcc-toulouse.fr

^bUniversité de Toulouse, UPS, INPT, 31077 Toulouse, France

^cPierre Fabre Research Center, 17 avenue Jean Moulin, 81106 Castres Cedex, France

†Electronic supplementary information (ESI) available: NMR spectra of previously unknown compounds; perspective view of the cell packing of the structure of [2b]Li(thf)₂. CCDC 912466–912475. For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/c3dt32919d

Results and discussion

Synthesis of pyrimidinium betaines and anionic carbenes

The anionic carbenes $[1a-b]^-$ (Scheme 1), respectively substituted by mesityl (Mes) and 2,6-diisopropylphenyl (Dipp) groups on the nitrogen atoms, were selected for this study since they had already been shown to lead to the best catalytic systems. The synthesis of the pyrimidinium betaines **1a-b-H** was achieved by condensation of the corresponding formamide and methylmalonic acid (for **1a-H**) or methylmalonyl dichloride (for **1b-H**) using a published procedure. The lithiated free carbenes $[1a-b]\cdot Li$ are quantitatively generated at 0 °C by deprotonation using *n*BuLi and are stable at room temperature for at least several days. Their carbene centre exhibits a characteristic low field chemical shift at δ 243.7 ppm for $[1a]^-$ and δ 247.3 ppm for $[1b]^-$ in the ^{13}C NMR spectra.

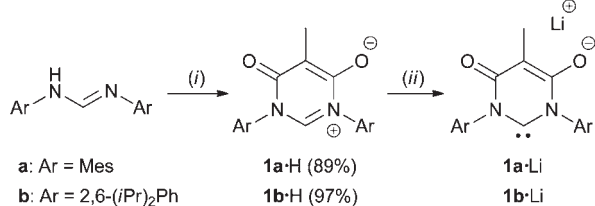
Synthesis of anionic *malon*NHC Cu(I) complexes

As the first targeted complexes, we envisioned to prepare the *malon*NHC equivalents of the Cu(I) complexes of the type (NHC)-CuCl, which had been previously described by Nolan¹⁴ and shown to be outstanding pre-catalysts for numerous catalytic transformations. Accordingly, the *in situ* generated anionic carbenes $[1a-b]^-$ were reacted with 1 equivalent of CuCl at room temperature (Scheme 2). The complexation was extremely clean and appeared to be complete within 15 min as judged by NMR data. The desired complexes $[2a-b]\cdot Li$ were isolated in good yield as pale beige powders after evaporation of all volatiles and a simple washing of the crude product with Et₂O. Here, the bulkiness of the aryl groups has a profound impact since the mesityl derivative $[2a]\cdot Li$ is only partially soluble in THF and is quite air-sensitive whereas the bulkier and more

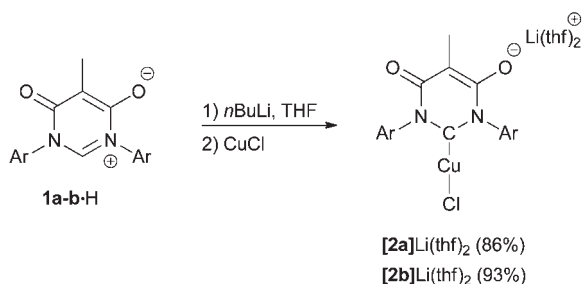
lipophilic Dipp derivative $[2b]\cdot Li$ is an air-stable solid exhibiting a good solubility in THF.

The formation of the carbene complexes was confirmed by ^{13}C NMR, the resonance of the carbene carbon nuclei being observed at δ 198–199 ppm, thus slightly shifted upfield as compared to the one reported for related six-membered NHCs (194–196 ppm).¹⁵ MS spectrograms of $[2a-b]\cdot Li$ are consistent with a mononuclear nature of the complexes in solution, whereas the 1H and ^{13}C NMR spectra support an effective C_{2v} symmetry. In the IR spectra, the strong ν_{CO} stretching band of the malonate backbone is observed at lower wavenumbers in complexes $[2a-b]\cdot Li$ ($\nu_{CO} = 1589\text{ cm}^{-1}$) than in the pyrimidinium betaine precursors **1a-b-H** ($\nu_{CO} = 1664$ and 1663 cm^{-1} , respectively), which indicates a weakening of these bonds through complexation.

Single crystals of $[2b]\cdot Li(thf)_2$ suitable for an X-ray diffraction experiment were grown by slow diffusion of pentane into a solution of the complex in THF. The molecular structure is depicted in Fig. 1 along with the principal bond lengths and angles. Crystallographic details are listed in Table 3. Like the free lithiated carbene *malon*NHC previously reported by us,¹⁰ complex $[2b]\cdot Li(thf)_2$ crystallizes in the solid state as a trimeric annular aggregate, in which each cationic $Li(thf)_2^+$ is spanning two neighbouring anionic units of the Cu(I)-complex through coordination of the lithium to the exocyclic oxygen atoms of the malonate backbone. The Cu(I) centres possess a classical linear coordination geometry [C1–Cu1–Cl1 = 175.12(8)°, C30–Cu2–Cl2 = 180°] and are directed outside the ring. The Cu–C_{carbene} bond lengths [C1–Cu1 = 1.894(2) Å, C30–Cu2 = 1.901(4) Å] are significantly shorter than the ones reported for related (IPr)CuCl [Cu–C = 1.953(8) Å]¹⁴ and (IMes)CuCl



Scheme 1 Synthesis of anionic *malon*NHC $[1a-b]\cdot Li$. Conditions: (i) methylmalonic acid, *N,N'*-dicyclohexylcarbodiimide, CH₂Cl₂ (for **1a-H**) or methylmalonyl dichloride, Et₃N, CH₂Cl₂ (for **1b-H**); (ii) *n*BuLi, THF, 0 °C.



Scheme 2 Synthesis of the anionic complexes $[2a-b]\cdot Li$.

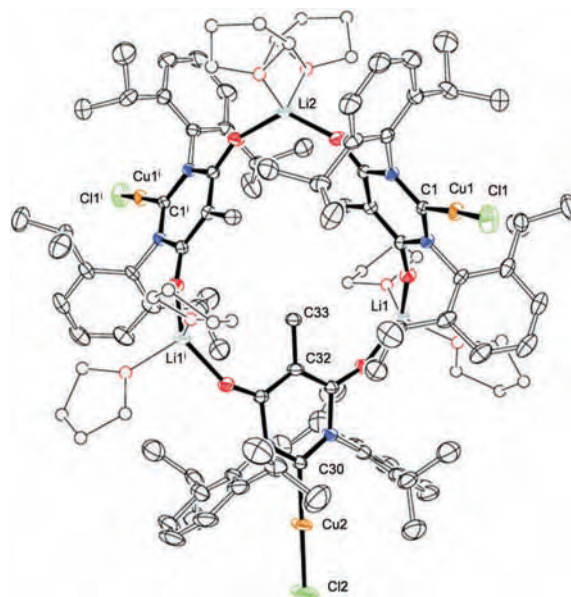


Fig. 1 Molecular trimeric structure of $[2b]\cdot Li(thf)_2$ in the solid state (ellipsoids drawn at 50% probability level, hydrogen atoms omitted for clarity). Selected bond distances [Å] and angles [°]: Cu1–C1 1.897(2), Cu1–Cl1 2.0887(8), Cu2–C30: 1.901(4), Cu2–Cl2: 2.0874(13), C1–Cu1–Cl1 175.12(8), C30–Cu2–Cl2: 180.

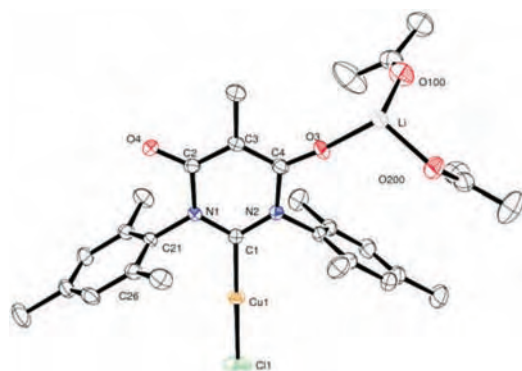


Fig. 2 Molecular structure of $[2a]\cdot\text{Li}(\text{acetone})_2$ (ellipsoids drawn at 50% probability level, hydrogen atoms omitted for clarity). Selected bond distances [Å] and angles [°]: Cu1–C1 1.8942(16), Cu1–Cl1 2.1049(5), Li–O3 1.885(3), Li–O4 1.901(3), C1–Cu1–Cl1 177.63(5), C4–O3–Li 165.43(16), C2–O4–Li 139.32(14), C1–N1–C21–C26 84.0(8).

[Cu–C = 1.96(1) Å],¹⁶ but fall within the range of those found in saturated (SIMes)CuCl [Cu–C = 1.896(7) Å]¹⁷ and saturated six-membered (tetrahydropyrimidin-2-ylidene)CuCl complexes [Cu–C = 1.915(2) Å].^{15c} The trimeric unit presents a crystallographic C_2 axis delineated by the sequence Cl2–Cu2–C30–C32–C33–Li2 in its structure, while they are together ordered in the crystal structure in such a way that their assembly forms a network of channels filled likely with disordered THF and/or pentane solvent molecules.

Due to the low solubility of complex $[2a]\cdot\text{Li}$ in THF, no crystals could be obtained from this solvent. However, colourless single crystals could be grown from acetone by slow diffusion of Et_2O . Here, the individual molecular units of $[2a]\cdot\text{Li}$ are self-organized in polymeric helices (Fig. 2), whose molecular strand is formed by the malonate-backbones of the carbene $1a^-$ linked together by a $\text{Li}(\text{acetone})_2^+$ unit. The Cu(I) parts point out of the helix and each the C–Cu–Cl unit is diametrically opposed to the next two ones. A helix turn is formed by two consecutive $[2a]\cdot\text{Li}(\text{acetone})_2$ with a helical pitch of 8.392 Å. Finally a racemic mixture of right-handed helices (represented in Fig. 3) and left-handed helices constitutes the crystal, since the latter is centrosymmetric (space group $P2_1/n$).

Zwitterionic, heteroleptic bis(NHC)–Cu(I) complexes

In addition to the neutral (NHC)CuCl, a second series of cationic bis(NHC)–Cu(I) complexes of the type $[\text{Cu}(\text{NHC})_2]\text{X}$ has also been described in the literature and found to exhibit interesting catalytic properties.¹⁸ Thus, we became interested in the synthesis of the corresponding “heteroleptic” complexes incorporating the *malo*NHC[−] and a neutral NHC. The preparation of this type of complex in a selective manner appears quite challenging since – to our knowledge – no heteroleptic bis(NHC)–Cu(I) complexes have been reported so far in the literature, most probably because of scrambling between the two different NHCs during the synthesis.¹⁹ An elegant procedure was recently reported for related heteroleptic gold(I) complexes of the type $[\text{Au}(\text{IDipp})(\text{NHC})]^+\text{X}^-$ (IDipp = 1,3-bis(2,6-

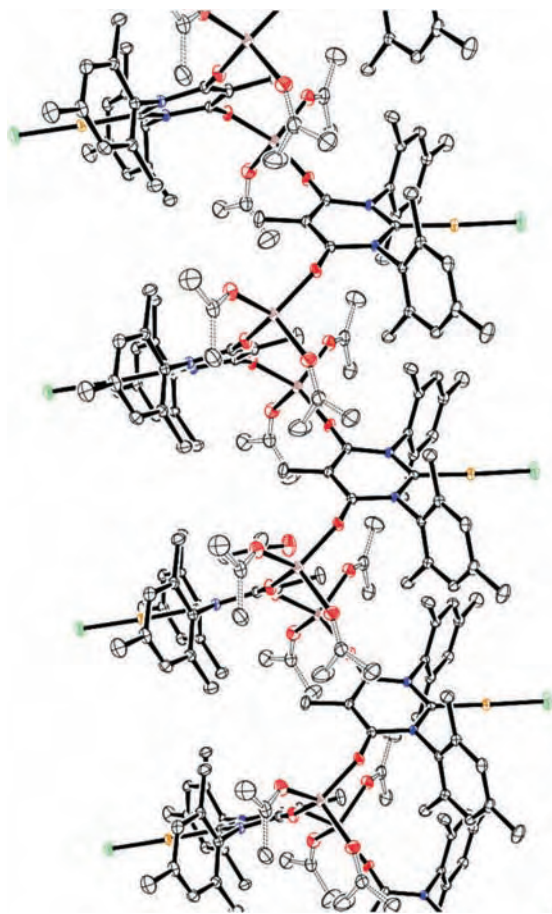
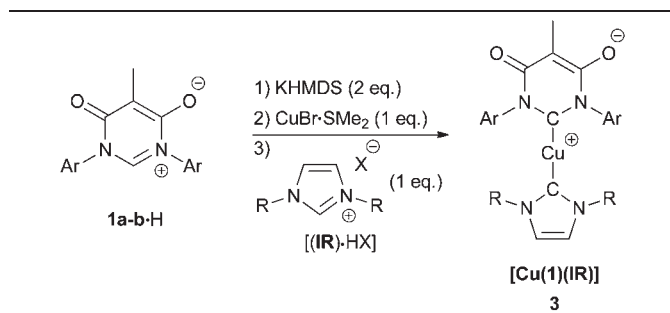


Fig. 3 View of a part of the helix of $[2a]\text{Li}(\text{acetone})_2$ (ellipsoids drawn at 30% probability level, hydrogen atoms omitted for clarity).

diisopropylphenyl)imidazol-2-ylidene). It consists of a Brønsted-type reaction between the preformed and basic (IDipp)–AuOH and an equivalent of the corresponding acidic imidazol(in)ium salt.^{20,21} The main problem in such syntheses is to achieve a high selectivity in the generation of the heteroleptic complex relative to the two possible homoleptic complexes. We reasoned that the anionic charge on the *malo*NHC backbone could serve as a tag to discriminate between the two NHCs (one anionic and one neutral) and hence could lead to the desired zwitterionic, heteroleptic complex in high yield and selectivity.

Thus, the zwitterionic complexes **3** were obtained through a straightforward, one-pot, three steps procedure from the pyrimidinium betaines **1a–b·H**, CuBr·SMe₂ and the imidazolium salts (**IR**)·HX (Table 1). Typically, two equivalents of KHMDS are first added to a solution of the pyrimidinium betaines **1a–b·H**. The first equivalent generates the free anionic carbene (**1a–b**)[−], which is trapped by CuBr·SMe₂ (the synthesis works also with CuCl). Then, the second equivalent of KHMDS most probably displaces the bromide ligand from the Cu(I) centre to yield the intermediate $\{(1)\text{Cu}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]\}^-$.²² The latter reacts with the imidazolium salt through an acid–base reaction and complex **3** is obtained after complexation of the *in situ*

Table 1 Synthesis of zwitterionic complexes **3** and ^{13}C chemical shifts for the carbenic carbons of the NHCs. ^{13}C NMR recorded in CDCl_3



Entry	3	1	(IR)HX ^a	Yield (%)	$\delta_{\text{C}}(\mathbf{1})^b$ (ppm)	$\delta_{\text{C}}(\mathbf{IR})^b$ (ppm)
1	3aa	1a	(IMe)-HOTf	79	193.9	176.9
2	3ab	1a	(iPr)-HCl	73	193.5	173.5
3	3ac	1a	(ICy)-HCl	27	194.0	172.5
4	3ad	1a	(ITol)-HCl	97	193.8	175.3
5	3ae	1a	(IMes)-HCl	92	192.8	179.2
6	3af	1a	(IDipp)-HCl	24	191.8	180.9
7	3ba	1b	(IMe)-HOTf	89	193.8	176.7
8	3bb	1b	(iPr)-HCl	90	193.7	172.9
9	3bd	1b	(ITol)-HCl	75	194.2	174.3
10	3be	1b	(IMes)-HCl	36	193.0	177.0
11	3bf	1b	(IDipp)-HCl	0	—	—

^a IR: 1,3-bis(R)-imidazol-2-ylidene with R = methyl (Me), isopropyl (iPr), cyclohexyl (Cy), *p*-tolyl (Tol), mesityl (Mes) and 2,6-diisopropylphenyl (Dipp). ^b $\delta_{\text{C}}(\mathbf{1})$ and $\delta_{\text{C}}(\mathbf{IR})$ are the chemical shifts of the carbene carbon atoms in the 6-membered and 5-membered rings, respectively.

generated imidazol-2-ylidene (IR) on the copper centre. As it usually precipitates in THF, the work-up is facilitated. The reaction solution is simply filtered off and the crude product is redissolved in CH_2Cl_2 and filtered to remove the inorganic KX salt. This procedure was shown to be quite general since it accommodates *N*-aryl and *N*-alkyl imidazol-2-ylidenes, and gives good to excellent yields with the majority of *N*-substituents. The low yields observed for the synthesis of **3af** (24%, entry 6) and **3be** (36%, entry 10) could be attributed to the steric hindrance of the two carbenes **1** and **IR** (substituted respectively by Mes and Dipp for **3af** and Dipp and Mes for **3be**), which hampers the approach of the imidazol-2-ylidene. The fact that complex **3bf**, which would have been substituted by four Dipp groups, was not observed, even at the reflux temperature of THF, confirms the importance of the bulkiness of the NHCs on the outcome of the complexation reaction. Also noteworthy is the exceptional air and water stabilities of the zwitterionic complexes **3** in the solid state as well as in solution (except for the less hindered **3aa** and **3ba**).

This again facilitates the work-up of the reaction, which was carried out in air with non-distilled CH_2Cl_2 , from which the complexes were isolated as white to beige powders.

In the ^{13}C NMR spectra, the carbenic carbons of the anionic malonNHC ligands in the zwitterionic complexes **3** arise as a singlet between δ 191.8 and 194.2 ppm (Table 1), upfield as compared to the corresponding one in the anionic complexes **[2a]·Li** (δ 198–199 ppm).²³ On the other hand, the

chemical shift of the carbene carbon atom of an imidazol-2-ylidene ligand in **3**, which appears in the δ 172.5–180.9 range depending mainly on the nature of the *N*-substituents (alkyl or aryl groups), is fully comparable to the one reported for the parent complexes $[\text{Cu}(\mathbf{IR})_2]^+$.¹⁸

To unequivocally establish the structure of complexes **3** and gauge the influence of the nature of the ligands on the metrical parameters, single crystals suitable for an X-ray diffraction experiment were grown by slow diffusion of pentane into solutions of complexes **3aa**, **3ac**, **3ad**, **3af**, **3ba**, **3bb**, **3bd** and **3be** in CH_2Cl_2 .²⁴ Their molecular structures are displayed in Fig. 4 and the selected metrical data are summarized in Table 2. Crystallographic details are listed in Table 3. In addition, in order to quantify more precisely the steric hindrance around the copper centre brought by both the malonNHCs **1a–b** and the imidazol-2-ylidene **IR** ligands, we used the model based on the percentage of buried volume,²⁵ and the $\%V_{\text{bur}}$ values were calculated using the web application developed by Cavallo and co-workers.²⁶ All zwitterionic Cu(I) complexes **3** are two coordinate complexes and display a linear coordination around the Cu(I) centre as well as their corresponding cationic bis-(NHC) Cu(I) analogues. This is confirmed by the C1–Cu–Cn angle with values ranging between $176.72(9)^\circ$ and $179.56(8)^\circ$. The only exception is observed for complex **3ad**, found to exhibit a significant deviation from linearity of 14.55° (**3ad**: C1–Cu–C6 = $165.45(8)^\circ$), which is most probably the result of a packing effect in the crystal lattice. The Cu–C1 distances for the malonNHCs **1a–b** vary in a wide range from 1.8963(18) Å in **3ad** to 1.936(2) Å within **3be**. Such values correlate well with the steric hindrance of the opposite imidazol-2-ylidene, the longer Cu–C1 distances being observed for the highly crowded **3af** [Cu–C1 = 1.9239(17) Å] and **3be** [Cu–C1 = 1.936(2) Å]. The Cu–Cn distances of the imidazol-2-ylidenes **IR** [1.8860(17) Å < Cu–Cn < 1.921(2) Å] fall within the range of reported distances for the cationic $[\text{Cu}(\mathbf{IR})_2]^+$ analogues,¹⁸ with the two longest distances being observed for complexes **3af** [Cu–C24 = 1.9131(18) Å] and **3be** [Cu–C6 = 1.921(2) Å], which confirms that the bulkiness of the two carbene ligands in these complexes causes a lengthening of Cu–C_{carbene} bond distances.

Increasing the ring size of the carbenic heterocycle from 5-membered for the imidazol-2-ylidenes to 6-membered NHCs logically leads to a more pronounced steric constraint around the metal centre since the *N*-substituents are brought in a closer proximity to the latter. This is especially true for the malonNHCs **1a–b** whose heterocycle is totally planar and does not allow a release of the steric pressure by a ring conformation change as reported for saturated, related ring-expanded NHCs.²⁷ This is illustrated here by comparing the $\%V_{\text{bur}}$ values of **1a** in **3aa**, **3ac**, **3ad** and **3af** (40.7–44.8%) with the one of IMes in **3be** (32.9%), and the $\%V_{\text{bur}}$ values of **1b** in **3ba**, **3bb**, **3bd** and **3be** (47.0–53.1%) with the $\%V_{\text{bur}}$ value of IDipp in **3af** (38.5%). Noteworthy is that the range of variations of the $\%V_{\text{bur}}$ values for **1a–b** depending on the steric crowding of the second NHC (**IR**) reflects a certain flexibility of the malonNHCs and the very high $\%V_{\text{bur}}$ value found for **1b** places it amongst the bulkiest NHCs reported so far.²⁸ Finally, the total

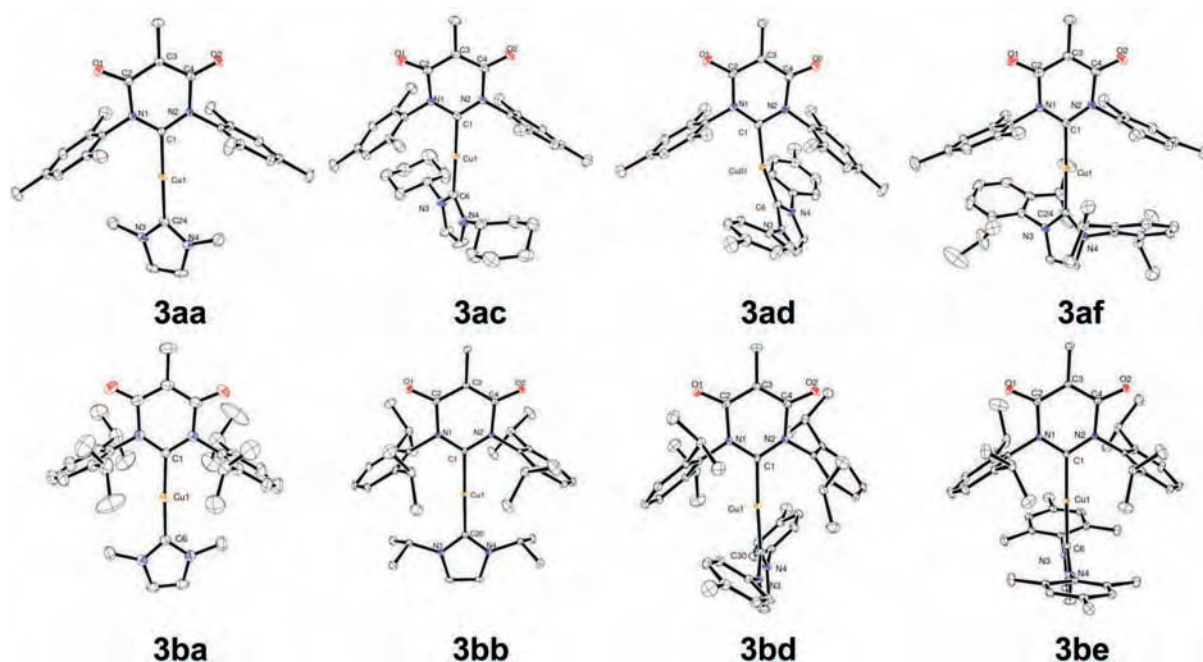


Fig. 4 Molecular structures of complexes [Cu(**1a**)(**IMe**)], **3aa**; [Cu(**1a**)(**ICy**)], **3ac**; [Cu(**1a**)(**ITol**)], **3ad**; [Cu(**1a**)(**IDipp**)], **3af**; [Cu(**1b**)(**IMe**)], **3ba**; [Cu(**1b**)(**liPr**)], **3bb**; [Cu(**1b**)(**ITol**)], **3bd**; [Cu(**1b**)(**IMes**)], **3be** (ellipsoids drawn at 30% probability level, hydrogen atoms and solvent molecules omitted for clarity). Selected bond distances and angles are summarized in Table 2.

Table 2 Selected distances and angles for complexes **3aa**, **3ac**, **3ad**, **3af**, **3ba**, **3bb**, **3bd** and **3be**

Entry	Complex	Distance Cu–C1 (Å)	Distance Cu–Cn (Å)	n^a	Angle C1–Cu–Cn (°)	Angle between the mean planes of 1 and IR (°)	% V_{bur}^b of 1a–b (%)	% V_{bur}^b of IR (%)	% V_{bur} tot (%)
1	[Cu(1a)(IMe)] (3aa)	1.916(3)	1.906(3)	24	177.52(11)	36.7(1)	43.0	26.0	69.0
2	[Cu(1a)(ICy)] (3ac)	1.908(2)	1.896(2)	6	178.20(10)	62.49(9)	44.8	27.8	72.6
3	[Cu(1a)(ITol)] (3ad)	1.8963(18)	1.8860(17)	6	165.45(8)	76.05(6)	44.6	34.7	79.3
4	[Cu(1a)(IDipp)] (3af)	1.9239(17)	1.9131(18)	24	176.49(7)	53.00(6)	40.7	38.5	79.2
5	[Cu(1b)(IMe)] (3ba)	1.904(2)	1.891(2)	6	176.72(9)	10.89(9)	50.1	26.2	76.3
6	[Cu(1b)(liPr)] (3bb)	1.9097(18)	1.899(2)	20	179.56(8)	0	53.1	27.1	80.2
7	[Cu(1b)(ITol)] (3bd)	1.9247(17)	1.9053(17)	30	179.56(8)	76.61(5)	50.5	31.5	72.0
8	[Cu(1b)(IMes)] (3be)	1.936(2)	1.921(2)	6	179.05(9)	88.68(9)	47.0	32.9	79.9

^a n is the label of the carbenic atom of the imidazol-2-ylidene ligand (**IR**) in the CIF file. ^b % V_{bur} calculated using the SambVca software with the following parameters: sphere radius: 3.5 Å, distance from the centre of the sphere: 2.00 Å, mesh spacing: 0.05 Å, hydrogen atoms not included.

percentage of buried volume occupied by carbene ligands (% $V_{\text{bur tot}}$) around the Cu(I) centre could be estimated by adding the % V_{bur} of the two carbenes **1** and **IR**. The values were found to rank from 69.0% in **3aa** to 80.2% in **3bb**. Regardless of **3bb** (% $V_{\text{bur tot}}$ = 80.2%) and **3ad** (% $V_{\text{bur tot}}$ = 79.6%), whose values are abnormally high due to a specific arrangement of the two carbenes in the solid state which minimizes their steric repulsion and thus maximises their steric hindrance, the highest % $V_{\text{bur tot}}$ were found for **3af** (79.2%) and **3be** (79.9%) and can explain why their synthesis was low-yielding.

Application in a catalytic hydrosilylation reaction

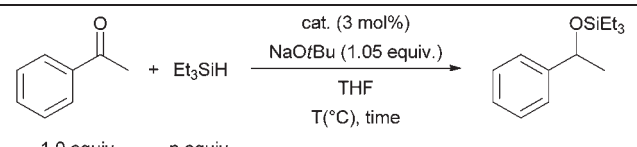
We chose the catalytic hydrosilylation of acetophenone with triethylsilane as a model reaction to evaluate the catalytic potential of complexes [2a–b]·Li and **3**.²⁹ For comparative purpose, the catalyst loading was fixed at 3 mol% and all

reactions were carried out in THF. First screening experiments led to the selection of NaOtBu as the base of choice for this reaction. Using 2 equivalents of silane, complex [2a]·Li showed only a moderate catalytic activity at room temperature (Table 4, entry 1) and afforded the product in 88% yield after 18 h (43% after 2 h). However, an increase of the reaction temperature to 65 °C led to reaction completion within a reasonable time (entry 2).

The stoichiometry of Et₃SiH was shown to be optimal at 2 equivalents since 1 equivalent did not permit a full conversion of acetophenone in 2 hours (entry 3). Besides, the small benefit in terms of reaction time obtained by increasing the amount to 4 equivalents (entry 4) is lost by its lower atom-economy. The structure of the ancillary *malo*NHC ligand proved to have a dramatic effect on the outcome of the reaction, with [2b]·Li being much less active than [2a]·Li (entry 5).

Table 3 Crystallographic data for complexes **[2a]**·Li(acetone)₂, **[2b]**·Li(thf)₂, **3aa**, **3ac**, **3ad**, **3af**, **3ba**, **3bb**, **3bd**a and **3be**

Complex	[[2a]- Li·acetone] _n	[[2b]]Li·(thf) ₂ ₃	3aa ·CH ₂ Cl ₂	3ac ·CH ₂ Cl ₂	3ad ·CH ₂ Cl ₂	3af ·CH ₂ Cl ₂	3ba	3bb	3bd	3be
Empirical formula	C ₃₂ H ₄₃ ClCuLi·N ₂ O ₅	C ₁₁₁ H ₁₅₉ Cl ₃ Cu ₃ Li ₃ ·N ₆ O ₁₂	C ₂₉ H ₃₅ CuN ₄ OCl ₂	C ₃₉ H ₄₉ CuN ₄ O ₂ Cl ₂	C ₄₁ H ₄₃ CuN ₄ O ₂ Cl ₂	C ₅₁ H ₆₃ CuN ₄ O ₂ Cl ₂	C ₃₄ H ₄₅ CuN ₄ O ₂	C ₃₈ H ₅₃ CuN ₄ O ₂	C ₄₆ H ₅₃ Cu·N ₄ O ₂	C ₅₀ H ₆₁ CuN ₄ ·O ₂
<i>M_r</i>	641.62	2087.23	606.05	740.27	758.23	898.49	605.28	661.39	757.46	813.57
<i>T</i> /K	173	173	173	173	173	173	253	100	173	173
<i>λ</i> /Å	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Crystal system	Monoclinic	Orthorhombic	Orthorhombic	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic	Orthorhombic	Monoclinic	Monoclinic
Space group (no.)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (#14)	<i>C</i> 222 ₁ (#20)	<i>P</i> <i>bca</i> (#61)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (#14)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (#14)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (#14)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (#14)	<i>P</i> <i>nma</i> (#62)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (#14)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (#14)
<i>a</i> /Å	15.6132(6)	13.3879(4)	18.8363(3)	9.2094(2)	9.5086(3)	10.6769(4)	14.2368(6)	22.1117(7)	13.0420(4)	10.788(5)
<i>b</i> /Å	8.3923(3)	34.4666(13)	15.4568(2)	20.2646(5)	32.8087(11)	21.3996(8)	11.1026(5)	14.4986(5)	18.7022(6)	20.896(5)
<i>c</i> /Å	25.6743(9)	31.0242(10)	20.6527(2)	23.6229(6)	12.2979(3)	21.4688(8)	21.1498(7)	11.2188(4)	16.1826(6)	19.782(5)
<i>α</i> /°	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
<i>β</i> /°	92.964(2)	90	90	100.078(2)	93.798(3)	97.941(2)	89.998(3)	90	93.791(2)	102.379(5)
<i>γ</i> /°	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
<i>V</i> /Å ³	3359.6(2)	14 315.7(8)	6013.01(14)	4340.60(18)	3828.1(2)	4858.2(3)	3343.1(2)	3596.6(2)	3938.5(2)	4356(3)
<i>Z</i>	4	4	8	4	4	4	4	8	4	4
<i>D_c</i> /g cm ⁻³	1.268	0.969	1.339	1.133	1.316	1.229	1.203	1.222	1.278	1.241
<i>μ</i> /mm ⁻¹	0.769	0.544	0.936	0.660	0.750	0.601	0.687	0.644	0.598	0.545
<i>F</i> (000)	1352	4440	2528	1560	1584	1904	1288	1416	1608	1736
<i>θ</i> _{max} /°	26.4	26.4	26.4	26.4	30.0	26.4	26.4	26.4	26.4	26.4
Completeness to <i>θ</i> _{max} (%)	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.97	0.99	0.99	0.99
Index range	−19 < <i>h</i> < 19 −10 < <i>k</i> < 10 −32 < <i>l</i> < 32	−13 < <i>h</i> < 16 −43 < <i>k</i> < 43 −38 < <i>l</i> < 38	−23 < <i>h</i> < 23 −19 < <i>k</i> < 19 −25 < <i>l</i> < 25	−11 < <i>h</i> < 11 −25 < <i>k</i> < 25 −29 < <i>l</i> < 29	−13 < <i>h</i> < 10 −46 < <i>k</i> < 46 −17 < <i>l</i> < 17	−13 < <i>h</i> < 13 −26 < <i>k</i> < 26 −26 < <i>l</i> < 26	−17 < <i>h</i> < 17 −13 < <i>k</i> < 13 −26 < <i>l</i> < 26	−27 < <i>h</i> < 27 −18 < <i>k</i> < 18 −14 < <i>l</i> < 14	−16 < <i>h</i> < 15 −23 < <i>k</i> < 23 −20 < <i>l</i> < 20	−11 < <i>h</i> < 13 −26 < <i>k</i> < 19 −23 < <i>l</i> < 24
Reflections collected	138 293	49 831	139 136	124 873	36 189	477 535	19 290	236 091	76 100	62 064
Independent reflections	6872	14 491	6134	8847	11 120	9931	6615	3817	8052	8843
Parameters	392	648	352	440	460	556	381	241	489	529
GOF	1.16	0.69	1.04	1.05	1.06	1.04	1.07	1.09	1.04	1.05
<i>R</i> [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0315	0.0430	0.0525	0.0473	0.0469	0.0410	0.0419	0.0295	0.0323	0.0419
<i>R_w</i> [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0856	0.1308	0.1425	0.1288	0.1122	0.1033	0.1249	0.0791	0.0807	0.1135
<i>R</i> (all data)	0.0354	0.0533	0.0651	0.0537	0.0701	0.0452	0.0526	0.0304	0.0488	0.0509
<i>R_w</i> (all data)	0.0893	0.1426	0.1576	0.1323	0.1191	0.1072	0.1385	0.0800	0.0897	0.1203
Flack's parameter		−0.004(9)								
<i>Δρ</i> _{min/max} /e Å ⁻³	−0.27/0.29	−0.25/0.40	−1.14/1.67	−0.53/0.64	−0.60/0.52	−0.60/0.63	−0.52/0.57	−0.77/0.58	−0.27/0.30	−0.47/0.88

Table 4 Catalytic hydrosilylation of acetophenone


Entry	Cat.	n_{silane}	T (°C)	t (h)	GC yield (%)
1	[2a]-Li	2	25	18	88
2	[2a]-Li	2	65	2	99
3	[2a]-Li	1	65	2	50
4	[2a]-Li	4	65	1	100
5	[2b]-Li	2	65	2	13
6	3be	2	65	2	9
7	3aa	2	65	2	5

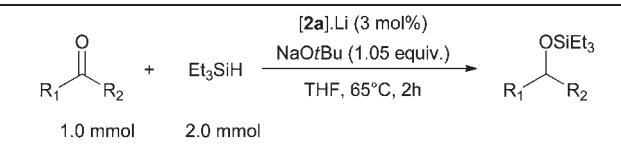
Finally, under the same reaction conditions, all the zwitterionic complexes **3** are not suitable pre-catalysts for this reaction (see, for example, entries 6 and 7), probably because they fail to be activated into the real active species.

With the optimized catalytic system in hand ([2a]-Li (3 mol%), NaOtBu (1.05 eq.), THF, 65 °C, 2 h), we were then prompted to explore the scope of the reaction (Table 5). 4-Chloroacetophenone was conveniently reduced (entry 2); in contrast 2-chloroacetophenone was hydrosilylated in only 22% yield (entry 3), and benzophenone was inert under these conditions (entry 4), illustrating the importance of the steric crowding around the carbonyl moiety on the outcome of the catalysis. These results are in agreement with the previously reported hydrosilylation of congested ketones, which is best achieved with the small NHC-containing (ICy)CuCl complex.^{29c} Finally, a dialkylketone, namely the cyclohexanone (entry 8) and the easier reducible benzaldehydes (entries 5–7), were also efficiently hydrosilylated. Altogether, the results show that complex [2a]-Li is a suitable hydrosilylation pre-catalyst even if a little bit less efficient than the best (NHC)Cu systems known to date.^{29b,c}

Application in catalytic intramolecular cyclopropanation

Intramolecular cyclopropanation is a useful reaction for the synthesis of natural and medicinal compounds.³⁰ To the best of our knowledge, this reaction has never been reported with a Cu(I)-NHC complex as a catalyst,³¹ and we were thus interested in evaluating the catalytic efficiency of our newly formed complexes. (*E*)-Cinnamyl diazoacetate **4** was chosen as the test substrate and the results are summarized in Table 6.

With a 5 mol% catalyst loading, a first series of experiments showed that the reaction does not proceed at temperatures below 85 °C, probably due to non-activation of the pre-catalysts **3**. Further optimisation led to the conclusion that the cyclopropanation is best carried out in toluene (Table 6, entries 6–9), and that yields are slightly higher when the diazo compound **4** is added slowly, typically over 6 hours (entries 6–7). Under these optimized conditions, all complexes **3** proved to be suitable pre-catalysts for this reaction, giving yields ranging from 60% for **3aa** (entry 2) to 80% for **3be** (entry 14).³²

Table 5 Hydrosilylation of carbonyl compounds under optimized conditions


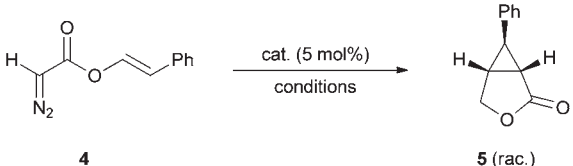
Entry	Ketone/aldehyde	Isolated yield (%)
1	R = H	99
2	R = Cl	95
3		22
4		0
5	R = H	98
6	R = Cl	75
7	R = OMe	99
8		93

Comparatively, the lower efficiency of **3af** (23% yield, entry 10) reveals that crowding the environment of the Cu(I) centre is undesirable for the present reaction.

Most importantly, with the best pre-catalyst **3** reported here, the reaction can be conveniently performed in the air and without the need to distillate the solvent. The zwitterionic pre-catalysts **3** outperform all complexes based on classical imidazol-2-ylidenes IMes and IDipp, such as the cationic complex [Cu(IMes)₂](BF₄) (entries 15–16), and the neutral derivatives (IMes)CuCl (entry 18) and (IDipp)CuCl (entry 17). [Cu(IMes)₂](BF₄) was totally insoluble in toluene and therefore inactive.

Conclusion

Due to their enhanced nucleophilicity, anionic *N*-heterocyclic carbenes, of the type *malon*NHC ligands, react easily with Cu(I) precursors to give stable anionic complexes [(*malon*NHC)CuCl]-Li, which undergo oligomeric associations in the solid state. In particular, solvent dependent crystallizations were found to produce an annelated trimer (in THF) or a helicoidal polymer (in acetone). Zwitterionic heteroleptic complexes, combining both an anionic *malon*NHC unit and a classical neutral NHC, were also prepared in a highly selective manner, and fully characterized. Preliminary catalytic hydrosilylation reactions carried out with the anionic complexes revealed a relatively good efficiency. In addition, the zwitterionic

Table 6 Catalytic intramolecular cyclopropanation reaction


Entry	Cat.	Solvent ^a	T (°C)	Addition time (reaction time)	N ₂ /air ^c	Yield (%)
1	—	Toluene	110	6 h (+2 h)	N ₂	0 ^d
2	3aa	Toluene	110	6 h (+1 h)	air	60
3	3ab	Toluene	110	7 h (+1 h)	air	71
4	3ac	Toluene	110	7 h (+1 h)	air	70
5	3ad	Toluene	110	7 h (+1 h)	air	64
6	3ae	Toluene	110	6 h (+1 h)	air	76
7	3ae	Toluene	110	20 min (+10 min)	N ₂	63
8	3ae	DCE ^b	84	25 min (+1 h)	N ₂	67
9	3ae	DCE ^b	84	6 h (+1 h)	N ₂	49
10	3af	Toluene	110	6 h (+1 h)	air	23
11	3ba	Toluene	110	7 h (+1 h)	air	63
12	3bb	Toluene	110	6 h (+1 h)	air	61
13	3bd	Toluene	110	6 h (+1 h)	air	62
14	3be	Toluene	110	7 h (+1 h)	air	80
15	[Cu(IMes) ₂](BF ₄)	Toluene	110	6 h (+1 h)	N ₂	0 ^d
16	[Cu(IMes) ₂](BF ₄)	DCE ^b	84	6 h (+1 h)	N ₂	43
17	(IDipp)CuCl	Toluene	110	7 h (+1 h)	air	35
18	(IMes)CuCl	Toluene	110	6 h (+30 min)	air	49

^a Reagent-grade solvents were used directly without drying and distillation; ^b DCE = 1,2-dichloroethane; ^c N₂ means that the catalyst suspension was degassed before reaction with N₂; ^d Starting diazo compound **4** was recovered at the end of the reaction.

heteroleptic Cu(I) complexes incorporating a *malo*NHC unit were found to be active in intramolecular cyclopropanation reactions, exhibiting better efficiency than related cationic complexes based on classical *N*-heterocyclic carbenes. At the present stage of our investigation, it appears that the optimum balance between stability and activity of these pre-catalysts is still to be reached, possibly by tuning the leaving group properties of the neutral NHC group. At least, the stability of the complexes tested here represents a practical advantage since the reported reactions can be carried out in the air and in solvents directly taken from the bottle.

Experimental section

General considerations

All manipulations were performed under an inert atmosphere of dry nitrogen by using standard vacuum line and Schlenk tube techniques. Glassware was dried at 120 °C in an oven for at least three hours. THF and diethyl ether were distilled from sodium/benzophenone, and toluene from sodium. Pentane, dichloromethane and chloroform were dried over CaH₂ and subsequently distilled. NMR spectra were recorded on Bruker ARX250, AV300 or AV400 spectrometers. Chemical shifts are reported in ppm (δ) compared to TMS (¹H and ¹³C) using the residual peak of deuterated solvent as the internal standard.³³ Infrared spectra were obtained on a Perkin-Elmer Spectrum

100 FT-IR spectrometer. Microanalyses were performed by the Laboratoire de Chimie de Coordination Microanalytical Service and MS spectra by the mass spectrometry service of the Paul Sabatier University. GC analyses were carried out on a Shimadzu GC2014 and HPLC analysis on a Dionex RSLC Ultimate 3000 apparatus. *N,N'*-dimesitylformamidinium,³⁴ *N,N'*-bis(2,6-diisopropylphenyl)formamidinium,³⁴ (iPr)₂HCl,³⁵ (iCy)₂HCl,³⁵ (ITol)₂HCl,³⁶ (IMes)₂HCl,³⁷ (IDipp)₂HCl,³⁷ and (*E*)-cinnamyl diazoacetate³⁸ were synthesized according to literature procedures. (IMe)₂HOTf was obtained by alkylation of 1-methylimidazole with MeOTf. **1a-H** and **1a-Li** have been reported previously by us.^{10f} Most of the compounds isolated in this work were found by X-ray diffraction to contain dichloromethane molecules in the lattice, sometimes (**3ac**) in fractional amounts. The presence of such a volatile molecule in the solid samples is believed to affect the precision of the microanalyses.

1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-5-methyl-6-oxo-6H-pyrimidinium-4-olate (1b-H). Methylmalonyl dichloride (230 mg, 1.47 mmol, 1.1 eq.) was dropwise added to a solution of *N,N'*-bis(2,6-diisopropylphenyl)formamidinium (490 mg, 1.34 mmol) and Et₃N (0.47 mL, 3.35 mmol, 2.5 eq.) in CH₂Cl₂ (15 mL) at 0 °C. The cooling bath was removed at the end of the addition and after 45 min all volatiles were removed using a rotary evaporator. The residue was adsorbed on silica gel and was purified by flash chromatography (SiO₂, hexane–EtOAc: 2 : 1 and then pure EtOAc) to yield a really pale yellow powder (578 mg, 97%). mp: 276–278 °C; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.06 (s, 1H, N₂CH), 7.46 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H, CH_{Dipp}), 7.18 (d, *J* = 7.8 Hz, 4H, CH_{Dipp}), 2.80 (sept, *J* = 6.6 Hz, 4H, CH_{iPr}), 2.10 (s, 3H, CH₃ apical), 1.30 (d, *J* = 6.8 Hz, 12H, CH₃ iPr), 1.20 (d, *J* = 6.8 Hz, 12H, CH₃ iPr); ¹³C NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 159.1 (C–O), 146.8 (N₂CH), 145.7 (C_{Dipp}), 132.1 (C_{Dipp}), 130.7 (CH_{Dipp}), 124.2 (CH_{Dipp}), 94.4 (C_{apical}), 29.1 (CH_{iPr}), 24.1 (CH₃ iPr), 24.0 (CH₃ iPr), 10.0 (CH₃ apical); IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2960, 2928, 2869, 1663, 1593, 1562, 1466, 1449, 1385, 1363, 1325, 1311, 1258, 1220, 1179, 1061, 919, 811, 804, 766, 750 cm⁻¹; MS (ESI): *m/z* (%): 469 (6) [M + Na]⁺, 447 (100) [M + H]⁺; elemental analysis *calcd* (%) for C₂₉H₃₈N₂O₂: C 77.99, H 8.58, N 6.27; found: C 77.90, H 8.66, N 6.24.

Lithium 1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-5-methyl-6-oxo-6H-pyrimidin-2-ylidene-4-olate (1b-Li). *n*BuLi (1.6 M in hexane, 65 μ L, 0.10 mmol, 1.1 equiv.) was dropwise added to a solution of **1b-H** (41 mg, 0.092 mmol) in THF (3 mL) at 0 °C. After 30 min, the volatiles were removed *in vacuo* to leave a white powder. The latter was taken up in THF-d₈ (0.7 mL) and the NMR spectra were recorded.

¹H NMR (400 MHz, THF-d₈): δ = 7.11–7.03 (m, 6H, CH_{Dipp}), 3.01–2.94 (m, 4H, CH_{iPr}), 1.80 (s, 3H, CH₃ apical), 1.11 (d, *J* = 6.8 Hz, 12H, CH₃ iPr), 1.05 (d, *J* = 6.8 Hz, 12H, CH₃ iPr); ¹³C NMR (100.5 MHz, THF-d₈): δ = 247.3 (N₂C), 164.3 (C–O), 146.2 (C_{Dipp}), 142.9 (C_{Dipp}), 127.2 (CH_{Dipp}), 123.3 (CH_{Dipp}), 92.2 (C_{apical}), 28.8 (CH_{iPr}), 24.7 (CH₃ iPr), 24.2 (CH₃ iPr), 9.6 (CH₃ apical).

General procedure A: preparation of anionic complexes

*n*BuLi (1.6 M in hexane, 1.05 eq.) is added to a solution of **1a-b-H** (1.0 eq.) in THF (0.3 M) at room temperature. After

15 min, solid CuCl (1.0 eq.) is added all at once and after 45 min of stirring, all volatiles are removed *in vacuo*. The residue is washed with Et₂O (10 mL) and finely divided by the use of an ultrasonic bath and is dried to give the desired complex.

(1,3-Dimesityl-5-methyl-6-oxo-6H-pyrimidin-2-ylidene-4-olate)-copper(i) lithium salt (2a-Li(thf)₂). Starting from **1a-H** (238 mg, 0.657 mmol) and following the general procedure A, the complex **2a-Li(thf)₂** was isolated as a light beige powder (345 mg, 86%). Single crystals of the compound **2a-Li(acetone)₂** suitable for an X-ray diffraction experiment were grown by layering a solution of the complex **2a-Li** in acetone with Et₂O.

¹H NMR (400 MHz, THF-d⁸): δ = 6.91 (s, 4H, CH_{Mes}), 2.28 (s, 6H, CH_{3 para}), 2.11 (s, 12H, CH_{3 ortho}), 1.79 (s, 3H, CH_{3 apical}); ¹³C NMR (100.5 MHz, THF-d₈): δ = 198.8 (N₂C_{maloNHC}), 163.2 (C–O), 139.6, 138.2, 135.4 (C_{Mes}), 129.5 (CH_{Mes}), 93.9 (C_{apical}), 20.9 (CH_{3 para}), 18.1 (CH_{3 ortho}), 9.3 (CH_{3 apical}); ¹H NMR (400 MHz, acetone-d⁶): δ = 6.98 (s, 4H, CH_{Mes}), 2.30 (s, 6H, CH_{3 para}), 2.11 (s, 12H, CH_{3 ortho}), 1.87 (s, 3H, CH_{3 apical}); ¹³C NMR (100.5 MHz, acetone-d⁶): δ = 198.4 (N₂C_{maloNHC}), 160.2 (C–O), 138.2, 134.5 (C_{Mes}), 129.0 (CH_{Mes}), 95.5 (C_{apical}), 20.2 (CH_{3 para}), 17.4 (CH_{3 ortho}), 8.3 (CH_{3 apical}); IR (ATR): ν̄ = 2949, 2918, 1866, 1589, 1483, 1435, 1406, 1363, 1312, 1298, 1274, 1077, 1051, 1013, 851, 770, 754 cm⁻¹; MS (ESI, negative mode): *m/z* (%): 459 (100) [M – Li]⁻, 377 (51) [M – Li – CuCl + O]⁻; HR-MS (ESI): *m/z*: calcd for C₂₃H₂₅Cl N₂O₂⁶³Cu: 459.0901, found: 459.0906.

(1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-5-methyl-6-oxo-6H-pyrimidin-2-ylidene-4-olate)copper(i) lithium salt. Starting from **1b-H** (131 mg, 0.293 mmol) and following the general procedure A, the complex **2b-Li(thf)₂** was isolated as a light beige powder (189 mg, 93%). Single crystals suitable for an X-ray diffraction experiment were grown by layering a solution of the complex **2b-Li** in THF with pentane.

¹H NMR (400 MHz, THF-d₈): δ = 7.30 (t, *J* = 8.4 Hz, 2H, CH_{Dipp}), 7.18 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H, CH_{Dipp}), 2.88–2.81 (m, 4H, CH_{iPr}), 1.88 (s, 3H, CH_{3 apical}), 1.26 (d, *J* = 6.8 Hz, 12H, CH_{3 iPr}), 1.17 (d, *J* = 6.8 Hz, 12H, CH_{3 iPr}); ¹³C NMR (100.5 MHz, THF-d₈): δ = 199.0 (N₂C_{maloNHC}), 163.7 (C–O), 146.1 (C_{Dipp}), 139.4 (C_{Dipp}), 129.3 (CH_{Dipp}), 124.4 (CH_{Dipp}), 29.3 (CH_{iPr}), 24.6 (CH_{3 iPr}), 24.5 (CH_{3 iPr}), 9.6 (CH_{3 apical}); IR (ATR): ν̄ = 2961, 2928, 2869, 1647, 1589, 1463, 1408, 1362, 1330, 1301, 1283, 1231, 1180, 1119, 1078, 1057, 798, 780, 768, 751, 681 cm⁻¹; MS (ESI): *m/z* (%): 543 (17) [M – Li]⁻, 461 (100) [M – Li – CuCl + O]⁻; HR-MS (ESI): *m/z*: calcd for C₂₉H₃₇ClN₂O₂⁶³Cu: 543.1840, found: 543.1843.

General procedure B: synthesis of the zwitterionic, heteroleptic complexes 3

A solution of KHMDS (0.5 M in toluene, 2.1 eq.) is dropwise added to a solution of **1a–b-H** (1.0 eq.) in THF (0.04 M) at room temperature. After 20 min, CuBr·SMe₂ (1.0 eq.) is added as a solid to the clear solution, which becomes immediately milky and beige after addition. After 2 hours, the desired imidazolium salt (**IR**)HX (1.0 eq.) is added and the reaction

mixture is stirred overnight (14 h) at room temperature. Complex **3** precipitates along the reaction course. The THF solution is filtered off using a filtering canula and the solid residue is dried under vacuum. The latter is then taken up in CH₂Cl₂ (8 mL/0.2 mmol) and filtered through celite to remove the inorganic KX salt. The clear solution is evaporated *in vacuo* and the solid is washed once with pentane and dried to give pure complex **3** as a white to beige powder. Single crystals of eight of the complexes **3** suitable for an X-ray diffraction experiment were grown by slow diffusion of pentane into a solution of the complex in CH₂Cl₂.

(1,3-Dimethylimidazol-2-ylidene)(1,3-dimesityl-5-methyl-6-oxo-6H-pyrimidin-2-ylidene-4-olate)copper(i) (3aa). White powder which turns to very light green upon storage at room temperature (79% yield). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 6.94 (s, 4H, CH_{Mes}), 6.66 (s, 2H, CH_{4,5-Im}), 2.82 (s, 6H, NCH₃), 2.27 (s, 6H, CH_{3 para}), 2.20 (s, 12H, CH_{3 ortho}), 2.03 (s, 3H, CH_{3 apical}); ¹³C NMR (100.5 MHz, CDCl₃): δ = 193.9 (N₂C_{maloNHC}), 176.9 (N₂C_{Im}), 161.7 (C–O), 139.5, 137.8, 136.0 (C_{Mes}), 129.0 (CH_{Mes}), 122.0 (CH_{Im}), 93.8 (C_{apical}), 36.7 (NCH₃), 21.1 (CH_{3 para}), 18.6 (CH_{3 ortho}), 9.2 (CH_{3 apical}); IR (ATR): ν̄ = 3163, 3105, 2916, 1858, 1659, 1610, 1562, 1390, 1362, 1347, 1311, 1299, 1271, 1214, 1067, 963, 925, 858, 764, 757, 745, 728, 695 cm⁻¹; MS (ESI): *m/z* (%): 521 (100) [M + H]⁺; HR-MS (ESI): *m/z*: calcd for C₂₈H₃₄N₄O₂⁶³Cu: 521.1978, found: 521.1991.

(1,3-Diisopropylimidazol-2-ylidene)(1,3-dimesityl-5-methyl-6-oxo-6H-pyrimidin-2-ylidene-4-olate)copper(i) (3ab). Off-white powder (73% yield). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 6.96 (s, 4H, CH_{Mes}), 6.75 (s, 2H, CH_{4,5-Im}), 3.02 (sept, *J* = 6.9 Hz, 2H, NCH(CH₃)₂), 2.33 (s, 6H, CH_{3 para}), 2.21 (s, 12H, CH_{3 ortho}), 2.04 (s, 3H, CH_{3 apical}); ¹³C NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 193.5 (N₂C_{maloNHC}), 173.5 (N₂C_{Im}), 161.6 (C–O), 139.2, 137.4, 135.9 (C_{Mes}), 129.0 (CH_{Mes}), 116.9 (CH_{Im}), 93.7 (C_{apical}), 52.9 (CH_{iPr}), 23.9 (CH_{3 iPr}), 21.5 (CH_{3 para}), 18.5 (CH_{3 ortho}), 9.2 (CH_{3 apical}); IR (ATR): ν̄ = 3095, 2918, 1655, 1615, 1461, 1392, 1372, 1311, 1271, 1221, 1067, 1031, 925, 852, 787, 764, 748 cm⁻¹; MS (ESI): *m/z* (%): 599 (95) [M + Na]⁺, 577 (100) [M + H]⁺; HR-MS (ESI): *m/z*: calcd for C₃₂H₄₂N₄O₂⁶³Cu: 577.2604, found: 577.2604; elemental analysis *calcd* (%) for C₃₂H₄₁CuN₄O₂ + 0.15 CH₂Cl₂: C 65.45, H 7.06, N 9.50; found: C 65.25, H 7.11, N 9.49.

(1,3-Dicyclohexylimidazol-2-ylidene)(1,3-dimesityl-5-methyl-6-oxo-6H-pyrimidin-2-ylidene-4-olate)copper(i) (3ac). White powder (27% yield). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 6.85 (s, 4H, CH_{Mes}), 6.69 (s, 2H, CH_{4,5-Im}), 3.43–3.29 (m, 2H, NCH_{Cy}), 2.18 (s, 18H, CH_{3 para} + CH_{3 ortho}), 2.00 (s, 3H, CH_{3 apical}), 1.87–1.79 (m, 4H, CH_{2 Cy}), 1.76–1.67 (m, 2H, CH_{2 Cy}), 1.61–1.53 (m, 4H, CH_{2 Cy}), 1.34–1.24 (m, 8H, CH_{2 Cy}); ¹³C NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 194.0 (N₂C_{maloNHC}), 172.5 (N₂C_{Im}), 161.6 (C–O), 139.0, 137.4, 134.9 (C_{Mes}), 129.0 (CH_{Mes}), 117.7 (CH_{Im}), 93.3 (C_{apical}), 60.7 (CH_{Cy}), 34.6 (CH_{2 Cy}), 25.4 (CH_{2 Cy}), 24.9 (CH_{2 Cy}), 21.0 (CH_{3 para}), 18.5 (CH_{3 ortho}), 9.2 (CH_{3 apical}); IR (ATR): ν̄ = 3072, 2930, 2855, 1655, 1605, 1485, 1449, 1389, 1347, 1297, 1272, 1199, 1067, 981, 963, 925, 859, 764, 733 cm⁻¹; MS (ESI): *m/z* (%): 657 (100) [M + H]⁺; elemental analysis *calcd* (%) for C₃₈H₄₉CuN₄O₂ + 0.2 CH₂Cl₂: C 68.04, H 7.38, N 8.31; found: C 67.92, H 7.25, N 8.18.

(1,3-Bis(4-methylphenyl)imidazol-2-ylidene)(1,3-dimesityl-5-methyl-6-oxo-6H-pyrimidin-2-ylidene-4-olate)copper(i) (**3ad**). White powder (97% yield). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.27 (d, J = 7.5 Hz, 2H, CH_{Tot}), 7.09 (s, 2H, $\text{CH}_{4,5\text{-Im}}$), 6.95 (d, J = 7.5 Hz, 2H, CH_{Tot}), 6.68 (s, 4H, CH_{Mes}), 2.48 (s, 6H, CH_3 Tol), 2.20 (s, 6H, CH_3 *p*-Mes), 1.97 (s, 3H, CH_3 apical), 1.88 (s, 12H, CH_3 *o*-Mes); ^{13}C NMR (75.5 MHz, CDCl_3): δ = 193.8 ($\text{N}_2\text{C}_{\text{malonNHC}}$), 175.3 ($\text{N}_2\text{C}_{\text{Im}}$), 161.7 (C–O), 139.4, 139.9, 137.1, 136.9, 135.0 (C_{Ar}), 130.4 (CH_{Tot}), 128.7 (CH_{Mes}), 123.7 (CH_{Tot}), 121.6 (CH_{Im}), 93.5 (C_{apical}), 21.3 (CH_3 *para*), 21.2 (CH_3 *para*), 18.2 (CH_3 *ortho*), 9.2 (CH_3 apical); IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2948, 2917, 2858, 1655, 1602, 1514, 1484, 1416, 1391, 1272, 1068, 1033, 1019, 962, 945, 925, 850, 816, 764, 747, 732 cm^{-1} ; MS (ESI): m/z (%): 673 (100) $[\text{M} + \text{H}]^+$; HR-MS (ESI): m/z : calcd for $\text{C}_{40}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{O}_2$ ^{63}Cu : 673.2604, found: 673.2620; elemental analysis *calcd* (%) for $\text{C}_{40}\text{H}_{41}\text{CuN}_4\text{O}_2 + 0.45 \text{CH}_2\text{Cl}_2$: C 68.28, H 5.34, N 7.87; found: C 68.41, H 6.05, N 7.65.

(1,3-Dimesitylimidazol-2-ylidene)(1,3-dimesityl-5-methyl-6-oxo-6H-pyrimidin-2-ylidene-4-olate)copper(i) (**3ae**). Off-white powder (92% yield). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 6.98 (s, 4H, CH_{Mes}), 6.84 (s, 2H, $\text{CH}_{4,5\text{-Im}}$), 6.75 (s, 4H, CH_{Mes}), 2.40 (s, 6H, CH_3 *para*), 2.26 (s, 6H, CH_3 *para*), 1.90 (s, 3H, CH_3 apical), 1.69 (s, 12H, CH_3 *ortho*), 1.65 (s, 12H, CH_3 *ortho*); ^{13}C NMR (100.5 MHz, CDCl_3): δ = 192.8 ($\text{N}_2\text{C}_{\text{malonNHC}}$), 179.2 ($\text{N}_2\text{C}_{\text{Im}}$), 161.5 (C–O), 139.9, 138.6, 137.0, 135.2, 134.8 (C_{Mes}), 129.2 (CH_{Mes}), 129.0 (CH_{Mes}), 122.0 (CH_{Im}), 93.4 (C_{apical}), 21.3 (CH_3 *para*), 17.9 (CH_3 *ortho*), 17.5 (CH_3 *ortho*), 9.1 (CH_3 apical); IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2943, 2915, 2856, 1660, 1615, 1548, 1487, 1435, 1391, 1345, 1311, 1301, 1269, 1235, 1069, 1033, 1013, 963, 927, 863, 850, 764, 749 cm^{-1} ; MS (ESI): m/z (%): 751 (65) $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 729 (100) $[\text{M} + \text{H}]^+$; elemental analysis *calcd* (%) for $\text{C}_{44}\text{H}_{49}\text{CuN}_4\text{O}_2 + 0.15 \text{CH}_2\text{Cl}_2$: C 71.45, H 6.70, N 7.55; found: C 71.54, H 6.52, N 7.57.

(1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-ylidene)(1,3-dimesityl-5-methyl-6-oxo-6H-pyrimidin-2-ylidene-4-olate)copper(i) (**3af**). White powder (24% yield). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.57–7.53 (m, 2H, $\text{CH}_{p\text{-Dipp}}$), 7.26–7.23 (m, 4H, CH_{Dipp}), 6.94 (s, 2H, $\text{CH}_{4,5\text{-Im}}$), 6.58 (s, 4H, CH_{Mes}), 2.48–2.45 (m, 4H, CH_{IPr}), 2.28 (s, 6H, CH_3 *para*), 1.83 (s, 3H, CH_3 apical), 1.72 (s, 12H, CH_3 *ortho*), 0.94 (d, J = 6.8 Hz, 12H, CH_3 *iPr*), 0.88 (d, J = 6.4 Hz, 12H, CH_3 *iPr*); ^{13}C NMR (100.5 MHz, CDCl_3): δ = 191.8 ($\text{N}_2\text{C}_{\text{malonNHC}}$), 180.9 ($\text{N}_2\text{C}_{\text{Im}}$), 161.4 (C–O), 144.6 (CH_{Dipp}), 137.7, 136.7, 135.3, 134.9 (C_{Ar}), 130.5 (CH_{Dipp}), 129.5 (CH_{Mes}), 125.2 (CH_{Dipp}), 124.0 (CH_{Im}), 94.0 (C_{apical}), 29.4 (CH_{IPr}), 23.9 (CH_3 *iPr*), 23.4 (CH_3 *iPr*), 21.6 (CH_3 *para*), 18.1 (CH_3 *ortho*), 9.1 (CH_3 apical); IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2962, 2924, 2870, 1663, 1613, 1557, 1460, 1392, 1312, 1300, 1265, 1067, 923, 851, 801, 757, 730, 700 cm^{-1} ; MS (ESI): m/z (%): 835 (48) $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 813 (100) $[\text{M} + \text{H}]^+$; HR-MS (ESI): m/z : calcd for $\text{C}_{50}\text{H}_{62}\text{N}_4\text{O}_2$ ^{63}Cu : 813.4169, found: 813.4194.

(1,3-Dimethylimidazol-2-ylidene)(1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-5-methyl-6-oxo-6H-pyrimidin-2-ylidene-4-olate)copper(i) (**3ba**). Off-white solid (89% yield). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.34–7.30 (m, 2H, CH_{Dipp}), 7.26–7.22 (m, 4H, CH_{Dipp}), 6.62 (s, 2H, $\text{CH}_{4,5\text{-Im}}$), 3.04–2.97 (m, 4H, CH_{IPr}), 2.66 (s, 6H, NCH_3), 2.02 (s, 3H, CH_3 apical), 1.27 (d, J = 6.8 Hz, 12H, CH_3 *iPr*), 1.16

(d, J = 6.8 Hz, 12H, CH_3 *iPr*); ^{13}C NMR (100.5 MHz, CDCl_3): δ = 193.8 ($\text{N}_2\text{C}_{\text{malonNHC}}$), 176.7 ($\text{N}_2\text{C}_{\text{Im}}$), 162.1 (C–O), 147.0 (C_{Dipp}), 139.2 (C_{Dipp}), 128.8 (CH_{Dipp}), 123.8 (CH_{Dipp}), 121.9 (CH_{Im}), 92.5 (C_{apical}), 36.8 (NCH_3), 28.7 (CH_{IPr}), 24.8 (CH_3 *iPr*), 24.1 (CH_3 *iPr*), 9.8 (CH_3 apical); IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3120, 3099, 2963, 2924, 2867, 1660, 1606, 1466, 1458, 1392, 1360, 1327, 1303, 1278, 1226, 1071, 1057, 939, 818, 808, 793, 762, 748 cm^{-1} ; MS (ESI): m/z (%): 605 (100) $[\text{M} + \text{H}]^+$; HR-MS (ESI): m/z : calcd for $\text{C}_{34}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}_2$ ^{63}Cu : 605.2917, found: 605.2927.

(1,3-Diisopropylimidazol-2-ylidene)(1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-5-methyl-6-oxo-6H-pyrimidin-2-ylidene-4-olate)copper(i) (**3bb**). Bright white powder (90% yield). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.40–7.35 (m, 2H, CH_{Dipp}), 7.26–7.24 (m, 4H, CH_{Dipp}), 6.72 (s, 2H, $\text{CH}_{4,5\text{-Im}}$), 3.05–2.98 (m, 4H, CH_{IPr}), 2.70–2.67 (m, 2H, CH_{IPr}), 2.03 (s, 3H, CH_3 apical), 1.27 (d, J = 6.8 Hz, 12H, CH_3 *iPr*), 1.16 (d, J = 6.8 Hz, 12H, CH_3 *iPr*), 0.99 (d, J = 6.8 Hz, 12H, CH_3 *iPr*); ^{13}C NMR (100.5 MHz, CDCl_3): δ = 193.7 ($\text{N}_2\text{C}_{\text{malonNHC}}$), 172.9 ($\text{N}_2\text{C}_{\text{Im}}$), 162.1 (C–O), 146.8 (C_{Dipp}), 138.9 (C_{Dipp}), 128.7 (CH_{Dipp}), 123.8 (CH_{Dipp}), 117.2 (CH_{Im}), 92.5 (C_{apical}), 52.5 (NCH_{IPr}), 28.7 (CH_{IPr}), 24.9 (CH_3 *iPr*), 24.9 (CH_3 *iPr*), 24.2 (CH_3 *iPr*), 24.1 (CH_3 *iPr*), 9.7 (CH_3 apical); IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2958, 2865, 1672, 1614, 1551, 1460, 1362, 1381, 1361, 1327, 1307, 1279, 1203, 1101, 1073, 1058, 1030, 940, 803, 798, 754 cm^{-1} ; MS (ESI): m/z (%): 683 (22) $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 661 (100) $[\text{M} + \text{H}]^+$; HR-MS (ESI): m/z : calcd for $\text{C}_{38}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_2$ ^{63}Cu : 661.3543, found: 661.3561.

(1,3-Bis(*p*-tolyl)imidazol-2-ylidene)(1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-5-methyl-6-oxo-6H-pyrimidin-2-ylidene-4-olate)copper(i) (**3bd**). Bright white powder (75% yield). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.37–7.33 (m, 2H, CH_{Dipp}), 7.14–7.10 (m, 8H, $\text{CH}_{\text{Tot}} + \text{CH}_{\text{Dipp}}$), 6.89 (s, 2H, $\text{CH}_{4,5\text{-Im}}$), 6.59 (d, J = 8.4 Hz, 4H, CH_{Tot}), 2.85–2.78 (m, 4H, CH_{IPr}), 2.43 (s, 6H, CH_3 Tol), 1.95 (s, 3H, CH_3 apical), 1.10 (d, J = 6.8 Hz, 12H, CH_3 *iPr*), 0.72 (d, J = 6.8 Hz, 12H, CH_3 *iPr*); ^{13}C NMR (100.5 MHz, CDCl_3): δ = 194.2 ($\text{N}_2\text{C}_{\text{malonNHC}}$), 174.3 ($\text{N}_2\text{C}_{\text{Im}}$), 162.4 (C–O), 145.6 (C_{Dipp}), 139.4, 139.0, 136.7 (C_{Ar}), 130.9 (CH_{Tot}), 128.1 (CH_{Dipp}), 125.1 (CH_{Tot}), 124.0 (CH_{Dipp}), 123.0 (CH_{Im}), 93.1 (C_{apical}), 28.5 (CH_{IPr}), 24.0 (CH_3 *iPr*), 23.5 (CH_3 *iPr*), 21.2 (CH_3 Tol), 9.6 (CH_3 apical); IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3042, 2963, 2924, 2865, 1660, 1603, 1509, 1464, 1414, 1389, 1358, 1327, 1279, 1108, 1069, 1060, 935, 817, 790, 774, 761, 748, 731 cm^{-1} ; MS (ESI): m/z (%): 757 (100) $[\text{M} + \text{H}]^+$; HR-MS (ESI): m/z : calcd for $\text{C}_{46}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_2$ ^{63}Cu : 757.3543, found: 757.3547.

(1,3-Dimesitylimidazol-2-ylidene)(1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-5-methyl-6-oxo-6H-pyrimidin-2-ylidene-4-olate)copper(i) (**3be**). Bright white powder (36% yield). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.30–7.26 (m, 2H, CH_{Dipp}), 7.00 (d, J = 7.6 Hz, 4H, CH_{Dipp}), 6.85 (s, 4H, CH_{Mes}), 6.66 (s, 2H, $\text{CH}_{4,5\text{-Im}}$), 2.73–2.68 (m, 4H, CH_{IPr}), 2.39 (s, 6H, CH_3 *p*-Mes), 1.88 (s, 3H, CH_3 apical), 1.60 (s, 12H, CH_3 *o*-Mes), 1.07 (d, J = 6.8 Hz, 12H, CH_3 *iPr*), 0.77 (d, J = 6.8 Hz, 12H, CH_3 *iPr*); ^{13}C NMR (100.5 MHz, CDCl_3): δ = 193.0 ($\text{N}_2\text{C}_{\text{malonNHC}}$), 177.0 ($\text{N}_2\text{C}_{\text{Im}}$), 162.0 (C–O), 145.7 (C_{Dipp}), 139.1, 138.7, 135.0, 134.6, (C_{Ar}), 130.0 (CH_{Mes}), 128.8 (CH_{Dipp}), 123.5 (CH_{Im}), 123.4 (CH_{Dipp}), 92.7 (C_{apical}), 28.4 (CH_{IPr}), 24.3 (CH_3 *iPr*), 23.8 (CH_3 *iPr*), 21.3 (CH_3 *p*-Mes), 17.8 (CH_3 *o*-Mes), 9.5 (CH_3 apical); IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2964, 2924, 2868, 1660, 1609, 1487,

1469, 1445, 1392, 1327, 1303, 1278, 1229, 1109, 1071, 1033, 935, 853, 793, 762, 750, 698 cm⁻¹; MS (ESI): *m/z* (%): 813 (100) [M + H]⁺; HR-MS (ESI): *m/z*: calcd for C₅₀H₆₂N₄O₂⁶³Cu: 813.4169, found: 813.4163.

Catalytic hydrosilylation of acetophenone: screening procedure

Copper complex [2a–b]·Li or 3 (0.03 mmol), NaOtBu (101 mg, 1.05 mmol) were weighed and placed in a Schlenk tube. After evacuating and filling with N₂, THF (2 mL) was syringed into and Et₃SiH (320 μL, 2.0 mmol) and mesitylene (139 μL, 1.0 mmol, internal standard) were added and the reaction mixture was stirred at 65 °C. After 10 min, acetophenone (117 μL, 1.0 mmol) was added. Conversions and yields were measured by passing a small aliquot of the catalytic reaction through silica gel (diluted with Et₂O) and analyzing it by gas chromatography (GC).

Catalytic hydrosilylation of acetophenone: procedure for isolation of the products

*n*BuLi (1.6 M in hexane, 59 μL, 0.095 mmol, 1.05 eq.) was added to a solution of pyrimidinium betaine (1a)·H (32.6 mg, 0.09 mmol) in THF (3 mL) and the reaction mixture was stirred for 10 min. CuCl (8.9 mg, 0.09 mmol) was added and after 20 min, the solution was divided into three equal parts and syringed into a solution of NaOtBu (101 mg, 1.05 mmol) and Et₃SiH (320 mL, 2.0 mmol) in THF (1 mL). The resulting solution was heated at 65 °C for 10 min and the carbonyl compound (1.0 mmol) was added. After 2 h, all volatiles were removed and the crude residue was purified by flash chromatography (hexane–EtOAc) to yield the silylated alcohol. Identity and purity were determined by ¹H NMR and isolated yields referred to a >95% pure product as judged by ¹H NMR.

Intramolecular cyclopropanation reaction

To a suspension of the catalyst (5 mol%) in toluene (0.002 M) at 110 °C was added a solution of (*E*)-cinnamyl diazoacetate in toluene (0.03 M) over a period of 6–7 hours. After addition, stirring was continued until no starting material could be detected by TLC (usually 30 min–1 h). The solvent was removed under vacuum and the crude product was analyzed by ¹H NMR and HPLC to determine purity and yields, using the external calibration method.

X-ray diffraction studies

Data were collected on a Bruker D8 APEX II diffractometer ([2a]·Li, [2b]·Li, 3aa, 3ad, 3bb, 3bd, 3be), an Oxford Diffraction Xcalibur diffractometer (3ad), or an Agilent Gemini (3ac, 3ba) diffractometer. All calculations were performed on a PC-compatible computer using the WinGX system.³⁹ Full crystallographic data are given in Table 3. The structures were solved by using the SIR92 program,⁴⁰ which revealed in each instance the position of most of the non-hydrogen atoms. All remaining non-hydrogen atoms were located by the usual combination of full matrix least-squares refinement and difference electron density syntheses by using the SHELX program.⁴¹ Atomic scattering factors were taken from the usual tabulations.

Anomalous dispersion terms for Cu and Cl atoms were included in Fc. All non-hydrogen atoms were allowed to vibrate anisotropically. All the hydrogen atoms were set in idealised position (R₃CH, C–H = 0.96 Å; R₂CH₂, C–H = 0.97 Å; RCH₃, C–H = 0.98 Å; C(sp²)–H = 0.93 Å; Uiso 1.2 or 1.5 time greater than the Ueq of the carbon atom to which the hydrogen atom is attached) and their positions were refined as “riding” atoms.

After completing the initial structure solution for [2b]·Li(thf)₂, numerous residual peaks remained. Examination of the cell packing revealed that those peaks were situated in channels running along the *a* axis (see ESI[†]). It was deduced that those channels could be filled with thf or/and pentane solvent molecules, but unfortunately they could not be properly modeled in terms of discrete sites. From this point onwards, residual peaks were ignored and the solvent region was refined as a diffuse contribution without specific atom positions by using the PLATON⁴² module SQUEEZE,⁴³ which subtracts electron density from the void regions by appropriately modifying the diffraction intensities of the overall structure. A dramatic improvement was observed in all refinement parameters and residuals when this procedure was applied. The SQUEEZE procedure was also used during the refinement procedure of the structure of 3ac to treat a disordered solvent molecule (likely CH₂Cl₂), which could not be properly modeled. The ten structures have been deposited at the CCDC under reference numbers 912466–912475. See <http://www.rsc.org/suppdata/> for crystallographic data in CIF or other electronic format.

Notes and references

- 1 For monographs, see: (a) *N-Heterocyclic Carbenes*, ed. S. Díez-Gonzales, RSC, Cambridge, 2011; (b) *N-Heterocyclic Carbenes in Transition Metal Catalysis and Organocatalysis, Catalysis by metal complexes*, ed. C. S. J. Cazin, Springer, Berlin, vol. 32, 2011; (c) *N-Heterocyclic Carbenes in Transition Metal Catalysis, Topics in Organometallic Chemistry*, ed. F. Glorius, Springer, Berlin, vol. 21, 2007; (d) *N-Heterocyclic Carbenes in Synthesis*, ed. S. P. Nolan, Wiley-VCH, Weinheim, 2007.
- 2 Selected general and recent reviews: (a) L. Benhamou, E. Chardon, G. Lavigne, S. Bellemin-Laponnaz and V. César, *Chem. Rev.*, 2011, **111**, 2705; (b) M. Melaimi, M. Soleilhavoup and G. Bertrand, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2010, **49**, 8810; (c) S. Díez-González, N. Marion and S. P. Nolan, *Chem. Rev.*, 2009, **109**, 3612.
- 3 (a) T. Dröge and F. Glorius, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2010, **49**, 6940; (b) H. Clavier and S. P. Nolan, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 841; (c) S. Díez-González and S. P. Nolan, *Coord. Chem. Rev.*, 2007, **251**, 874.
- 4 (a) C. Samojłowicz, M. Bieniek and K. Grela, *Chem. Rev.*, 2009, **109**, 3708; (b) G. C. Vougioukalakis and R. H. Grubbs, *Chem. Rev.*, 2009, **110**, 1746.
- 5 (a) C. Valente, S. Çalimsiz, K. H. Hoi, D. Mallik, M. Sayah and M. G. Organ, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2012, **51**, 3314;

- (b) N. Marion and S. P. Nolan, *Acc. Chem. Res.*, 2008, **41**, 1440.
- 6 (a) S. Gaillard, C. S. J. Cazin and S. P. Nolan, *Acc. Chem. Res.*, 2011, **45**, 778; (b) J. C. Y. Lin, R. T. W. Huang, C. S. Lee, A. Bhattacharyya, W. S. Hwang and I. J. B. Lin, *Chem. Rev.*, 2009, **109**, 3561; (c) S. Díez-González and S. P. Nolan, *Aldrichimica Acta*, 2008, **41**, 43; (d) S. Díez-González and S. P. Nolan, *Acc. Chem. Res.*, 2008, **41**, 349; (e) S. Díez-González and S. P. Nolan, *Synlett*, 2007, 2158.
- 7 Selected recent examples: (a) K. Semba, T. Fujihara, T. Xu, J. Terao and Y. Tsuji, *Adv. Synth. Catal.*, 2012, **354**, 1542; (b) E. M. Vieira, F. Haeffner, M. L. Snapper and A. H. Hoveyda, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2012, **51**, 6618; (c) B. Jung and A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 1490 and cited references; (d) L. Zhang, J. Cheng, B. Carry and Z. Hou, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 14314; (e) T. Fujihara, T. Xu, K. Semba, J. Terao and Y. Tsuji, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2011, **50**, 523; (f) A. Albright and R. E. Gawley, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 19680; (g) R. Shintani, K. Takatsu, M. Takeda and T. Hayashi, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2011, **50**, 8656; (h) T. Ohishi, L. Zhang, M. Nishiura and Z. Hou, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2011, **50**, 8114; (i) L. Zhang, J. Cheng, T. Ohishi and Z. Hou, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2010, **49**, 8670; (j) I. I. F. Boogaerts, G. C. Fortman, M. R. L. Furst, C. S. J. Cazin and S. P. Nolan, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2010, **49**, 8674.
- 8 Recent examples: (a) V. A. Krylova, P. I. Djurovich, J. W. Aronson, R. Haiges, M. T. Whited and M. E. Thompson, *Organometallics*, 2012, **31**, 7983; (b) M. C. Gimeno, A. Laguna and R. Visbal, *Organometallics*, 2012, **31**, 7146; (c) V. Gierz, A. Seyboldt, C. Maichle-Mössmer, K. W. Törnroos, M. T. Speidel, B. Speiser, K. Eichele and D. Kunz, *Organometallics*, 2012, **31**, 7893; (d) V. J. Catalano, L. B. Munro, C. E. Strasser and A. F. Samin, *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 8465.
- 9 (a) M.-L. Teyssot, A.-S. Jarrousse, A. Chevy, A. DeHaze, C. Beaudoin, M. Manin, S. P. Nolan, S. Díez-González, L. Morel and A. Gautier, *Chem.-Eur. J.*, 2009, **15**, 314; (b) A. Gautier and F. Cisnetti, *Metallomics*, 2012, **4**, 23.
- 10 (a) V. César, J.-C. Tourneux, N. Vujkovic, R. Brousses, N. Lugan and G. Lavigne, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 2349; (b) N. Vujkovic, V. César, N. Lugan and G. Lavigne, *Chem.-Eur. J.*, 2011, **17**, 13151; (c) L. Benhamou, N. Vujkovic, V. César, H. Gornitzka, N. Lugan and G. Lavigne, *Organometallics*, 2010, **29**, 2616; (d) L. Benhamou, N. Vujkovic, V. César, H. Gornitzka, N. Lugan and G. Lavigne, *Organometallics*, 2010, **29**, 2616; (e) L. Benhamou, V. César, H. Gornitzka, N. Lugan and G. Lavigne, *Chem. Commun.*, 2009, 4720; (f) V. César, N. Lugan and G. Lavigne, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 11286.
- 11 For other reports on anionic NHCs, see: (a) S. Kronig, E. Theuergarten, C. G. Daniliuc, P. G. Jones and M. Tamm, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2012, **51**, 3240; (b) M. G. Hobbs, C. J. Knapp, P. T. Welsh, J. Borau-Garcia, T. Ziegler and R. Roesler, *Chem.-Eur. J.*, 2010, **16**, 14520; (c) A. Biju, K. Hirano, R. Fröhlich and F. Glorius, *Chem.-Asian J.*, 2009, **4**, 1786.
- 12 V. César, N. Lugan and G. Lavigne, *Chem.-Eur. J.*, 2010, **16**, 11432.
- 13 Quaternization of the central carbon atom leads to a diamidocarbene which exhibits outstanding properties, see: (a) J. P. Moerdyk and C. W. Bielawski, *Nat. Chem.*, 2012, **4**, 275; (b) J. P. Moerdyk and C. W. Bielawski, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 6116; (c) T. W. Hudnall, E. J. Moorhead, D. G. Gusev and C. W. Bielawski, *J. Org. Chem.*, 2010, **75**, 2763; (d) T. W. Hudnall, J. P. Moerdyk and C. W. Bielawski, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 4288; (e) V. César, N. Lugan and G. Lavigne, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2010, 361; (f) T. W. Hudnall and C. W. Bielawski, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 16039.
- 14 H. Kaur, F. K. Zinn, E. D. Stevens and S. P. Nolan, *Organometallics*, 2004, **23**, 1157.
- 15 (a) J. K. Park, H. H. Lackey, B. A. Ondrusek and D. T. McQuade, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 2410; (b) J. K. Park, H. H. Lackey, M. D. Rexford, K. Kovnir, M. Shatruk and D. T. McQuade, *Org. Lett.*, 2010, **12**, 5008; (c) B. Bantu, D. Wang, K. Wurst and M. R. Buchmeiser, *Tetrahedron*, 2005, **61**, 12145.
- 16 S. Díez-González, E. C. Escudero-Adan, J. Benet-Buchholz, E. D. Stevens, A. M. Z. Slawin and S. P. Nolan, *Dalton Trans.*, 2010, **39**, 7595.
- 17 S. Díez-González, E. D. Stevens and S. P. Nolan, *Chem. Commun.*, 2008, 4747.
- 18 (a) S. Díez-González, E. D. Stevens, N. M. Scott, J. L. Petersen and S. P. Nolan, *Chem.-Eur. J.*, 2008, **14**, 158; (b) S. Díez-González and S. P. Nolan, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2008, **47**, 8881.
- 19 Such a scrambling has been previously observed for heteroleptic bis-NHC gold(i) complexes, see: H. G. Raubenheimer, L. Lindeque and S. Cronje, *J. Organomet. Chem.*, 1996, **511**, 177.
- 20 S. Gaillard, P. Nun, A. M. Z. Slawin and S. P. Nolan, *Organometallics*, 2010, **29**, 5402.
- 21 The synthesis of heteroleptic bis(NHC)-Cu(i) complexes using the same strategy has been published just before submission of this paper, see: F. Lazreg, A. M. Z. Slawin and C. S. J. Cazin, *Organometallics*, 2012, **31**, 7969.
- 22 Displacement of the halogenide ligand from Cu(i) centre by an amido ligand is known, see for example: (a) T. J. Clark and J. J. M. Hastie, *WO Patent*, WO2012/155264, 2012; (b) L. A. Goj, E. D. Blue, S. A. Delp, T. B. Gunnoe, T. R. Cundari, A. W. Pierpont, J. L. Petersen and P. D. Boyle, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 9032.
- 23 For a review on ¹³C NMR characterization of carbenes, see: D. Tapu, D. A. Dixon and C. Roe, *Chem. Rev.*, 2009, **109**, 3385.
- 24 CCDC 912466–912475 contain full crystallographic data for this paper.
- 25 (a) H. Clavier and S. P. Nolan, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 841; (b) A. Poater, B. Cosenza, A. Correa, S. Giudice, F. Ragone, V. Scarano and L. Cavallo, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2009, 1759.

- 26 The web-based, SambVca application is free and is available at <http://www.molnac.unisa.it/OMtools.php>
- 27 (a) P. D. Newman, K. J. Cavell and B. M. Kariuki, *Organometallics*, 2010, **29**, 2724; (b) M. Iglesias, D. J. Beetstra, K. J. Cavell, A. Dervisi, I. A. Fallis, B. Kariuki, R. W. Harrington, W. Clegg, P. N. Horton, S. J. Coles and M. B. Hursthouse, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2010, 1604; (c) A. Binobaid, M. Iglesias, D. J. Beetstra, B. Kariuki, A. Dervisi, I. A. Fallis and K. J. Cavell, *Dalton Trans.*, 2009, 7099; (d) M. Iglesias, D. J. Beetstra, J. C. Knight, L.-L. Ooi, A. Stasch, S. Coles, L. Male, M. B. Hursthouse, K. J. Cavell, A. Dervisi and I. A. Fallis, *Organometallics*, 2008, **27**, 3279.
- 28 (a) A. Gómez-Suárez, R. S. Ramón, O. Songis, A. M. Z. Slawin, C. S. J. Cazin and S. P. Nolan, *Organometallics*, 2011, **30**, 5463; (b) G. Berthon-Gelloz, M. A. Siegler, A. L. Spek, B. Tinant, J. N. H. Reek and I. E. Marko, *Dalton Trans.*, 2010, **39**, 1444; (c) S. Würtz, C. Lohre, R. Fröhlich, K. Bergander and F. Glorius, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 8344; (d) V. Lavallo, G. Frey, B. Donnadieu, M. Soleilhavoup and G. Bertrand, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2008, **47**, 5224 and references therein.
- 29 (a) Ref. 16; (b) Ref. 18a; (c) S. Díez-González, H. Kaur, F. K. Zinn, E. D. Stevens and S. P. Nolan, *J. Org. Chem.*, 2005, **70**, 4784; (d) J. Yun, D. Kim and H. Yun, *Chem. Commun.*, 2005, 5181; (e) Ref. 14.
- 30 (a) A. Reichelt and S. F. Martin, *Acc. Chem. Res.*, 2006, **39**, 433; (b) M. P. Doyle, in *Modern Rhodium-Catalyzed Organic Reactions*, ed. P. A. Evans, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2005, p. 341; (c) M. P. Doyle, M. A. Mckerverve and T. Ye, *Modern Catalytic Methods for Organic Synthesis with Diazo Compounds*, Wiley, New York, 1998.
- 31 For reports on intermolecular cyclopropanation reactions with NHC-Cu(I) complexes, see: (a) C. Tubaro, A. Biffis, R. Gava, E. Scattolin, A. Volpe, M. Basato, M. M. Díaz-Requejo and P. J. Perez, *Eur. J. Org. Chem.*, 2012, 1367; (b) R. E. Gawley and S. Narayan, *Chem. Commun.*, 2005, 5109; (c) M. R. Fructos, T. R. Belderrain, M. C. Nicasio, S. P. Nolan, H. Kaur, M. M. Díaz-Requejo and P. J. Pérez, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 10846.
- 32 Anionic complexes [2a-b]-Li were not tested since they are not soluble at all in toluene and they would not support the aerobic conditions used for the cyclopropanation.
- 33 Data taken from: G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw and K. I. Goldberg, *Organometallics*, 2010, **29**, 2176.
- 34 K. E. Krahulic, G. D. Enright, M. Parvez and R. Roesler, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 4142.
- 35 W. A. Herrmann, C. Köcher and L. Goosen, *EP Patent* 9701296, 1997.
- 36 S. P. Nolan, *US Patent* 7109348, 2006.
- 37 L. Hintermann, *Beilstein J. Org. Chem.*, 2007, **3**, 22.
- 38 R. Pellicciari, M. Marinozzi, B. Natalini, G. Costantino, R. Luneia, G. Giorgi, F. Moroni and C. Thomsen, *J. Med. Chem.*, 1996, **39**, 2259.
- 39 L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.*, 1999, **32**, 837.
- 40 A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo and A. Guagliardi, *J. Appl. Crystallogr.*, 1993, **26**, 343.
- 41 G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Fundam. Crystallogr.*, 2008, **64**, 112.
- 42 (a) A. L. Spek, *Acta Crystallogr., Sect. A: Fundam. Crystallogr.*, 1990, **46**, C34; (b) A. L. Spek, *PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool*, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, 1998.
- 43 P. v. d. Sluis and A. L. Spek, *Acta Crystallogr., Sect. A: Fundam. Crystallogr.*, 1990, **46**, 194.

(Cyclopentadienyl)iron(II) Complexes of N-Heterocyclic Carbenes Bearing a Malonate or Imidate Backbone: Synthesis, Structure, and Catalytic Potential in Hydrosilylation

Vincent César,^{*,†,‡} Luis C. Misal Castro,[§] Thomas Dombay,[§] Jean-Baptiste Sortais,^{*,§} Christophe Darcel,[§] Stéphane Labat,^{||} Karinne Miqueu,^{||} Jean-Marc Sotiropoulos,^{||} Rémy Brousses,^{†,‡} Noël Lugan,^{*,†,‡} and Guy Lavigne^{†,‡}

[†]CNRS, LCC (Laboratoire de Chimie de Coordination), 205 route de Narbonne, 31077 Toulouse Cedex 4, France

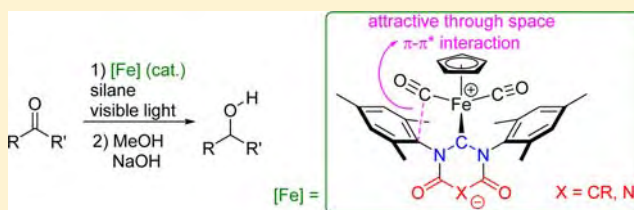
[‡]Université de Toulouse, UPS, INPT, 31077 Toulouse, France

[§]UMR 6226 CNRS-Université de Rennes 1, "Institut des Sciences Chimiques de Rennes", Centre for Catalysis and Green Chemistry-Team "Organometallics: Materials and Catalysis", Campus de Beaulieu, 35042 Rennes Cedex, France

^{||}Institut des Sciences Analytiques et de Physico-Chimie pour l'Environnement et les Matériaux (UMR 5254), Equipe Chimie Physique, Université de Pau et des Pays de l'Adour, Hélioparc, 2 Avenue du Président Angot, 64053 Pau Cedex 09, France

Supporting Information

ABSTRACT: The backbone-functionalized anionic carbenes *malo*NHC (**1_R**; malonate backbone) and *imid*NHC (**2**; imidate backbone) were generated in situ from their respective zwitterionic precursors and treated with FeCp(CO)₂I to afford the zwitterionic complexes {FeCp(CO)₂(**1_R**)} (**3_R**; 59–84% yield), and {FeCp(CO)₂(**2**)} (**4**; 77% yield), respectively. Methylation of the malonate complex **3_{Me}** takes place at one of the backbone oxygen atoms to give the cationic adduct [FeCp(CO)₂(**1_{Me}^{Me}**)](OTf) ([**5^{Me}**](OTf); 96% yield), whereas methylation of **4** takes place at the imidate nitrogen atom to produce the cationic adduct [FeCp(CO)₂(**2^{Me}**)](OTf) ([**6^{Me}**](OTf); 84% yield). All of the complexes were characterized by NMR and IR in solution, while X-ray structure analyses were carried out for **3_{Me}**, **4**, and [**6^{Me}**](OTf). In addition, a detailed experimental and theoretical investigation of the electron density within the archetypal zwitterionic complex **3_{Me}** was carried out. The observation of short intramolecular contacts between C_{ipso} or C_{ortho} of the mesityl groups of the carbene and the proximal carbonyl groups is rationalized in terms of a noncovalent "through space" π–π* interaction involving a two-electron delocalization of the occupied π(C_{ipso}=C_{ortho}) molecular orbital (MO) of the aryl ring into one vacant π*(C≡O) MO of the carbonyl ligand. A theoretical analysis carried out on dissymmetrical model complexes reveals that the magnitude of such an interaction is correlated with the donor properties of aryl group substituents. A catalyst screening of the above complexes in the hydrosilylation of benzaldehyde under visible light irradiation revealed a dramatic effect of the electronic donor properties of these carbenes on the performances of their complexes, with the more nucleophilic carbene **1_{tBu}** in the zwitterionic species **3_{tBu}** appearing as the most efficient. This complex shows good efficiency and excellent chemoselectivity in the hydrosilylation of various aldehydes bearing reactive functional groups. It is also moderately active in the hydrosilylation of a few ketone substrates and exhibits very good performance in the hydrosilylation of representative aldimines and ketimines.



INTRODUCTION

Whereas major contemporary advances in organometallic catalysis rest on the utilization of noble metal complexes, the perspective of developing sustainable alternatives based on first-row transition metals is now appearing as an important challenge of the new millennium. Iron is particularly valuable in such a view as a cheap, abundant, and environmentally benign element. As a consequence, intense research on the catalytic potential of its complexes has emerged during the past decade.^{1,2}

Polydentate ligands have been extensively used for the elaboration of well-defined iron-based precatalysts, just because the presence of several donor atoms is prone to counterbalance

the inherent weakness of Fe–element bonds.³ To this end, N-heterocyclic carbenes (NHC)^{4,5} are also of particular interest as strong electron donors, either for the construction of chelating architectures^{6,7} or as simple monodentate ligands.⁸

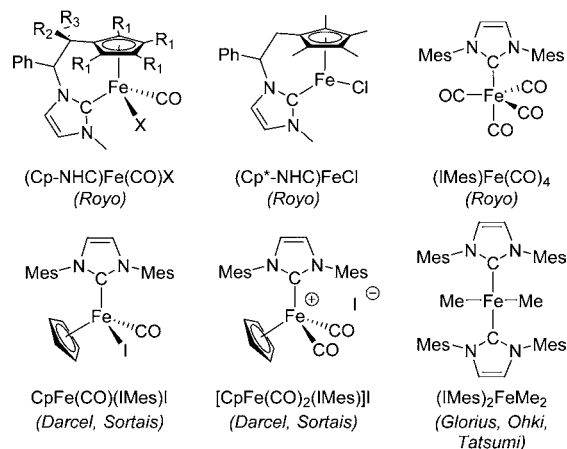
Building on the pioneering work of Brunner on the catalytic activity of [CpFe(CO)(X)] species in hydrogenation and hydrosilylation,⁹ Royo reported in 2010 that various N-heterocyclic carbene tethered cyclopentadienyl complexes such as (Cp-NHC)Fe(CO)X (X = Cl, I) and the 16e complex (Cp*-NHC)FeCl are active catalysts in the transfer hydro-

Received: June 28, 2013

Published: August 13, 2013

genation of ketones and the hydrosilylation of aldehydes and sulfoxides (Chart 1).^{10,11} Independently, in a parallel approach,

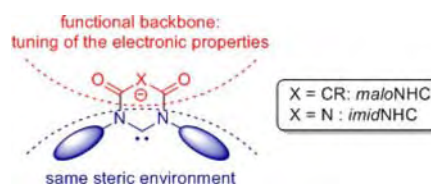
Chart 1. Literature Examples of Well-Defined NHC-Fe Complexes Used as Precatalysts in the Hydrosilylation of Carbonyl Functionalities



Darcel, Sortais, and co-workers explored in detail the catalytic potential of simple (cyclopentadienyl)iron complexes incorporating the monodentate 1,3-dimesitylimidazol-2-ylidene IMes, namely, $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{IMes})]^+\text{I}^-$ and $\text{CpFe}(\text{CO})(\text{IMes})\text{I}$, which had been previously reported by Guerchais.^{12,13} Upon activation by visible light, these complexes were found to efficiently catalyze the hydrosilylation of various unsaturated molecules such as aldehydes, ketones, amides, and imines.¹² More recently, Ohki, Tatsumi, and Glorius reported the new square-planar bis(N-heterocyclic carbene) complexes $(\text{IMes})_2\text{FeMe}_2$, which proved to be active in the transfer hydrogenation of 2'-acetonaphthone at very low catalyst loading.¹⁴ Finally, the archetype of a NHC-Fe(0) complex $(\text{IMes})\text{Fe}(\text{CO})_4$ was synthesized by Royo and shown to catalyze the hydrosilylation of benzaldehyde.^{15a} Very recently, using the same complex under very mild conditions, Sortais, Darcel, and co-workers reported the selective reduction of esters to aldehydes.^{15b}

Considering the practical advantages and broad availability of simple cyclopentadienyl-NHC piano-stool iron complexes of the type $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{NHC})]^+$, and following a recent investigation of the influence of the NHC's steric parameters on the hydrosilylation reaction,^{12c} we were prompted to study the effect of a modulation of the electronic donor properties of the N-heterocyclic carbene on the efficiency of the catalyst. Among the few existing categories of electronically switchable/tunable N-heterocyclic carbenes,¹⁶ we were logically inclined to select members of our previously reported series of backbone-functionalized N-heterocyclic carbenes,^{17–19} in particular, those incorporating a malonate¹⁷ or imidate¹⁸ unit as the remote component of their heterocyclic framework (Chart 2). Indeed, their expected advantages are the following: (1) these anionic carbenes can readily displace halides from various transition-metal complexes to afford zwitterionic derivatives (the first archetype of a zwitterionic Fe complex incorporating a malonic NHC was briefly disclosed as part of our original preliminary communication);^{17a} (2) their electronic properties can be finely tuned after their complexation to various transition metals, without affecting the steric environment they provide around the metal center.

Chart 2. Schematic Representation of the Anionic NHCs under Investigation

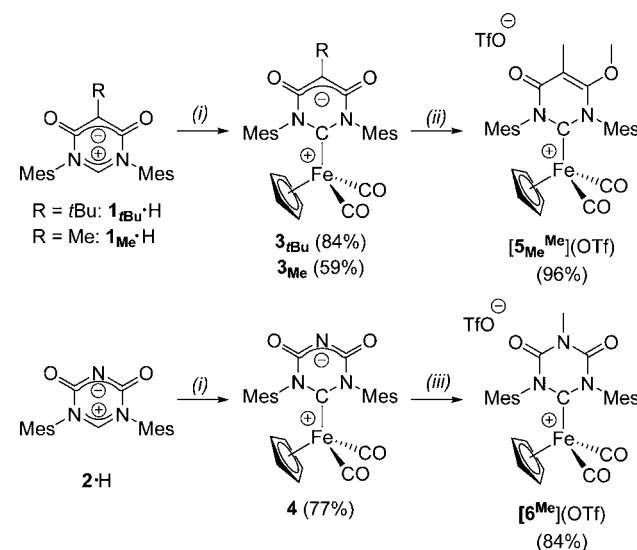


The present report deals with the preparation and characterization of five new piano-stool (cyclopentadienyl)iron complexes incorporating diversely functionalized NHCs and includes an evaluation of their scope as precatalysts in hydrosilylation. During the course of this work, the structural characterization of the complexes was strengthened by a detailed charge density analysis performed on one representative zwitterionic complex, giving an instructive view of its electronic system and offering a rationale for the recurrence of a very characteristic attractive intramolecular interligand interaction between one of the aryl substituents of the carbene and an adjacent carbonyl group.

RESULTS AND DISCUSSION

Synthesis and Spectroscopic Characterization of the NHC-Iron(II) Complexes. The potassium salt of the anionic carbene $[\text{I}_R]^- \text{K}^+$ was generated in situ by deprotonation of the corresponding pyrimidinium betaine $\text{I}_R\cdot\text{H}$ with KHMDS. Its addition to the precursor $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{I}$ was found to take place with spontaneous displacement of the iodide, to give the desired zwitterionic complex $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{I}_R)]$ ($\mathbf{3}_R$) (Scheme 1).²⁰ However, whereas the previously prepared $\mathbf{3}_{\text{tBu}}$ could be easily purified by simple washings with Et_2O after having filtered off the KCl precipitate from a CH_2Cl_2 solution,^{17a} this procedure could not be duplicated for the preparation of $\mathbf{3}_{\text{Me}}$, since the crude product of the latter was contaminated by small amounts of the pyrimidinium precursor $\text{I}_{\text{Me}}\cdot\text{H}$. Nevertheless,

Scheme 1. Synthesis of the Zwitterionic and Cationic Complexes 3–6^a



^aConditions: (i) (1) KHMDS, THF, 0 °C, 15 min, (2) $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{I}$, 25 °C, overnight; (ii) MeOTf, CH_2Cl_2 , 0 °C, 2 h; (iii) MeOTf, CH_2Cl_2 , -40 °C, 2 h. Isolated yields are indicated.

efficient purification could be achieved by flash chromatography under an inert atmosphere. Under these optimized conditions, 3_{tBu} was obtained in good yield (84%), while the yield for 3_{Me} was found to be slightly lower (59%). The imidate-derived zwitterionic complex $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\mathbf{2})]$ ($\mathbf{4}$) was obtained from the corresponding mesoionic precursor $\mathbf{2}\cdot\text{H}$, following a parallel procedure. In that case, complex $\mathbf{4}$, which is totally insoluble in THF, was seen to precipitate during the course of the reaction and could thus be easily isolated in pure form by filtration and further extraction from a CH_2Cl_2 solution (to remove the inorganic KCl salt). Further independent treatment of the zwitterionic complexes 3_{Me} and $\mathbf{4}$ with methyl triflate led to the corresponding cationic complexes $[\mathbf{5}_{\text{Me}}^{\text{Me}}](\text{OTf})$ and $[\mathbf{6}^{\text{Me}}](\text{OTf})$, respectively. Methylation of the malonate complex takes place at one of the exocyclic oxygen atoms, whereas methylation of the imidate backbone takes place at the central nitrogen atom.

All five complexes were fully characterized in solution by spectroscopic methods and for four of them, namely 3_{Me} , 3_{tBu} ,^{17a} $\mathbf{4}$, and $[\mathbf{6}^{\text{Me}}](\text{OTf})$, by an X-ray structure analysis. A rough estimate of the respective ligand-donating abilities of the five carbenes can be obtained from the average value of the ν_{CO} stretching frequencies of the two IR stretching bands of the carbonyl ligands (Table 1). Such $\nu_{\text{CO}}^{\text{av}}$ values are roughly

Table 1. Summary of Meaningful Spectroscopic Data

entry	complex	NHC	$\delta(\text{N}_2\text{C})$ (ppm)	$\nu_{\text{CO}}^{\text{av}}$ (cm^{-1}) ^a	TEP value (cm^{-1}) ^b
1	3_{tBu}	$\mathbf{1}_{\text{tBu}}^-$	193.2	2016	2042
2	3_{Me}	$\mathbf{1}_{\text{Me}}^-$	194.9	2017	2042.5
3	$[\mathbf{5}_{\text{Me}}^{\text{Me}}](\text{OTf})$	$\mathbf{1}_{\text{Me}}^{\text{Me}}$	212.6	2027	2051
4	$\mathbf{4}$	$\mathbf{2}^-$	214.1	2023	2049
5	$[\mathbf{6}^{\text{Me}}](\text{OTf})$	$\mathbf{2}^{\text{Me}}$	230.7	2031	2058 ^c

^a $\nu_{\text{CO}}^{\text{av}}$ is the average value of the frequencies of the two CO stretching bands (recorded in solution in CH_2Cl_2). ^bThe TEP values were calculated from the corresponding $\text{LRh}(\text{CO})_2\text{Cl}$ using the linear regressions developed by Plenio and Nolan.²¹ ^cSince $(\mathbf{2}^{\text{Me}})\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}$ is unknown, the TEP value was taken from $(\mathbf{2}^{\text{H}})\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}$.

correlated with the Tolman electronic parameters (TEPs) of the corresponding carbenes, which were previously determined from the IR spectra of their corresponding standard carbonylrhodium(I) complexes *cis*-(NHC)RhCl(CO)₂ using Plenio's and Nolan's correlations.^{17c,18,21} The present carbenes can thus be ranked from the best donors to the poorest ones, in the following order: $\mathbf{1}_{\text{tBu}}^- \approx \mathbf{1}_{\text{Me}}^- > \mathbf{2}^- > \mathbf{1}_{\text{Me}}^{\text{Me}} > \mathbf{2}^{\text{Me}}$. Whereas the anionic carbenes $\mathbf{1}_{\text{R}}^-$ and $\mathbf{2}^-$ are the most electron-donating carbenes, the methylation of the backbone leads in both cases to a significant decrease of the electronic donor properties, as previously discussed in our earlier work.^{17c,18} Accordingly, the resulting alkylated derivatives now belong to new classes of NHCs: the O-methylated carbene $\mathbf{1}_{\text{Me}}^{\text{Me}}$ should be regarded as an archetype of amino-acrylamidocarbene,^{17c,22} whereas the spectral characteristics of the N-methylated carbene $\mathbf{2}^{\text{Me}}$ appear comparable with those ascribed to a six-membered diamidocarbene.^{17b,23} It is also noteworthy that the respective values of the ¹³C chemical shifts of their carbenic carbon center are also roughly negatively correlated with the electronic donor properties of the carbene (Table 1). However, this is an indication which, taken alone, is generally not regarded as a sufficiently reliable probe, since it may be subject to a rather broad variability depending on other factors.²⁴

Molecular Structures of the NHC-Iron(II) Complexes 3–6. These complexes all exhibit a three-legged piano-stool geometry comparable with that of the classical cationic complex $[\text{CpFe}\{\text{IMes}\}(\text{CO})_2]^+\text{I}^-$ previously prepared from the neutral N-heterocyclic carbene IMes (Figure 1).¹³ However, given that

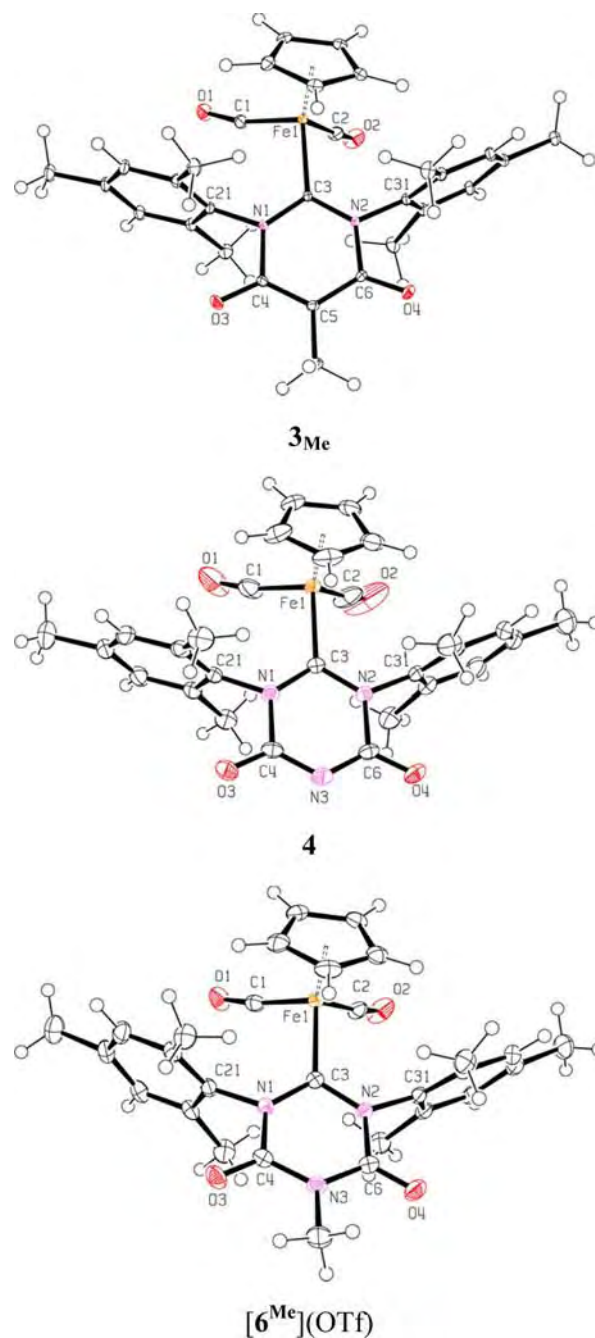
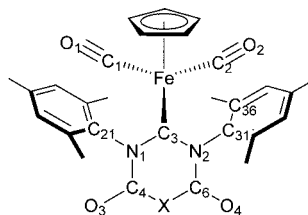


Figure 1. Molecular structures of complexes 3_{Me} , $\mathbf{4}$, and $[\mathbf{6}^{\text{Me}}](\text{OTf})$ with thermal ellipsoids drawn at the 30% probability level. The triflate anion in $[\mathbf{6}^{\text{Me}}](\text{OTf})$ has been omitted for clarity.

the orientation of the nitrogen substituents is determined by the heterocyclic ring size, the steric bulk of the present six-membered-ring carbenes is higher than that of classical five-membered NHCs and ensures a better shielding of the metal's cavity. A comparative analysis of geometrical parameters over this series of molecular complexes is quite instructive, since all the N-heterocyclic carbenes encountered here exhibit roughly

Table 2. Selected Bond Distances and Angles for Complexes 3_{tBu} , 3_{Me} , **4**, and $[6^{Me}](OTf)^a$ 

bond or angle ^b	3_{tBu}	$n_{Pauling}^c$	3_{Me}	$n_{Pauling}^c$	n_{topo}^c	4	$n_{Pauling}^c$	$[6^{Me}](OTf)$	$n_{Pauling}^c$
Fe–C3	2.041(1)		2.0439(2)			2.031(2)		2.003(2)	
C3–N1	1.351(2)	1.3	1.3553(3)	1.3	1.2	1.353(2)	1.3	1.362(2)	1.2
C3–N2	1.353(2)	1.3	1.3623(3)	1.3	1.3	1.356(2)	1.3	1.370(2)	1.3
N1–C4	1.462(2)	0.9	1.4550(3)	0.9	1.1	1.464(2)	0.9	1.423(2)	1.0
N2–C6	1.473(2)	0.9	1.4625(3)	0.9	1.0	1.464(2)	0.9	1.423(2)	1.0
C4–O3	1.237(2)		1.2409(4)			1.221(2)		1.198(2)	
C6–O4	1.237(2)		1.2358(4)			1.219(2)		1.205(2)	
C4–X	1.403(2)	1.5	1.3961(3)	1.5	1.6	1.330(2)	1.9	1.374(2)	1.7
C6–X	1.405(2)	1.5	1.4010(3)	1.5	1.5	1.333(2)	1.9	1.365(2)	1.7
C1...C21	2.884(2)		2.7197(4)			2.867(2)		2.856(2)	
C2...C36	2.969(2)		3.0518(5)			3.001(2)		2.930(2)	
Fe–C1–O1	169.9(1)		165.5(4)			168.7(2)		171.3(2)	
Fe–C2–O2	170.1(1)		174.0(1)			171.8(2)		172.0(2)	

^aFor comparative purposes, the values reported for the previously reported complex 3_{tBu} are also included.^{17a} ^bInteratomic distances in Å and bond angles in deg. ^cParameters taken from ref 27 (the model 2 was chosen for the calculation of n_{topo}).

the same steric bulk and differ only in the magnitude of their respective electronic donor properties. Table 2 shows a compilation of selected interatomic distances and bond angles for the above complexes, from which the following conclusions can be drawn: the observed geometries of the anionic N-heterocyclic carbenes within the zwitterionic complexes 3_{Me} and 3_{tBu} are consistent with our view^{17a} of their framework as a juxtaposition between two independent electronic π systems, namely, the proximal diaminocarbene unit NCN (a delocalized four- π -electron system), on which a distal malonate unit (a delocalized six- π -electron system) is grafted, with only little or no electronic communication between the two π systems. Effectively, the values of the C–C and C=O bond distances over the anionic malonate moiety are intermediate between standard single and double bonds, thus corresponding to a delocalized structure featuring two mesomeric forms with alternate double and single bonds. In addition, the bonds N1–C4 and N2–C6 connecting this anionic backbone unit to the proximal carbenic moiety exhibit an average value of 1.463 Å, clearly falling into the range of prototypical single $C_{sp^2}-N_{sp^2}$ bonds (1.45–1.47 Å).²⁵ Similar observations can be made about the geometry of the heterocycle of **2** in **4**, where the magnitude of bond lengths reflects an electronic delocalization over the remote anionic imidate unit O=C–N[–]–C=O, whereas, again, the single-bond character of the two C–N bonds connecting it to the neutral carbenic moiety is indicative of the absence of electronic communication between the proximal and distal parts of the heterocycle. Interestingly, the situation changes upon alkylation of the remote nitrogen of **2**, producing the cationic complex $[6^{Me}](OTf)$. Clearly, the alkylation is accompanied by a lengthening of the two equivalent backbone C–N bonds that are connecting the imidate nitrogen N3 to the lateral carbonyls. Typically, C4–N3 evolves from 1.333(2) to 1.372(2) Å, whereas C6–N3 evolves from 1.330(2) to 1.365(2) Å. Simultaneously, we see a shortening of both $C_{sp^2}-N_{sp^2}$ type bonds N1–C4 and N2–

C6 from 1.464(2) to 1.423(2) Å. A rationale for these experimental observations is that the nitrogen p^π lone pairs on N1 and N2, which were originally engaged in the stabilization of the carbenic center C3 in complex **4**, are becoming much less available for that purpose in $[6^{Me}](OTf)$, due to their electronic delocalization over the lateral amide moieties. A bond order evaluation according to Pauling's model^{26,27} nicely reflects these variations (Table 2). Such a change in the electronic structure of the carbene **2**^{Me} is also reflected by the observation that the metal–carbene bond length Fe–C3 = 2.0032(15) Å in $[6^{Me}](OTf)$ is significantly reduced with respect to its original value of 2.0305(14) Å in **4**. Such a shrinking can be reasonably rationalized in terms of the occurrence of π back-bonding in $[6^{Me}](OTf)$ from the metal center into the more accessible vacant $2p^\pi$ of the carbene center of **2**^{Me}²⁸ and is consistent with its formulation as a diamidocarbene.

Striking geometrical features readily observable in the solid-state structures of complexes 3_{tBu} , 3_{Me} , **4**, and $[6_{Me}]^+$ are (i) the pronounced bent structure of the carbonyl ligands and (ii) the proximity between the carbon atoms of these carbonyls and both the *ipso* and *ortho* carbon atoms of the mesityl groups of the N-heterocyclic carbene, respectively, leading to the relatively short interligand distances C1–C21 and C2–C36 (Table 2). A closer view of the structure reveals that the molecule does not perfectly adopt the schematic idealized mirror plane symmetry represented in Table 2. Indeed, due to the possibility of free rotation around the Fe–C3 bond, one can observe a dissymmetrization where one of these distances, C1...C21, becomes significantly shorter than the other distance, C2...C31. Closely related structural peculiarities—i.e. the presence of bent CO ligands in the vicinity of an aryl ring—were previously stressed in a series of Fischer-type manganese aryloxycarbene complexes of the type $Cp(CO)_2Mn=C(Ph)-OAr$ ²⁹ and were originally rationalized by some of us in terms of a noncovalent “through space” $\pi-\pi^*$ interaction involving a two-electron delocalization of the occupied $\pi(C_{ipso}=C_{ortho})$

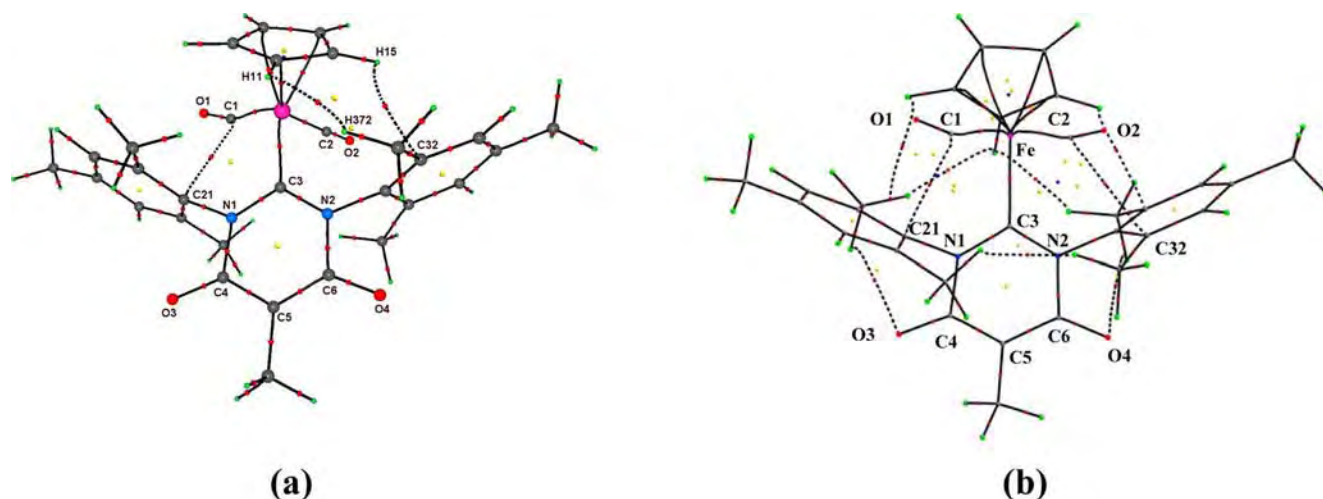


Figure 2. Experimental (a) and theoretical (b) molecular graphs for complex 3_{Me} (black lines are bp's, red dots are bcp's, yellow dots are rcp's, and small blue dots are ccp's; non-CP threshold arbitrarily set to 0.008 au in the theoretical molecular graph).

Table 3. AIM and NBO Analyses of the Weak Interligand Interactions in Complex 3_{Me} at the M06-2X/6-31G** Level of Theory

AIM Analysis of the C(aryl)⋯C(≡O) Bond Critical Points									
contact			R_b^a	$\rho(r_b)^b$	$\nabla^2\rho(r_b)^c$	$G\rho(r_b)^d$	$V\rho(r_b)^d$	$\delta(C\cdots C)^e$	E_{int}^f
C1⋯C21	exptl ^g		2.7197(4)	0.13	1.15	0.08	-0.08	n/a	3.9
	calcd ^h		2.811	0.11	1.16	0.07	-0.06	0.05	3.1
C2⋯C36 ⁱ	exptl		3.0518(5)						
	calcd		2.908	0.08	0.95	0.05	-0.04	0.02	2.0
NBO analysis									
$\pi_{\text{C}=\text{C}} \rightarrow \pi^*_{\text{C}=\text{O}}$ interaction involved in the major $\text{C}_{\text{Mes}}\cdots\text{C}_{\text{CO}}$ contact				$\pi_{\text{C}=\text{C}} \rightarrow \pi^*_{\text{C}=\text{O}}$ interaction involved in the minor $\text{C}_{\text{Mes}}\cdots\text{C}_{\text{CO}}$ contact					
$\Delta E(2)^j$ $\pi_{\text{C}=\text{C}} \rightarrow \pi^*_{\text{C}=\text{O}}$		NLMO ^k $\pi_{\text{C}=\text{C}}$		$\Delta E(2)^j$ $\pi_{\text{C}=\text{C}} \rightarrow \pi^*_{\text{C}=\text{O}}$		NLMO ^k $\pi_{\text{C}=\text{C}}$			
4.4		C ₂₁ , 43.8% C ₂₆ , 38.8% C ₁ , 0.6% O ₁ , 0.2%		3.4		C ₃₁ , 43.5% C ₃₆ , 39.1% C ₂ , 0.3% O ₂ , 0.1%			

^a R_b is the interatomic distance (Å). ^b $\rho(r_b)$ is the ED ($\text{e } \text{Å}^{-3}$). ^c $\nabla^2\rho(r_b)$ is the Laplacian of the ED ($\text{e } \text{Å}^{-5}$). ^d $G\rho(r_b)$ and $V\rho(r_b)$ are the kinetic and potential electron energy densities, respectively, estimated using the approximation of Abramov⁴² (hartree Å^{-3}). ^e $\delta(C\cdots C)$ are the delocalization indices.⁴³ ^f E_{int} is the interaction energy estimated using the Espinoza correlation scheme (kcal mol^{-1}).^{40,41} ^gexptl = experimental value. ^hcalcd = theoretical value from isolated molecule DFT calculations. ⁱFor the weak interactions C(aryl)⋯C(≡O) either the C_{ipso} (labeled C₃₁) or C_{ortho} (labeled C₃₆) carbon atom of the aryl group is involved. ^jStabilizing energy in kcal mol^{-1} . ^kNatural Localized Molecular Orbital associated with the $\pi_{\text{C}=\text{C}}^{\text{aryl}}$ orbital involved in the weak interaction $\pi_{\text{C}=\text{C}}^{\text{aryl}} \rightarrow \pi^*_{\text{C}=\text{O}}$.

molecular orbital (MO) of the aryl ring into one vacant $\pi^*(\text{C}\equiv\text{O})$ MO of the carbonyl ligand. Experimental evidence for the occurrence of such noncovalent intermolecular interactions was previously obtained by examining the topology of the electron density within one representative example: namely, $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{Ph})(\text{O}(2,4,6\text{-Cl}_3\text{Ph}))$ in the framework of Bader's QTAIM. In the same previous work, it was also suggested that similar noncovalent interactions are actually present in a variety of NHC/carbonyl complexes and, very importantly, in NHC/carbene complexes, including Grubbs

type II complexes, with possible consequences on their catalytic activity.^{29b,30}

Taking advantage of the availability of high-quality single crystals of 3_{Me} , we seized the opportunity to effectively examine for the first time the topology of the experimental electron density within an N-aryl-substituted NHC/iron carbonyl complex.³¹

Detailed Experimental and Theoretical Investigation of the Electron Density, within the Archetypal Zwitterionic Complex 3_{Me} . The experimental electron density (ED)

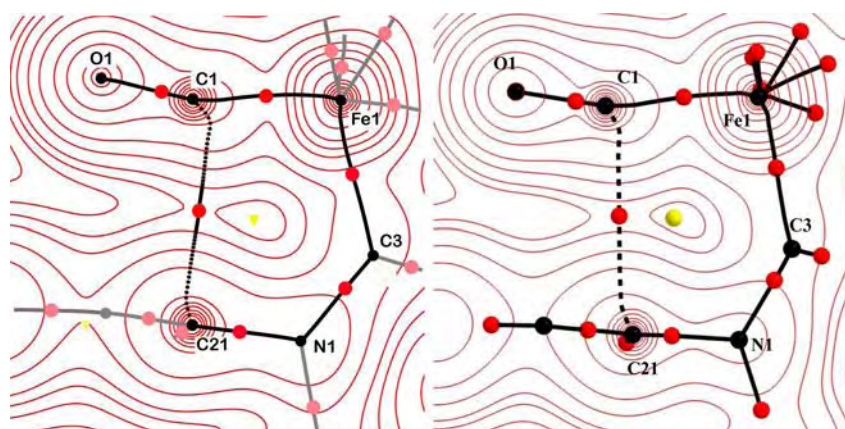


Figure 3. Experimental (left) and theoretical (right) isocontours of $\rho(r_b)$ in the Fe1/C1/C21 plane (red lines), including bcp's (red dots), rcp's (yellow dots), and bp's (black lines) within or close to that plane.

distribution $\rho(r_b)$ within 3_{Me} was established from a high-resolution XRD data set using the multipole formalism of Hansen and Coppens.³² For the sake of comparison, the theoretical ED distribution was also established from DFT calculations on the basis of the gas-phase optimized geometry of the complex.³³ Gratifyingly, the initial screening of different DFT functionals (Table S4, Supporting Information) revealed that M06-2X, which integrates dispersion terms, is well suited for reproducing the experimentally observed asymmetry of the complex noted above and characterized by slight differences between intramolecular interligand bonds such as C1...C21 and C2...C31 that might be a priori expected to be formally equivalent (Table S5, Supporting Information). Deviations of these computed C...C distances from the experimental values do not exceed 2% (2.811 versus 2.720 Å and 3.105 versus 3.183 Å). The other geometrical parameters involving the carbene ligand and the metallic fragment also satisfactorily reproduce experimental values, particularly the Fe–C_{carbene} bond length (2.072 versus 2.044 Å) and the Fe–C–O bond angle (165.49 versus 165.45° and 169.77 versus 173.95°) with only a deviation of 1.2% relative to the experimental data. Hence, the electronic structure and the topological analysis of complex 3_{Me} were investigated at the M06-2X/6-31G** level of theory. It appears that the match between experimental and theoretical values is generally good (Table S6, Supporting Information), except for the C–O bonds, as is often the case.³⁴ The experimental (a) and theoretical (b) molecular graphs are depicted in Figure 2 and confirm the satisfactory match between the two approaches.³⁵

All bond critical points (bcp's) corresponding to anticipated bonds within the *malon*NHC 1_{Me}^- , CO, and Cp ligands are observed. The topological parameters at these points, corresponding to high values of the electron density $\rho(r_b)$, negative values of the Laplacian $\nabla^2\rho(r_b)$, and negative values of the total energy density $H(r_b)$, reflect the existence of associated shared-shell (covalent) interactions, as expected. The bond orders within the NHC ring, now calculated by taking into account the values of electron density and the Laplacian following the model of Howard et al.,²⁷ show the same trend as those derived from Pauling's model, although the differences in bond orders are less pronounced (Table 2). A total of six bcp's are detected around the Fe center in the experimental molecular graph. Two are associated with the Fe–CO bonds, one with the Fe–carbene bond, and three only with the Fe–Cp linkage, where five are expected³⁶ and are actually

observed in the theoretical molecular graph. Topological parameters at these bcp's, which show relatively low values of $\rho(r_b)$, small positive values of $\nabla^2\rho(r_b)$, and small negative values of $H(r_b)$ with $G(r_b)/\rho(r_b) \approx 1$, are typical of ligand–metal bonds³⁷ and compare well with those found experimentally in relevant low-valent transition-metal complexes, including a chromium NHC complex³¹ and other iron organometallic complexes.³⁸

As a matter of fact, the experimental molecular graph also shows three extra intramolecular interligand bcp's. The first one, clearly exhibiting the highest $\rho(r_b)$ value of 0.13 e Å⁻³ (Table 3), is located approximately at mid distance between the *ipso* carbon C21 of the Mes group attached to N1 and the carbon atom C1 of the proximal CO ligand (a cross-section view of this interaction is provided in Figure 3). The topological parameters at this bcp are characterized by a low value of $\rho(r_b)$ and a positive value for $\nabla^2\rho(r_b)$, indicative of the occurrence of a weak closed-shell interaction between these atoms,³⁹ thus providing the first experimental evidence for a C_{*ipso*}(aryl)...C–[M] interaction within an N-heterocyclic carbene complex of a first-row transition element. The corresponding interaction energy E_{int} was estimated to be 3.9 kcal mol⁻¹ using the Espinosa correlation scheme.^{40,41} This value is significantly higher than that originally detected in the previously investigated Mn(I) aryloxycarbene (2.8 kcal mol⁻¹).²⁹ The interaction energies corresponding to the other two contacts, C32...H15 and H11...H37, which also necessarily participate in the stabilization of the complex, were estimated to be 2.5 and 1.7 kcal mol⁻¹, respectively.

Gratifyingly, the computed molecular graph corresponding to the optimized gas-phase geometry reveals the occurrence of the aforementioned matching weak interligand interaction C1–C21, associated with a value of 3.1 kcal mol⁻¹ for E_{int} (Table 3, Figure 3), thereby indicating that such an interaction cannot be the result of packing effects. The graph also reveals the occurrence of a C2...C36 interaction similar in nature to the C1...C21 interaction (Figure 2), albeit weaker in terms of interaction energy (2.0 kcal mol⁻¹), which is not detected experimentally (Table 3). The bcp's located between the *ipso* carbon C21 of the Mes group the carbon atom C1 of the CO moiety exhibits a density value $\rho(r_b)$ of 0.11 e Å⁻³ (Table 3), in agreement with the experimental data. Moreover, a smaller value of 0.08 e Å⁻³ is calculated for the other intramolecular interaction between C36 and C2. In addition, the theoretical molecular graph also reveals additional weak H...O interactions

between the hydrogen atoms of the mesityl group and the oxygen atoms of the malonate moiety. Beyond the existence of bcp's between C1 and C21 in both the experimental and theoretical ED distribution, additional computational evidence for the occurrence of a weak noncovalent interaction between these atoms was inferred from the weak, albeit significant, value of 0.05 for the $\delta(C1,C21)$ delocalization index^{4,5} and from the second-order perturbation (SOP) theory of the NBO method, which revealed a stabilizing two-electron delocalization from the $\pi(C_{ipso}=C_{ortho})$ to the $\pi^*(C\equiv O)$ molecular orbitals with a $\Delta E(2)$ value of 4.4 kcal mol⁻¹ for the associated SOP energy (Table 3), similar in essence to that originally evidenced in the aforementioned Mn(I) aryloxycarbene complex.²⁹ Moreover, the Natural Localized Molecular Orbital (NLMO) associated with the $\pi_{C21=C26}^{Mes}$ orbital of the aryl ring directed toward the C₁≡O ligand presents a weak participation of the $\pi^*_{C1\equiv O}$ orbital (% C, 0.6; and % O, 0.2), in agreement with the existence of a weak noncovalent interaction between C1 and C21 (Table 3). It is worth noting that the NLMO corresponding to the $\pi_{C31=C36}^{Mes}$ orbital of the other aryl ring also reveals a weak participation of the $\pi^*_{C2\equiv O}$ orbital (% C, 0.3; % O, 0.1), the latter being less important than the previous and corresponding to a $\pi_{C31=C36}^{Mes} \rightarrow \pi^*_{C2\equiv O}$ stabilizing energy $\Delta E(2)$ of 3.4 kcal mol⁻¹ (Table 3).

To gain more insight into the characteristics of these weak interligand interactions, further calculations on the electronic structure and topological analysis were carried out on complexes **4** and [6^{Me}](OTf) as well as on model dissymmetrical complexes **7** and **8** with electronically discriminated N-aryl substituents and/or a N-methyl substituent (see the Supporting Information, Tables S12 and S13). Clearly, whereas the magnitude of the interaction appeared to be unaffected by the electronic donicity of the carbene center, it was found to be more sensitive to the electron richness of the aryl ring, being strengthened by the adjunction of a donor *p*-NMe₂ substituent and diminished by an electron-withdrawing *p*-NO₂ group on the aryl ring. This extends the number of reported examples of organometallic complexes where attractive vs repulsive intramolecular interligand interactions are taking place between a $\pi_{C=C}$ orbital belonging to an aryl group and $\pi^*_{C\equiv O}$ of an adjacent carbonyl ligand.

Evaluation of the Complexes as Hydrosilylation Catalysts. The first optimization of the experimental conditions of the hydrosilylation reaction was carried out with benzaldehyde **9** as the model substrate and complex **3_{tBu}** as the precatalyst. The relevant results are summarized in Table 4. In a first test reaction, the optimized reaction conditions (Table 4, entries 1 and 2) which had been previously determined for the cationic complex [CpFe(CO)₂(IMes)]⁺I⁻ (**11**) were applied to this system and, to our delight, a full conversion was obtained after 3 h, leading to benzyl alcohol **10** as the single product, after a classical base-promoted hydrolysis of the silylated ether intermediate. Given that, just like **11**, complex **3_{tBu}** is a saturated 18e⁻ complex, its *in situ* activation upon irradiation by visible light appears necessary and constitutes a simple and convenient means to create coordinative insaturation by loss of CO (Table 4, entry 3). An examination of the influence of the nature of the silane revealed that diphenylsilane, methylphenylsilane, or the activated trisubstituted silanes Me(EtO)₂SiH and (EtO)₃SiH lead to full conversions after 1 or 3 h, whereas triethylsilane and tetramethyldisiloxane (TMDS) are not suitable as hydride sources in this catalysis. Furthermore, although it has been

Table 4. Optimization for the Reduction of Benzaldehyde with Catalyst **3_{tBu}^a**

entry	silane	cat. loading (mol %)	time (h)	conv (%) ^b
1	PhSiH ₃	1	1	89
2	PhSiH ₃	1	3	98
3 ^c	PhSiH ₃	1	3	0
4	PhSiH ₃	0.5	1	72
5	Ph ₂ SiH ₂	1	1	97
6	Ph ₂ SiH ₂	1	3	98
7	Ph ₂ SiH ₂	0.5	1	97
8	MePhSiH ₂	1	1	85
9	MePhSiH ₂	1	3	98
10	Et ₃ SiH	1	3	0
11	Me(EtO) ₂ SiH	1	1	83
12	Me(EtO) ₂ SiH	1	3	92
13	(EtO) ₃ SiH	1	1	94
14	TMDS ^d	1	3	0

^aTypical procedure: benzaldehyde (0.5 mmol), silane (0.5 mmol), and complex **3_{tBu}** (0.5–1 mol %) were stirred at 30 °C in THF (1 mL) under visible light irradiation; the reaction mixture was then hydrolyzed at room temperature for 2 h with methanol (2 mL) and 2 M aqueous NaOH (2 mL). ^bConversion determined by GC after methanolysis. ^cWithout visible light irradiation. ^dTMDS = tetramethyldisiloxane.

previously observed in some cases that steric hindrance may have a deleterious effect on the activity,^{12c} the catalytic efficiency of complex **3_{tBu}** bearing a bulky carbene appears to be higher than that of **11**, leading in particular to full conversion within only 1 h with diphenylsilane as a reactant (Table 4, entry 5). A further advantage is its preserved efficiency at low catalyst loading (Table 4, entry 7), possibly reflecting a higher stability.⁴⁴ The only drawback is that **3_{tBu}** is much sensitive toward traces of acid, which tend to reduce its activity, possibly by adventitious protonation of its backbone, as previously observed with other transition metals.^{17c} Here, this is simply avoided by using freshly distilled benzaldehyde.

Following the above optimization, we were prompted to determine the influence of the electronic properties of the carbene on the performances of the catalyst. The comparative evaluation of the electronically tuned NHC ligands, using diphenylsilane as the selected hydride source, is displayed in Table 5. The zwitterionic complexes **3_{Me}** and **3_{tBu}**, incorporating the more nucleophilic carbenes, clearly appear as the best catalysts (Table 5, entries 2 and 3). The fact that their respective performances are equivalent indicates that the nature of the apical substituent on the malonate backbone has no effect on the catalysis. This means that, in contrast with what was previously observed in the Rh-catalyzed hydroboration of styrene,^{17c} the substrate does not interfere with the backbone oxygen atoms. In addition, the three other iron complexes are inactive under these conditions at 30 °C (Table 5, entries 4, 6, and 8), though their activity is restored upon increasing the reaction temperature up to 70 °C. At that temperature, a full conversion was observed after 3 h using [5^{Me}](OTf) (entry 5), whereas the diamidocarbene–iron complex [6^{Me}](OTf)

Table 5. Hydrosilylation of Benzaldehyde using Complexes $3_{\text{R}}-[6^{\text{Me}}](\text{OTf})^{\text{a}}$

entry	Fe complex	T ($^{\circ}\text{C}$)	conv (%) ^b
1	3_{tBu}	30	97
2	3_{Me}	30	98
3 ^c	3_{Me}	30	93
4	$[5_{\text{Me}}^{\text{Me}}](\text{OTf})$	30	<5
5	$[5_{\text{Me}}^{\text{Me}}](\text{OTf})$	70	98
6	4	30	<5
7	4	70	18
8	$[6^{\text{Me}}](\text{OTf})$	30	<5
9	$[6^{\text{Me}}](\text{OTf})$	70	40

^aTypical conditions: benzaldehyde (0.5 mmol), silane (0.5 mmol), and Fe complex (1 mol %) were stirred at the indicated temperature in THF (1 mL) under visible light irradiation for 3 h; the reaction mixture was then hydrolyzed with methanol (2 mL) and 2 M aqueous NaOH (2 mL). ^bConversion determined by GC after hydrolysis. ^cCatalyst loading 0.5 mol %.

displayed a poor activity with 40% conversion after 3 h (Table 5, entry 9). These differences in activity can be correlated with the electronic properties of the supporting NHC ligands, with the more electron-donating anionic carbenes 1_{R}^- giving the more active precatalysts 3_{R} . By the way, it should be noted that the lack of activity of the zwitterionic complex **4** (Table 5, entries 6 and 7), apparently inconsistent with the good nucleophilicity of its carbene, is in fact due only to its total insolubility in THF.

In further work, the optimized experimental conditions defined above were used to examine the scope of the iron precatalyst 3_{tBu} in the hydrosilylation of a variety of aldehydes, ketones, and imines. The results are presented in Table 6. When the reaction was carried out with benzaldehydes bearing electronically different *para* substituents (Table 6, entries 1–4), a full conversion was obtained, suggesting that the electronic effects on the reactivity are limited, even if more favorable hydrosilylation conditions (PhSiH_3 in neat conditions) had to be used for some substrates (Table 6, entries 2 and 3). The chemoselectivity is also excellent, since a nitrile group or a triple C–C bond were tolerated as aryl *para* substituents of the aldehyde under such conditions (Table 6, entries 3 and 4). An *ortho* substitution is also not deleterious for the issue of the reaction with 2-methylbenzaldehyde being reduced in good yield (Table 6, entry 5), but the catalytic system was found to be inefficient for reducing cinnamyl aldehyde, an archetype of α -enal.

The optimized conditions (1 mol % of catalyst 3_{tBu} , 1.2 equiv of Ph_2SiH_2 in THF under visible light irradiation) were also employed for the reduction of some representative ketones. As in previous reports,^{12a} the temperature and reaction time had to be increased to respectively 70 $^{\circ}\text{C}$ and 16 h to observe a noticeable catalytic activity. Under these conditions, moderate to good yields were obtained for the tested ketones (Table 6, entries 7, 9 and 11). Better yields were obtained when the reactions were carried out with the more reactive phenylsilane under neat conditions (Table 6, entries 8 and 10), as previously noted.^{12c} Nevertheless, complex 3_{tBu} appeared to be not as efficient as its parent cationic complex **11** for the ketone substrates. One possible explanation could be that the steric hindrance brought about the iron center by the ligand 1_{tBu}^- is too high and tends to limit the approach of the bulkier ketones. Finally, for a complete comparative survey of the catalytic

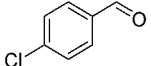
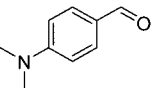
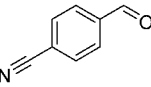
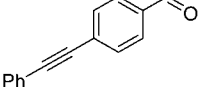
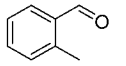
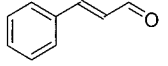
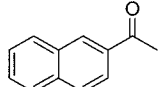
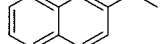
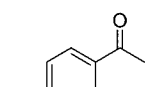
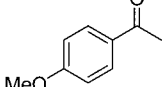
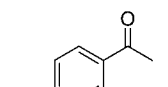
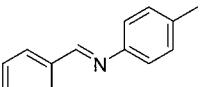
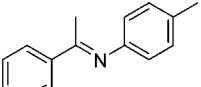
potential of this system, we turned our attention to the hydrosilylation of two prototypes of aldimines and ketimines, whose reduction was efficiently achieved with complex **11** (5 mol % catalyst, PhSiH_3 (4 equiv), neat, 30 $^{\circ}\text{C}$, 30 h for the aldimine and 100 $^{\circ}\text{C}$, 24 h for the ketimine).^{12d} In this reaction, complex 3_{tBu} proved to be a suitable precatalyst, affording the corresponding amines in excellent yield in the case of the ketimine (Table 6, entry 12) and in an average yield starting from the aldimine (Table 6, entry 13).

CONCLUSION

The goal of the present work was to examine the catalytic scope and possible limitations of anionic six-membered-ring N-heterocyclic carbene ligands incorporating a malonate or an imidate backbone, as substitutes for classical neutral N-heterocyclic carbene ligands within a series of (cyclopentadienyl)iron carbonyl complexes known to be active in hydrosilylation. These anionic ligands, *malo*NHC (1_{R}^-) and *imid*NHC (2^-), are prone to displace the iodide from $\text{FeCp}(\text{CO})_2\text{I}$ to afford the zwitterionic complexes $\{\text{FeCp}(\text{CO})_2(1_{\text{R}})\}$ (3_{R}) and $\{\text{FeCp}(\text{CO})_2(2)\}$ (**4**), which were fully characterized. A modulation of the donor properties of the carbene in such complexes was readily achieved by addition of methyl triflate, which interacts selectively either with one oxygen of the malonate backbone or with the nitrogen of the imidate backbone to give the cationic adducts $[\text{FeCp}(\text{CO})_2(1_{\text{Me}}^{\text{Me}})](\text{OTf})$ ($[5^{\text{Me}}](\text{OTf})$) and $[\text{FeCp}(\text{CO})_2(2^{\text{Me}})](\text{OTf})$ ($[6^{\text{Me}}](\text{OTf})$), respectively. Importantly, all carbenes investigated here exhibit the same steric bulk and present variable nucleophilicities, following the order $1_{\text{R}}^- > 2^- > 1_{\text{Me}}^{\text{Me}} > 2^{\text{Me}}$. A catalyst screening of the above complexes in the hydrosilylation of benzaldehyde under visible irradiation revealed a dramatic effect of the electronic donor properties of the carbenes on the performances of their complexes, with the more nucleophilic carbene 1_{tBu}^- in the zwitterionic species 3_{tBu} appearing as the more efficient. This complex shows good efficiency and excellent chemoselectivity in the hydrosilylation of various aldehydes bearing reactive functional groups. It is also moderately active in the hydrosilylation of a few ketone substrates and exhibits good performances in the hydrosilylation of representative aldimine and ketimine.

In parallel to the above work, a thorough examination of the electron density distribution (ED) within the representative complex 3_{Me} was carried out on the basis of a high-resolution X-ray analysis, complemented by a DFT analysis at the M06-2X/6-31G** level of theory, which includes dispersion terms. Gratifyingly, the experimental structure was reproduced in its finest details, and a perfect match between experimental and theoretical ED maps was obtained. In particular, the observation of a short intramolecular contact between C_{ipso} (or C_{ortho}) of one of the mesityl groups of the carbene and the closest of the two carbonyl groups was rationalized in terms of a noncovalent “through space” π – π^* interaction involving a two-electron delocalization of the occupied $\pi(\text{C}_{\text{ipso}}=\text{C}_{\text{ortho}})$ molecular orbital (MO) of the aryl ring into one vacant $\pi^*(\text{C}\equiv\text{O})$ MO of the carbonyl ligand. A theoretical analysis carried out on dissymmetrical model complexes, and presented as Supporting Information, reveals that the magnitude of such an attractive interaction is correlated with the donor properties of aryl group substituents.

Table 6. Scope of the Iron-Catalyzed Hydrosilylation of Unsaturated Compounds using Complex 3_{tBu} ^a

Entry	substrate	silane (equiv.)	solvent	T(°C)/t(h)	conv. (yield) ^b
1		Ph ₂ SiH ₂ (1.0)	THF	30/1	>98 (83)
2		PhSiH ₃ (1.2)	neat	30/3	>98 (82)
3		PhSiH ₃ (1.2)	neat	30/3	96 (95)
4		Ph ₂ SiH ₂ (1.0)	THF	30/3	97 (96)
5		Ph ₂ SiH ₂ (1.0)	THF	30/1	98 (72)
6		Ph ₂ SiH ₂ (1.0)	THF	30/3	0
7		Ph ₂ SiH ₂ (1.2)	THF	70/16	72 (70)
8		PhSiH ₃ (1.2)	neat	70/16	>98 (94)
9		Ph ₂ SiH ₂ (1.2)	THF	70/16	37 (30)
10		PhSiH ₃ (1.2)	neat	70/16	50 (50)
11		Ph ₂ SiH ₂ (1.2)	THF	70/16	58 (47)
12 ^c		PhSiH ₃ (4.0)	neat	30/30	88 (53)
13 ^c		PhSiH ₃ (4.0)	neat	100/24	>98 (93)

^aTypical conditions: substrate (1 mmol), silane (1–4 equiv), and precatalyst 3_{tBu} (1 mol %) were stirred in THF or neat at the indicated temperature upon visible light irradiation for the indicated time; the reaction mixture was then hydrolyzed with methanol (2 mL) and 2 M aqueous NaOH (2 mL) at room temperature for 2 h. ^bConversion determined by ¹H NMR after methanolysis; in parentheses, isolated yields after purification by column chromatography are given in parentheses. ^c5 mol % of 3_{tBu} was used.

EXPERIMENTAL SECTION

Materials and Methods. All manipulations were performed under an inert atmosphere of dry nitrogen by using standard vacuum line and Schlenk tube techniques. Glassware was dried at 120 °C in an oven for at least 3 h. THF and diethyl ether were distilled from sodium/benzophenone and toluene from sodium. Pentane, dichloromethane, and chloroform were dried over CaH₂ and subsequently distilled. NMR spectra were recorded on Bruker ARX250, AV30, and AV400 spectrometers. Chemical shifts are reported in ppm (δ) in comparison to TMS (¹H and ¹³C) using the residual peak of deuterated solvent as an internal standard.⁴⁵ Infrared spectra were obtained on a Perkin-Elmer Spectrum 100 FT-IR spectrometer. MS spectra were performed by the mass spectrometry service of the "Institut de Chimie de Toulouse". CpFe(CO)₂I,⁴⁶ pyrimidinium betaines $1_{Me^c}H$ and $1_{tBu}H$,¹⁷

and triazin-1-ium-3-ide $2\cdot H$ ¹⁸ were synthesized following literature procedures.

(η^5 -Cyclopentadienyl)dicarbonyl(1,3-dimesityl-5-*tert*-butyl-6-oxo-6*H*-pyrimidin-2-ylidene-4-olate)iron(II) (3_{tBu}). A solution of KHMDS (0.5 M in toluene, 5.4 mL, 2.69 mmol, 1.1 equiv) was added dropwise to a solution of $1_{tBu}H$ (990 mg, 2.45 mmol) in THF (35 mL) at room temperature. After 15 min, CpFe(CO)₂I (743 mg, 2.45 mmol, 1.0 equiv) was added as a solid. The mixture turned bronze and was stirred for 3 h. Volatiles were evaporated, and the residue was purified by flash chromatography under an N₂ atmosphere (SiO₂, CH₂Cl₂/MeOH 95/5). The yellow-brown band was collected to give, after evaporation and drying, the title complex as an ochre powder (1.2 g, 84%). X-ray-quality crystals were grown by layering a solution of 3_{tBu} in CH₂Cl₂ with Et₂O. Spectroscopic and analytical characterizations have been previously reported.^{17a}

(η^5 -Cyclopentadienyl)dicarbonyl(1,3-dimesityl-5-methyl-6-oxo-6H-pyrimidin-2-ylidene-4-olate)iron(II) (3_{Me}). A solution of KHMDs (0.5 M in toluene, 4.6 mL, 2.30 mmol, 1.1 equiv) was added dropwise to a solution of $1_{Me}\cdot H$ (762 mg, 2.10 mmol) in THF (35 mL) at room temperature. After 30 min, the solution was cooled to $-40^\circ C$ and $CpFe(CO)_2I$ (638 mg, 2.10 mmol, 1.0 equiv) was added as a solid. After 1 h, the cooling bath was removed and the solution was stirred overnight at room temperature. Volatiles were evaporated, and the crude residue was purified by flash chromatography under N_2 (SiO_2 , $CH_2Cl_2/MeOH$ 95/5). The dark yellow band was collected and was evaporated. A further washing with Et_2O (2×5 mL) gave the pure complex as an orange powder (670 mg, 59%). X-ray-quality crystals were grown by layering a solution of 3_{Me} in CH_2Cl_2 with Et_2O . Mp: 192–194 $^\circ C$ dec. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 6.96 (s, 4H, CH_{Mes}), 4.74 (s, 5H, CH_{Cp}), 2.35 (s, 6H, CH_3_{para}), 2.15 (s, 12H, CH_3_{ortho}), 1.94 (s, 3H, CH_3_{apical}). ^{13}C NMR (100.5 MHz, $CDCl_3$): δ 209.0 (Fe-CO), 195.0 (N_2C), 162.1 (C-O), 142.8, 138.7, 136.8 (C_{Mes}), 129.5 (CH_{Mes}), 90.1 (C_{apical}), 86.7 (CH_{Cp}), 21.2 (CH_3_{para}), 19.0 (CH_3_{ortho}), 9.1 (CH_3_{apical}). IR (ATR): $\tilde{\nu}$ 3099, 3039, 2920, 2858, 2025, 1989, 1980, 1622, 1481, 1430, 1384, 1346, 1292, 1224, 1166, 1055, 1020, 861, 854, 842, 835, 779, 760 cm^{-1} . IR (CH_2Cl_2): ν_{CO} 2039, 1995 cm^{-1} . MS (ESI): m/z (%) 539 (100) [$M + H$] $^+$. HR-MS (ESI): m/z calcd for $C_{30}H_{31}N_2O_4^{54}Fe$ 537.1680, found 537.1639.

(η^5 -Cyclopentadienyl)dicarbonyl(1,3-dimesityl-4,6-dioxo-1,3,5-triazinan-5-ide-2-ylidene)iron(II) (**4**). A solution of KHMDs (0.5 M in toluene, 3.85 mL, 1.92 mmol, 1.1 equiv) was added dropwise to a solution of **2** $\cdot H$ (612 mg, 1.75 mmol) in THF (25 mL) at $0^\circ C$. After 20 min, $CpFe(CO)_2I$ (531 mg, 1.75 mmol, 1.0 equiv) was added as a solid, the cooling bath was removed, and the solution was stirred overnight. A yellow precipitate appeared along the reaction course. The supernatant dark solution was filtered away, and the solid residue was washed with Et_2O (2×10 mL). After drying, it was taken up with CH_2Cl_2 (10 mL) and filtered through Celite (10 mL more to rinse) to give an orange-yellow powder (700 mg, 77%). X-ray-quality crystals were grown by layering a solution of **4** in CH_2Cl_2 with Et_2O . Mp: 176 $^\circ C$ dec. 1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.02 (s, 4H, CH_{Mes}), 4.77 (s, 5H, CH_{Cp}), 2.77 (s, 6H, CH_3_{para}), 2.16 (s, 12H, CH_3_{ortho}). ^{13}C NMR (100.5 MHz, CD_2Cl_2): δ 214.5 (N_2C), 209.0 (Fe-CO), 152.5 (C-O), 141.9, 139.9, 136.9 (C_{Mes}), 129.7 (CH_{Mes}), 87.2 (CH_{Cp}), 21.1 (CH_3_{para}), 19.1 (CH_3_{ortho}). IR (ATR): $\tilde{\nu}$ 3092, 2954, 2921, 2860, 2024, 2036, 1992, 1982, 1718, 1641, 1441, 1431, 1374, 1297, 1273, 1233, 1068, 1022, 1010, 875, 844, 780, 768 cm^{-1} . IR (CH_2Cl_2): ν_{CO} 2045, 2002 cm^{-1} . MS (ESI): m/z (%) 526 (100) [$M + H$] $^+$. HR-MS (ESI): m/z calcd for $C_{28}H_{28}N_3O_4^{54}Fe$ 524.1476, found 524.1437.

(η^5 -Cyclopentadienyl)dicarbonyl(1,3-dimesityl-4-oxo-4H-5-methyl-6-methoxy-pyrimidin-2-ylidene)iron(II) Trifluoromethanesulfonate ($[5_{Me}^{Me}]OTf$). Methyl triflate (50 μL , 0.457 mmol, 1.0 equiv) was added dropwise to a solution of 3_{Me} (246 mg, 0.457 mmol) in CH_2Cl_2 (10 mL) at $0^\circ C$. After addition, the cooling bath was removed and the solution was stirred for 2 h. After filtration through Celite (to remove some paramagnetic decomposition), the solution was concentrated to about 0.5 mL and the product was precipitated by addition of Et_2O . The supernatant solution was removed via cannula, and the solid was dried to give the product as a yellow powder (310 mg, 96%). Mp: 146–147 $^\circ C$ dec. 1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ 7.14 (s, 2H, CH_{Mes}), 7.11 (s, 2H, CH_{Mes}), 4.90 (s, 5H, CH_{Cp}), 3.69 (s, 3H, OCH_3), 2.42 (s, 3H, CH_3_{para}), 2.41 (s, 3H, CH_3_{para}), 2.16 (s, 6H, CH_3_{ortho}), 2.11 (s, 3H, CH_3_{apical}), 2.08 (s, 6H, CH_3_{ortho}). ^{13}C NMR (100.5 MHz, CD_2Cl_2): δ 213.0 (N_2C), 208.0 (Fe-CO), 161.4 (C-O), 160.1 (C-O), 142.1, 141.3, 140.7, 139.8, 136.4, 136.2 (C_{Mes}), 130.9, 130.6 (CH_{Mes}), 107.1 (C_{apical}), 87.7 (CH_{Cp}), 63.5 (OCH_3), 21.3 (CH_3_{para}), 19.2 (CH_3_{ortho}), 18.9 (CH_3_{ortho}), 10.0 (CH_3_{apical}). IR (ATR): $\tilde{\nu}$ 3087, 2961, 2923, 2864, 2044, 2003, 1685, 1645, 1400, 1256, 1222, 1143, 1030, 994, 849, 770 cm^{-1} . IR (CH_2Cl_2): ν_{CO} 2048, 2007 cm^{-1} . MS (ESI): m/z (%) 553 (47) [$M - OTf$] $^+$, 377 (100) [$M - OTf - CpFe(CO)_2$] $^+$. HR-MS (ESI): m/z calcd for $C_{31}H_{33}N_2O_4^{54}Fe$ 553.1784, found 553.1805.

(η^5 -Cyclopentadienyl)dicarbonyl(1,3-dimesityl-5-methyl-4,6-dioxo-1,3,5-triazinan-2-ylidene)iron(II) Trifluoromethane-

sulfonate ($[6^{Me}]OTf$). Methyl triflate (33 μL , 0.295 mmol, 1.0 equiv) was added dropwise to a solution of **4** (155 mg, 0.295 mmol) in CH_2Cl_2 (10 mL) at $-40^\circ C$, and the solution was stirred at that temperature for 2 h. After it was warmed to room temperature, the reaction mixture was filtered through Celite to remove a dark brown precipitate formed during the reaction. The crude solution was then concentrated to about 1 mL, and addition of Et_2O led to the precipitation of a bright yellow precipitate. The solution was filtered away, and the solid was dried to yield the product as a canary yellow powder (170 mg, 84%). Single crystals suitable for an X-ray diffraction experiment were grown by layering Et_2O onto a solution of $[6^{Me}]OTf$ in CH_2Cl_2 . Mp: 180 $^\circ C$ dec. 1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ 7.11 (s, 4H, CH_{Mes}), 5.07 (s, 5H, CH_{Cp}), 3.46 (s, 3H, NCH_3), 2.40 (s, 6H, CH_3_{para}), 2.24 (s, 12H, CH_3_{ortho}). ^{13}C NMR (100.5 MHz, CD_2Cl_2): δ 230.6 (N_2C), 206.9 (Fe-CO), 144.9, 141.5, 139.3, 136.6 (C_{Mes} + C=O), 130.4 (CH_{Mes}), 87.5 (CH_{Cp}), 30.5 (NCH_3), 20.8 (CH_3_{para}), 18.8 (CH_3_{ortho}). IR (ATR): $\tilde{\nu}$ 3093, 2047, 2011, 1765, 1712, 1606, 1428, 1414, 1377, 1281, 1264, 1250, 1226, 1152, 1036, 1022, 1002, 856, 847, 766 cm^{-1} . IR (CH_2Cl_2): ν_{CO} 2051, 2011 cm^{-1} . MS (ESI): m/z (%) 540 (100) [$M - OTf$] $^+$, 364 (68) [$(Me-imidNHC-Mes)H$] $^+$. HR-MS (ESI): m/z calcd for $C_{29}H_{30}N_3O_4^{54}Fe$ 540.1580, found 540.1596.

General Procedure A for the Iron-Catalyzed Hydrosilylation of Aldehydes. A flame-dried Schlenk flask was charged with the iron complex 3_{Bu} (5.8 mg, 10 μmol , 1 mol %) which was dissolved in anhydrous THF (1 mL). The aldehyde (1 mmol) and diphenylsilane (186 μL , 1 mmol) were added consecutively. The reaction mixture was stirred in a $30^\circ C$ preheated oil bath under light irradiation for 1 h. The reaction mixture was then hydrolyzed at room temperature for 2 h with methanol (2 mL) and a 2 M aqueous solution of sodium hydroxide (2 mL). The product was extracted with diethyl ether (3×10 mL). The combined organic layers were washed with brine, dried with sodium sulfate, and evaporated. The crude residue was purified by silica gel chromatography using a petroleum ether/diethyl ether mixture as the eluent.

General Procedure B for the Iron-Catalyzed Hydrosilylation of Ketones. A flame-dried Schlenk flask was charged with the iron complex 3_{Bu} (5.8 mg, 10 μmol , 1 mol %) which was dissolved in anhydrous THF (1 mL). The ketone (1 mmol) and diphenylsilane (223 μL , 1.2 mmol) were added consecutively. The reaction mixture was stirred in a $70^\circ C$ preheated oil bath under light irradiation for 16 h. The reaction mixture was then quenched at room temperature for 2 h with methanol (2 mL) and a 2 M aqueous solution of sodium hydroxide (2 mL). The product was extracted with diethyl ether (3×10 mL). The combined organic layers were washed with brine, dried with sodium sulfate, and evaporated. The crude residue was purified by silica gel chromatography using a petroleum ether/diethyl ether mixture as the eluent.

Normal-Resolution X-ray Diffraction Study. Data for complexes 3_{Bu} , **4**, and $6^{Me}OTf$ were mounted on a Bruker D8 APEX II diffractometer equipped with an Oxford Cryosystem N_2 gas stream low-temperature device. Data were collected at a temperature of $T = 180(\pm 1)$ K. The frames were reduced using the APEX2 suite of programs.⁴⁷ Semiempirical absorption corrections using spherical harmonics were applied using the DIFABS procedure as implemented in APEX2. The structures were solved within the WINGX suite⁴⁸ using the SIR92 program,⁴⁹ which revealed in each instance the position of most of the non-hydrogen atoms. All remaining non-hydrogen atoms were located by the usual combination of full-matrix least-squares refinement and difference electron density syntheses by using the SHELX program.⁵⁰ All non-hydrogen atoms were allowed to vibrate anisotropically. All of the hydrogen atoms were set in idealized positions ($C(sp^2)-H = 0.93$ Å; U_{iso} 1.2 times greater than the U_{eq} value of the carbon atom to which the hydrogen atom is attached) and their positions were refined as "riding" atoms.

High-Resolution X-ray Diffraction Study. A parallelepiped-shaped light orange crystal of 3^{Me} of dimensions $0.46 \times 0.46 \times 0.35$ mm³ was mounted on a Bruker D8 diffractometer equipped with an APEX II detector and an Oxford Cryosystem N_2 gas stream low-temperature device. Data were collected at a temperature of $T =$

100(\pm 1) K. The frames were reduced and corrected from absorption as above, using the APEX2 suite of programs. The resulting 319631 reflections (\langle redundancy $\rangle = 9.5$) were merged in Laue group $\bar{1}$ with the use of the program SORTAV⁵¹ to give 33477 unique reflections up to a resolution S of 1.19 \AA^{-1} ($R_{\text{int}} = 0.0257$), providing 94% of data up to $\theta < 57.8^\circ$. The multipolar refinement was conducted on a complete data set by limiting the resolution to $S = 1.10 \text{\AA}^{-1}$. Other crystallographic and data collection details are given in Tables S1 and S2 (Supporting Information).

In a first step, the crystal structure was solved using SIR92⁴⁹ and then refined in a classical manner by full-matrix least squares on F^2 using the SHELX program.⁵⁰ Details of this initial refinement are given in Table S1. Subsequent multipole refinement was carried out within the Hansen–Coppens formalism³² using the MoPro package.⁵² The positions for the hydrogen atoms were allowed to vary in a restrained model as implemented in MoPro ($C(\text{sp}^2)\text{--H} = 1.083 \text{\AA}$; $C(\text{sp}^3)\text{--H} = 1.093 \text{\AA}$), whereas their anisotropic temperature factors were estimated by the method of Madsen⁵³ using the SHADE2 web server⁵⁴ and held fixed during the multipolar refinement procedure. An electroneutrality constraint was systematically applied. The multipole expansion was truncated at the hexadecapole level ($l_{\text{max}} = 4$) for Fe and at the octupole level ($l_{\text{max}} = 3$) for C, N, and O atoms. A H–C bond directed dipole ($l_{\text{max}} = 2$) was introduced for the hydrogen atoms. The positions and the thermal parameters for non-hydrogen atoms were first refined using high-resolution data only ($1.1 > S > 0.7 \text{\AA}^{-1}$). Then the valence electron density was fitted using low-resolution data only ($S < 0.7 \text{\AA}^{-1}$) in successive cycles on P_{ν} , κ , $P_{\text{lm}\pm}$ and κ' parameters, until convergence was reached. For Fe, the multipoles were allowed to refine assuming a $3d^6$ valence configuration, the 4s electrons being set in the core. Two sets of κ/κ' parameters for the two types of chemically different O atoms (Fe–CO and C=O), a single set of κ/κ' parameters for the N atoms, and seven sets of κ/κ' parameters for the four types of chemically different C atoms (Fe–CO, Fe=C, C=O, CMe, C_5H_5 , C_{Ar} , C_{sp^3}) were used and refined. For H atoms, three different values of κ were used (CH_3 , C_5H_5 , $C_6H_2(CH_3)_3$), while the κ' parameters were fixed to 1.2. In the final cycles of refinement, all parameters were allowed to vary (within the limits of the above constraints and restraints), with data for which $I > 3\sigma(I)$, truncated at 1.1\AA^{-1} . Final multipolar parameters for complex 3_{Me} are given in Table S2.

The Hirshfeld rigid bond test⁵⁵ is respected for all light atom–light atom bonds and for the Fe–C3 bond, all $\Delta(\text{msda})$ values being less than $1.0 \times 10^{-3} \text{\AA}^2$. The remaining Fe–C bonds, however, do not totally fulfill the Hirshfeld criterion. The $\Delta(\text{msda})$ values for Fe– $C_{\text{Cp ring}}$ were actually found in the range $(1.6\text{--}3.2) \times 10^{-3} \text{\AA}^2$, while for the two Fe–CO bonds, the values were 1.5×10^{-3} and $2.2 \times 10^{-3} \text{\AA}^2$, respectively. Attempts to improve those values by introducing anharmonic thermal parameters for Fe remained inconclusive; therefore, these were not considered further.

The analysis of the topology of the electron density was carried out using either the VMOPro⁵² or WinXPro program package.⁵⁶ Topological parameters at selected bond critical points in 3_{Me} are shown in Table S3 (Supporting Information), along with those resulting from the analysis of the theoretical ED distribution. The kinetic energy densities values $G(\rho)$ given in that table were estimated using the approximation of Abramov,⁴² while the corresponding potential energy densities values $V(\rho)$ were obtained from the local virial theorem: $V(\rho) = \frac{1}{4}\nabla^2\rho(\mathbf{r}) - 2G(\rho)$.

Computational Details. Calculations were carried out with the Gaussian 09 program³³ at the DFT level of theory using the M06-2X functional.⁵⁷ All of the atoms (C, N, H, O, Fe) have been described with a 6-31G(d,p) double- ζ basis set.⁵⁸ Geometry optimizations were carried out without any symmetry restrictions; the nature of the minima was verified with analytical frequency calculations. All total energies and Gibbs free energies have been zero-point energy (ZPE) and temperature corrected using unscaled density functional frequencies. The electronic structure of the different complexes was studied using natural bond orbital analysis (NBO-5 program).⁵⁹ The electron density of the optimized structures was subjected to an atoms in molecules analysis (QTAIM analysis).⁶⁰

■ ASSOCIATED CONTENT

■ Supporting Information

Text, figures, tables, and CIF files giving characterization of the products of catalysis, details of normal- and high-resolution XRD studies, details of computational studies, Z matrices, and NMR spectra. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

■ AUTHOR INFORMATION

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the CNRS and the ANR (programme blanc ANR-08-BLAN-0137-01). R.B. thanks the French MESR for a Ph.D. fellowship. J.-B.S. and C.D. are grateful to the Université Rennes 1, the CNRS, Rennes Métropole, and the Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche for financial support. T.D. is grateful to the "Région Bretagne" for a grant "CREATE", and L.C.M.C. is grateful to the Ministère des Affaires Étrangères and the Fundacion Gran Mariscal de Ayacucho for a grant.

■ REFERENCES

- (1) For representative recent reviews on iron catalysis, see: (a) Gopalaiah, K. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 3248. (b) Sun, C.-L.; Li, B.-J.; Shi, Z.-J. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1293. (c) Le Bailly, B. A. F.; Thomas, S. P. *RSC Adv* **2011**, *1*, 1435. (d) Junge, K.; Schröder, K.; Beller, M. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 4849. (e) Nakamura, E.; Yoshikai, N. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 6061. (f) Czaplik, W. M.; Mayer, M.; Cvangros, J.; von Wangelin, A. *J. ChemSusChem* **2009**, *2*, 396. (g) Morris, R. H. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2282. (h) Bauer, E. B. *Curr. Org. Chem.* **2008**, *12*, 1341. (i) Correa, A.; Mancheño, O. G.; Bolm, C. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1108. (j) Sherry, B. D.; Fürstner, A. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1500. (k) Fürstner, A.; Martin, R. *Chem. Lett.* **2005**, *34*, 624. (l) Bolm, C.; Legros, J.; Le Paih, J.; Zani, L. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 6217.
- (2) Selected highlights on iron catalysis: (a) Mancheño, O. G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 2216. (b) Fürstner, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 1364. (c) Enthaler, S.; Junge, K.; Beller, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 3317. (d) Bullock, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 7360.
- (3) Selected representative and recent examples of iron complexes stabilized by polydentate ligands: (a) Hoyt, J. M.; Sylvester, K. T.; Semproni, S. P.; Chirik, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4862. (b) Fleischer, S.; Zhou, S.; Junge, K.; Beller, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 5120. (c) Mikhailine, A. A.; Maishan, M. I.; Lough, A. J.; Morris, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 12266. (d) Ziebart, C.; Federsel, C.; Anbarasan, P.; Jackstell, R.; Baumann, W.; Spannenberg, A.; Beller, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 20701. (e) Prokopchuk, D. E.; Sonnenberg, J. F.; Meyer, N.; Zimmer-De Iulius, M.; Lough, A. J.; Morris, R. H. *Organometallics* **2012**, *31*, 3056. (f) Langer, R.; Diskin-Posner, Y.; Leitus, G.; Shimon, L. J. W.; Ben-David, Y.; Milstein, D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 9948. (g) Langer, R.; Leitus, G.; Ben-David, Y.; Milstein, D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 2120. (h) Federsel, C.; Boddien, A.; Jackstell, R.; Jennerjahn, R.; Dyson, P. J.; Scopelliti, R.; Laurenczy, G.; Beller, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 9777.
- (4) For monographs, see: (a) Díez-González, S. *N-Heterocyclic Carbenes*; RSC: Cambridge, U.K., 2011. (b) Cazin, C. S. J. *N-Heterocyclic Carbenes in Transition Metal Catalysis and Organocatalysis*. In *Catalysis by metal complexes*; Springer: Berlin, Germany, 2011; Vol. 32. (c) Glorius, F. *N-Heterocyclic Carbenes in Transition Metal Catalysis*. In *Topics in Organometallic Chemistry*; Springer: Berlin, Germany, 2007; Vol. 21. (d) Nolan, S. P. *N-Heterocyclic Carbenes in Synthesis*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2007.

- (5) For selected reviews, see: (a) Valente, C.; Çalimsiz, S.; Hoi, K. H.; Mallik, D.; Sayah, M.; Organ, M. G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 3314. (b) Benhamou, L.; Chardon, E.; Lavigne, G.; Bellemin-Lapponnaz, S.; César, V. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2705. (c) Melaimi, M.; Soleilhavoup, M.; Bertrand, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 8810. (d) Dröge, T.; Glorius, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 6940. (e) Clavier, H.; Nolan, S. P. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 841. (f) Merces, L.; Albrecht, M. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1903. (g) Díez-González, S.; Marion, N.; Nolan, S. P. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3612. (h) Samojłowicz, C.; Bieniek, M.; Grela, K. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3708. (i) Poyatos, M.; Mata, J. A.; Peris, E. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3677. (j) Lin, J. C. Y.; Huang, R. T. W.; Lee, C. S.; Bhattacharyya, A.; Hwang, W. S.; Lin, I. J. B. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3561. (k) Jacobsen, H.; Correa, A.; Poater, A.; Costabile, C.; Cavallo, L. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 687. (l) Hahn, F. E.; Jahnke, M. C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122. (m) Díez-González, S.; Nolan, S. P. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 349. (n) Cavell, K. *Dalton Trans.* **2008**, 6676. (o) César, V.; Bellemin-Lapponnaz, S.; Gade, L. H. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 619. (p) Bourissou, D.; Guerret, O.; Gabbai, F. P.; Bertrand, G. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39.
- (6) Reviews on Fe-NHC complexes: (a) Bézier, D.; Sortais, J.-B.; Darcel, C. *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 19. (b) Ingleson, M. J.; Layfield, R. A. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 3579.
- (7) (a) Grohmann, C.; Hashimoto, T.; Fröhlich, R.; Ohki, Y.; Tatsumi, K.; Glorius, F. *Organometallics* **2012**, *31*, 8047. (b) Kaplan, H. Z.; Li, B.; Byers, J. A. *Organometallics* **2012**, *31*, 7343. (c) Merces, L.; Labat, G.; Neels, A.; Ehlers, A.; Albrecht, M. *Organometallics* **2006**, *25*, 5648 and references therein.
- (8) Well-defined monodentate NHC-containing Fe complexes: (a) Danopoulos, A. A.; Monakhov, K. Y.; Braunstein, P. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 450. (b) Zhang, Q.; Xiang, L.; Deng, L. *Organometallics* **2012**, *31*, 4537. (c) Wang, X.; Mo, Z.; Xiao, J.; Deng, L. *Inorg. Chem.* **2012**, *52*, 59. (d) Przyojski, J. A.; Arman, H. D.; Tonzetich, Z. J. *Organometallics* **2012**, *31*, 3264. (e) Danopoulos, A. A.; Braunstein, P.; Wesolek, M.; Monakhov, K. Y.; Rabu, P.; Robert, V. *Organometallics* **2012**, *31*, 4102. (f) Danopoulos, A. A.; Braunstein, P.; Stylianides, N.; Wesolek, M. *Organometallics* **2011**, *30*, 6514. (g) Hatanaka, T.; Ohki, Y.; Tatsumi, K. *Chem. Asian J.* **2010**, *5*, 1657. (h) Holzwarth, M.; Dieskau, A.; Tabassam, M.; Plietker, B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 7251. (i) Ohki, Y.; Hatanaka, T.; Tatsumi, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17174. (j) Louie, J.; Grubbs, R. H. *Chem. Commun.* **2000**, 1479.
- (9) (a) Brunner, H.; Rötzer, J. *Organomet. Chem.* **1992**, *425*, 119. (b) Fisch, K.; Brunner, H. *J. Organomet. Chem.* **1991**, *412*, C11. (c) Brunner, H. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1131.
- (10) (a) Cardoso, J. M. S.; Royo, B. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 4944. (b) Kandepi, V. V. K. M.; Cardoso, J. M. S.; Peris, E.; Royo, B. *Organometallics* **2010**, *29*, 2777.
- (11) For a review on the Fe-catalyzed reduction of carbonyl functionalities see: Chakraborty, S.; Guan, H. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 7427.
- (12) (a) Misal Castro, L. C.; Sortais, J.-B.; Darcel, C. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 151. (b) Bézier, D.; Jiang, F.; Sortais, J.-B.; Darcel, C. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 1333. (c) Bézier, D.; Venkanna, G. T.; Sortais, J.-B.; Darcel, C. *ChemCatChem* **2011**, *3*, 1747. (d) Jiang, F.; Bézier, D.; Sortais, J.-B.; Darcel, C. *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 239.
- (13) Buchgraber, P.; Toupet, L.; Guerschais, V. *Organometallics* **2003**, *22*, 5144.
- (14) Hashimoto, T.; Urban, S.; Hoshino, R.; Ohki, Y.; Tatsumi, K.; Glorius, F. *Organometallics* **2012**, *31*, 4474.
- (15) (a) Warratz, S.; Postigo, L.; Royo, B. *Organometallics* **2013**, *32*, 893. (b) Li, H.; Misal Castro, L. C.; Zheng, J.; Roisnel, T.; Dorcet, V.; Sortais, J. B.; Darcel, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 8045.
- (16) Photoswitchable NHCs: (a) Neilson, B. M.; Bielawski, C. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 12693. (b) Neilson, B. M.; Lynch, V. M.; Bielawski, C. W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 10322. Redox-switchable NHCs: (c) Tennyson, A. G.; Lynch, V. M.; Bielawski, C. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9420. (d) Rosen, E. L.; Varnado, C. D.; Tennyson, A. G.; Khramov, D. M.; Kamplain, J. W.; Sung, D. H.; Cresswell, P. T.; Lynch, V. M.; Bielawski, C. W. *Organometallics* **2009**, *28*, 6695. (e) Siemeling, U.; Färber, C.; Leibold, M.; Bruhn, C.; Mücke, P.; Winter, R. F.; Sarkar, B.; Von Hopffgarten, M.; Frenking, G. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 4607. (f) Khramov, D. M.; Rosen, E. L.; Lynch, V. M.; Bielawski, C. W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 2267. Acid–base switchable NHCs: (g) Reference 19. (h) Hashmi, A. S. K.; Lothschütz, C.; Graf, K.; Häffner, T.; Schuster, A.; Rominger, F. *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 1407. (i) Biju, A.; Hirano, K.; Fröhlich, R.; Glorius, F. *Chem. Asian J.* **2009**, *4*, 1786. Tunable NHCs: (j) Alcarazo, M.; Stork, T.; Anoop, A.; Thiel, W.; Fürstner, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 2542. (k) Ogle, J. W.; Miller, S. A. *Chem. Commun.* **2009**, 5728. (l) Leuthäuser, S.; Schmidts, V.; Thiele, C. M.; Plenio, H. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 5465. (m) Präsang, C.; Donnadiu, B.; Bertrand, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10182.
- (17) Malonyl-derived NHCs: (a) César, V.; Barthes, C.; Farré, Y. C.; Cuisiat, S. V.; Vacher, B. Y.; Brousses, R.; Lugan, N.; Lavigne, G. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 7373. (b) César, V.; Lugan, N.; Lavigne, G. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 11432. (c) César, V.; Lugan, N.; Lavigne, G. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 361. (d) César, V.; Lugan, N.; Lavigne, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11286.
- (18) Imidate-derived NHC: Vujkovic, N.; César, V.; Lugan, N.; Lavigne, G. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 13151.
- (19) Five-membered NHCs: (a) César, V.; Tourneux, J. C.; Vujkovic, N.; Brousses, R.; Lugan, N.; Lavigne, G. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 2349. (b) Benhamou, L.; Vujkovic, N.; César, V.; Gornitzka, H.; Lugan, N.; Lavigne, G. *Organometallics* **2010**, *29*, 2616. (c) Benhamou, L.; César, V.; Gornitzka, H.; Lugan, N.; Lavigne, G. *Chem. Commun.* **2009**, 4720.
- (20) Note: in the nomenclature adopted in this work, the label numbers for all complexes and NHC ligands are associated with a subscript corresponding to the nature of the central R substituent of the malonate backbone and, where applicable, a superscript indicating that the backbone has been alkylated.
- (21) (a) Wolf, S.; Plenio, H. *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 1487. (b) Kelly, R. A. I.; Clavier, H.; Giudice, S.; Scott, N. M.; Stevens, E. D.; Bordner, J.; Samardjiev, I.; Hoff, C. D.; Cavallo, L.; Nolan, S. P. *Organometallics* **2007**, *27*, 202.
- (22) Mushinski, R. M.; Squires, B. M.; Sincerbox, K. A.; Hudnall, T. W. *Organometallics* **2012**, *31*, 4862.
- (23) Six-membered diamidocarbenes: (a) Moerdyk, J. P.; Bielawski, C. W. *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 275. (b) Moerdyk, J. P.; Bielawski, C. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6116. (c) Moerdyk, J. P.; Bielawski, C. W. *Organometallics* **2011**, *30*, 2278. (d) Hudnall, T. W.; Moorhead, E. J.; Gusev, D. G.; Bielawski, C. W. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 2763. (e) Hudnall, T. W.; Moerdyk, J. P.; Bielawski, C. W. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4288. (f) Hudnall, T. W.; Bielawski, C. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16039. Five-membered diamidocarbenes: (g) Braun, M.; Frank, W.; Ganter, C. *Organometallics* **2012**, *31*, 1927. (h) Braun, M.; Frank, W.; Reiss, G. J.; Ganter, C. *Organometallics* **2010**, *29*, 4418. Seven-membered diamidocarbene: (i) Hudnall, T. W.; Tennyson, A. G.; Bielawski, C. W. *Organometallics* **2010**, *29*, 4569.
- (24) For a review on the ¹³C NMR characterization of carbenes, see: Tapu, D.; Dixon, D. A.; Roe, C. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3385.
- (25) Allen, F. H.; Kennard, O.; Watson, D. G.; Brammer, L.; Orpen, A. G.; Taylor, R. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, S1.
- (26) Pauling, L. *The Nature of the Chemical Bond*; Cornell University Press: Ithaca, NY, 1960; p 144. Parameters taken from reference 27.
- (27) Howard, S. T.; Lamarche, O. *J. Phys. Org. Chem.* **2003**, *16*, 133.
- (28) For reviews explaining the metal–NHC bond, see: (a) Jacobsen, H.; Correa, A.; Poater, A.; Costabile, C.; Cavallo, L. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 687. (b) Radius, U.; Bickelhaupt, F. M. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 678. For reports showing the non-negligible π -back-donating interaction between metal and NHC, see: (c) Fantasia, S.; Petersen, J. L.; Jacobsen, H.; Cavallo, L.; Nolan, S. P. *Organometallics* **2007**, *26*, 5880. (d) Sanderson, M. D.; Kamplain, J. W.; Bielawski, C. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16514. (e) Hu, X.; Castro-Rodriguez, I.; Olsen, K.; Meyer, K. *Organometallics* **2004**, *23*, 755.
- (29) (a) Fernández, I.; Lugan, N.; Lavigne, G. *Organometallics* **2012**, *31*, 1155. (b) Valyaev, D. A.; Brousses, R.; Lugan, N.; Fernández, I.; Sierra, M. A. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6602.

- (30) Credendino, R.; Falivene, L.; Cavallo, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8127.
- (31) For an earlier experimental charge density analysis of an N-methyl-substituted NHC [Cr(0)] carbene complex see: Tafipolsky, M.; Scherer, W.; Öfele, K.; Artus, G.; Pedersen, B.; Herrmann, W. A.; McGrady, G. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5865.
- (32) Hansen, N. K.; Coppens, P. *Acta Crystallogr.* **1978**, *A34*, 909.
- (33) (a) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *Gaussian 09, Revision C.01*; Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2009. (b) See the Supporting Information for computational details.
- (34) (a) Farrugia, L.; Evans, C. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 8834. (b) Farrugia, L.; Mallinson, P. R.; Stewart, B. *Acta Crystallogr., Sect. B* **2003**, *59*, 234 and references therein.
- (35) The complete tables, along with residual and Laplacian maps in selected planes, are provided in the Supporting Information.
- (36) The ideal [5, 5, 1 + 1] topology for a Cp ring associated to a metal has actually rarely been observed, the MC bcp's and the MC₂ rcp's within the MCp unit often merging due to their intrinsic proximity in a topological catastrophe scheme. For a detailed study, see: (a) Farrugia, L.; Evans, C.; Lentz, D.; Roemert, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1251 and references therein. (b) Borissova, A. O.; Antipin, M. Y.; Lyssenko, K. A. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 10845.
- (37) Macchi, P.; Sironi, A. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *238*, 383.
- (38) (a) Farrugia, L. J.; Evans, C.; Senn, H. M.; Hänninen, M. M.; Sillanpää, R. *Organometallics* **2012**, *31*, 2559. (b) Farrugia, L. J.; Senn, H. M. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 13418. (c) Farrugia, L.; Evans, C.; Lentz, D.; Roemert, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1251. (d) Farrugia, L.; Evans, C.; Tegel, M. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 7952. (e) Farrugia, L.; Evans, C. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 8834.
- (39) Koch, U.; Popelier, P. L. A. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 9747.
- (40) (a) Espinosa, E.; Alkorta, I.; Rozas, I.; Elguero, J.; Molins, E. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *336*, 457. (b) Espinosa, E.; Molins, E.; Lecomte, C. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *285*, 170.
- (41) (a) $E_{\text{int}} = -313.754[V(r_b)]$, where E_{int} is the interaction energy (in kcal mol⁻¹) and $V(r_b)$ is the potential energy density (in au). (b) Nelyubina, Y. V.; Antipin, M. Y.; Lyssenko, K. A. *Russ. Chem. Rev.* **2010**, *79*, 167.
- (42) Abramov, Y. A. *Acta Crystallogr., Sect. A* **1997**, *53*, 264.
- (43) (a) Fradera, X.; Austen, M. A.; Bader, R. F. W. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 304. (b) Bader, R. F. W.; Stephens, M. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 7391.
- (44) The reaction yield is strongly reduced by using 0.5 mol % of complex **11**.
- (45) Data taken from: Fulmer, G. R.; Miller, A. J. M.; Sherden, N. H.; Gottlieb, H. E.; Nudelman, A.; Stoltz, B. M.; Bercaw, J. E.; Goldberg, K. I. *Organometallics* **2010**, *29*, 2176.
- (46) Yasuda, S.; Yorimitsu, H.; Ashima, K. *Organometallics* **2008**, *27*, 4025.
- (47) APEX2 (Version 2011.2-0); Bruker AXS Inc., Madison, WI.
- (48) Farrugia, L. J. *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 837.
- (49) Altomare, A.; Cascarano, G.; Giacovazzo, C.; Guagliardi, A. *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 343.
- (50) Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr.* **2008**, *A64*, 112.
- (51) Blessing, R. H. *J. Appl. Crystallogr.* **1989**, *22*, 396.
- (52) Jelsch, C.; Guillot, B.; Lagoutte, A.; Lecomte, C. *J. Appl. Crystallogr.* **2004**, *38*, 38.
- (53) Madsen, O. *J. Appl. Crystallogr.* **2006**, *39*, 757.
- (54) SHADE2 server: <http://shade.ki.ku.dk/docs/index.html>.
- (55) Hirsfeld, F. L. *Acta Crystallogr.* **1976**, *A32*, 239.
- (56) Stash, A.; Tsirelson, V. *J. Appl. Crystallogr.* **2002**, *35*, 371.
- (57) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215.
- (58) Hariharan, P. C.; Pople, J. A. *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213.
- (59) (a) Glendening, E. D.; Badenhop, J. K.; Reed, A. E.; Carpenter, J. E.; Bohmann, J. A.; Morales, C. M.; Weinhold, F. *NBO 5.0*; Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI, 2001. (b) Reed, E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899. (c) Reed, A. E.; Weinhold, F. *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 1736. (d) Foster, J. P.; Weinhold, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7211.
- (60) (a) Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*; Oxford University Press: New York, 1990. (b) Bader, R. F. W. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 893. (c) Keith, T. A. *AIMAll (Version 10.10.11)*, 2010 (aim.tkgristmill.com).

The Ambivalent Chemistry of a Free Anionic N-Heterocyclic Carbene Decorated with a Malonate Backbone: The Plus of a Negative Charge

Vincent César,^{*,[a, b]} Stéphane Labat,^[c] Karinne Miqueu,^[c] Jean-Marc Sotiropoulos,^[c] Rémy Brousses,^[a, b] Noël Lugan,^[a, b] and Guy Lavigne^{*,[a, b]}

Abstract: The anionic heterocycle “[malonateNHC]⁻”, (**1**⁻), is the archetype of a growing family of N-heterocyclic carbenes incorporating an anionic backbone; here, a malonate group. A comprehensive experimental exploration of its chemistry as a free entity (in the form of its lithium salt [**1**]⁻Li) is presented, and rationalized using DFT calculations at the B3LYP/6-31+G** level of theory. For the sake of comparison, similar computations were performed on other representative carbene types. Reactions of [**1**]⁻Li with a broad series of electrophilic reagents were used to ascertain its intrinsic

nature as a nucleophilic carbene. Unexpectedly, [**1**]⁻Li was also seen to react with the nucleophilic *tert*-butylisocyanide, to give an anionic ketenimine, which could be subsequently derivatized, either into an imine by protonation of the ketenimine moiety, or into a neutral ketenimine by alkylation of the intracyclic malonate moiety. Further experiments on the electrophilic behavior of [**1**]⁻Li revealed its unex-

Keywords: carbenes • density-functional calculations • heterocyclic compounds • ion pairs • lithium

pected reactivity toward *p*-chlorobenzaldehyde, resulting in a formal C–H activation and the first structurally characterized keto-tautomer of the Breslow intermediate. Finally, [**1**]⁻Li remarkably activates polar E–H bonds, including N–H bonds from ammonia and amines, Si–H bonds, and B–H bonds. Importantly, DFT calculations indicate the importance of counterion effects. In particular, the key to the observed reactivity appears to be a modulation of energy levels associated with a dynamic variability of the Li–O distance between the remote malonate group and the counterion.

Introduction

Although carbenes have been known for more than one century as highly reactive intermediates in organic synthesis,^[1] their original perception as elusive chemical curiosities dramatically changed in 1988 with the benchmark report of a stable singlet (phosphino)(silyl)carbene, by Bertrand,^[2] rapidly followed in 1991 by the isolation of the first stable N-heterocyclic carbene (NHC) by Arduengo et al.^[3] Ever

since, 25 years of intense research efforts have contributed to establish their invaluable importance as powerful synthetic tools,^[4] and yet, as shown below, some facets of their chemistry are still to be discovered.

N-Heterocyclic carbenes (NHCs), and especially the cyclic diaminocarbenes, whose main representatives were originally based on the five-membered imidazole, imidazoline, and triazole structures, are the most investigated subclass of singlet carbenes.^[5–7] They have already found numerous applications as highly donating and sterically protecting ligands in organometallic chemistry and catalysis,^[8] and are also of high interest in their own right, both as excellent organocatalysts,^[9] and also due to their ability to form trappable adducts with (possibly highly reactive) main-group molecules.^[10] Most of these widespread applications are essentially exploiting the same reactivity pattern, namely, their strong σ -donation and nucleophilicity through the in-plane occupied orbital of the divalent carbon atom (Highest Occupied Molecular Orbital; HOMO). Comparatively, their electrophilicity is weak, just because the vacant p-type orbital of their carbene center (Lowest Unoccupied Molecular Orbital; LUMO) is maintained at high energy by the strong π donation of the two surrounding nitrogen atoms.^[11] As a consequence, rather than displaying the typical reactivity of transient carbenes, diaminocarbenes tend to behave as ylidic species.

In this context, Bertrand was the first to develop the conceptual idea that structural changes leading to a reduction

[a] Dr. V. César, R. Brousses, Dr. N. Lugan, Dr. G. Lavigne
CNRS, LCC (laboratoire de chimie de coordination)
205 route de Narbonne, BP44099
31077 Toulouse Cedex 4 (France)
E-mail: vincent.cesar@lcc-toulouse.fr
guy.lavigne@lcc-toulouse.fr

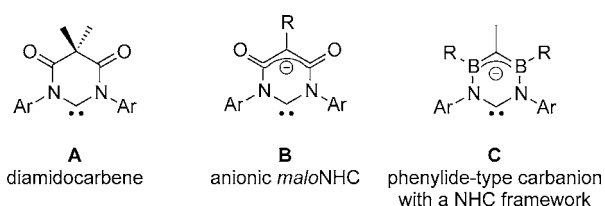
[b] Dr. V. César, R. Brousses, Dr. N. Lugan, Dr. G. Lavigne
Université de Toulouse, UPS, INPT
31077 Toulouse (France)

[c] S. Labat, Dr. K. Miqueu, Dr. J.-M. Sotiropoulos
Institut des Sciences Analytiques et de
Physico-Chimie pour l'Environnement
et les Matériaux (UMR 5254)
Equipe Chimie Physique
Université de Pau et des Pays de l'Adour
Hélioparc, 2 Avenue du Président Angot
64053 Pau cedex 09 (France)

Supporting information for this article (containing the experimental procedures, full characterization data for all new compounds, crystallographic data, and computational details) is available on the WWW under <http://dx.doi.org/10.1002/chem.201303184>.

of the HOMO–LUMO gap should increase the electrophilicity of such singlet carbenes, thereby allowing further expansion of their application scope. As a proof of concept, he first disclosed a new structural archetype of carbene called the cyclic (alkyl)(amino)carbene (CAAC),^[12] resulting from the formal replacement of one heterocyclic nitrogen by a quaternary carbon atom. The reported CAACs were effectively found to exhibit enhanced electrophilicity and nucleophilicity, illustrated by their ability to activate H₂ or NH₃,^[13] to yield ketenes by addition of CO,^[14] or to insert into various element–hydrogen E–H bonds.^[15] In an alternate approach, Bertrand also demonstrated that pyramidalization of one nitrogen atom is also a mean to restrict the lone-pair donation onto the carbene center. The resulting “anti-Bredt”-type NHC was seen to exhibit enhanced electrophilicity, but still retains the nucleophilicity of a classical NHC.^[16]

In parallel, a slightly different strategy aimed at shepherding the nitrogen lone pair of electrons away from the carbene center was developed by several groups. It consists in the introduction of a π -electron-accepting backbone. The archetype of such a carbene is represented by the diamidocarbene **A** originally disclosed by the group of Bielawski^[17] (Scheme 1), in which a significant part of the electron densi-



Scheme 1. Representation of *malonNHC* and structurally relevant backbone-functionalized NHCs.

ty is localized on the low-lying π^* orbitals of carbonyl groups directly attached to the nitrogen atoms. In balance, however, the electrophilicity of such a carbene is obtained at the expense of its nucleophilicity.^[17,18] Nevertheless, Bielawski's reports on its outstanding reactivity as a free entity have motivated the development of a series of affiliated diamidocarbenes^[19] as well as that of mixed amino-amido-carbenes.^[20] Following a parallel research line, other authors reported a [3]-ferrocenophane-based NHC, which was shown to exhibit both a high nucleophilicity and a high electrophilicity.^[21]

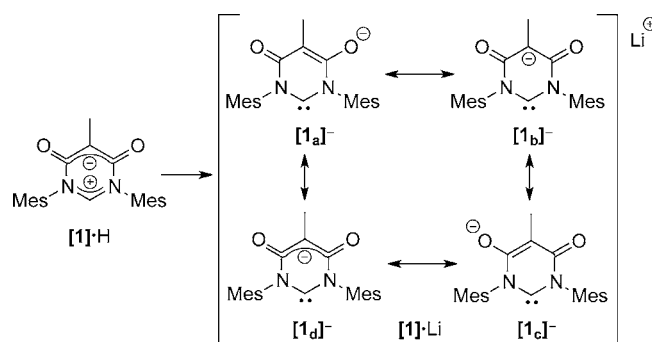
Our own research in this area was initiated with the primary objective to devise strongly nucleophilic carbenes incorporating a chemically tunable anionic backbone. This led us to introduce the anionic N-heterocyclic carbene *malonNHC* **B** (Scheme 1), resulting from the grafting of an anionic malonate backbone onto a diaminocarbene unit.^[22] Noteworthy, the synthetic procedure used for assembling these units was also at the origin of the construction of the aforementioned diamidocarbene **A**.

We have already demonstrated that the stable carbene **B** is capable of coordinating transition-metal centers to yield

zwitterionic complexes active in catalysis.^[23] Nonetheless, its structural similarities with the diamidocarbene **A** prompted us to explore its potential reactivity as a “free” anionic entity. Indeed, very little is known about the reactivity of anionic NHCs,^[24] with the notable exception of the anionic compound **C**, whose electronic properties and reactivity were shown to match better with those of a phenylidene-type carbanion than of a real NHC.^[25] Herein, we report a series of experimental and computational evidences that *malonNHC* is a real N-heterocyclic carbene with a pronounced nucleophilic character but also that the anionic charge does not totally counterbalance the inherent electrophilicity due to the malonate backbone. These beneficial features are exploited in several representative reactions and the influence of the anionic charge on the outcome of the reactions is discussed hereafter.

Results and Discussion

Model system and DFT calculations on the electronic structure: The lithium salt **[1]·Li** of the anionic carbene **[1][−]** was chosen as the preferred model carbene system for the present study, since we had previously shown that **[1]·Li** is cleanly and quantitatively generated from its mesoionic precursor **[1]·H** with a slight excess of *n*-BuLi and that it is stable in solution for days at room temperature (Scheme 2).^[22]

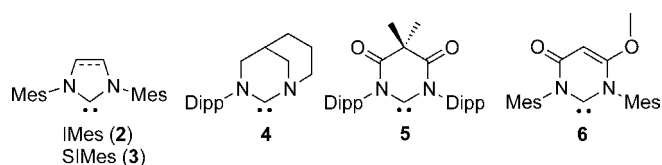


Scheme 2. Generation of the lithium salt of the free anionic carbene **[1][−]**, and representation of the relevant mesomeric forms. Conditions: *n*-BuLi, THF, RT, quant. Mes = mesityl (2,4,6-trimethylphenyl).

When the carbene **[1][−]** is coordinated to a metallic center in zwitterionic or anionic complexes,^[22,23] its internal ligand geometry reflects the quasi-absence of electronic communication between the proximal diaminocarbene moiety NCN, a $4\pi e^-$ system, and the distal malonate unit, a $6\pi e^-$ system. The electronic structure of the coordinated carbene **[1][−]** is thus best described by the average resonance form **[1a][−]**, analogous with that of its precursor **[1]·H**, a heterocyclic member of the family of cross conjugated mesoionic betaines (CCMB).^[26,27] A comparative evaluation of the electronic-donor properties of all known six-membered NHCs based on the measurement of their Tolman electronic parameter (TEP), has previously revealed that, with a TEP

value of 2043 cm^{-1} (determined by recording the IR spectra of the corresponding rhodium-carbonyl complex $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}(\mathbf{1}^-)][\text{NEt}_4]^+$), the carbene $[\mathbf{1}]^-$ is the strongest electron donor of the whole series. However, what is true for the coordinated carbene may not be applicable to its free form. By simply focusing on the basic Lewis representation of the free carbene, its electronic structure can be viewed as the weighted average of the four resonance forms represented in Scheme 1, namely, an anionic CCMB-type diaminocarbene ($[\mathbf{1}_a]^-$), an anionic amino-acrylamidocarbene ($[\mathbf{1}_b]^-$ and $[\mathbf{1}_c]^-$), or an anionic diamidocarbene ($[\mathbf{1}_d]^-$).

To gain more insight into the electronic situation of this anionic NHC, we decided to perform a computational analysis by using density functional theory (DFT).^[28] Calculations were carried out at the B3LYP/6-31+G** level of theory on the real compound $[\mathbf{1}]\cdot\text{Li}$. Only one minimum was found on the potential energy surface, in which the lithium cation is coordinated to one of the *exo*-cyclic oxygen atoms. Actually, it has previously been shown that such an interaction prevails in the solid state, as revealed by the existence of the lithium-bridged trimeric species $[(\mathbf{1}^-)\text{Li}^+(\text{thf})_2]_3$.^[22] For the sake of comparison, the DFT calculations were also performed on several representative NHCs (Scheme 3). These include the standard imidazol-2-ylidene IMes (**2**), its saturated imidazolin-2-ylidene SIMes (**3**), Bertrand's "anti-Bredt" NHC **4**, and the two more closely related neutral NHCs of $[\mathbf{1}]\cdot\text{Li}$, namely the diamidocarbene **5**, and the amino-acrylamidocarbene **6**.^[29]



Scheme 3. N-Heterocyclic carbenes used for comparative purposes in DFT calculations. Dipp = 2,6-diisopropylphenyl.

The two orbitals playing a major role on the reactivity of a carbene are the in-plane, non-bonding occupied lone-pair of the carbon atom C1 (n_{C1}^{σ}) and the vacant antibonding, p-type orbital centered on this carbon atom ($2p_{\text{C1}}^{\pi^*}$). They generally constitute the HOMO and LUMO frontier orbitals of the free carbene. However, in $[\mathbf{1}]\cdot\text{Li}$, the n_{C1}^{σ} orbital corresponds to the HOMO-1 and is almost isoenergetic with the HOMO ($\epsilon_{\text{KS}} = -5.40$ and -5.36 eV respectively; Figure 1), which is centered on the malonate backbone and is mainly formed by a non-bonding $2p_{\text{C3}}^{\pi}$ carbon orbital localized on the carbon C3 bearing the negative charge. The latter interacts with the $\pi_{\text{C=O}}^*$ orbitals, leading to a delocalization between the three carbon atoms of the malonate moiety. Such a proximity of the orbital levels suggests that the carbene $[\mathbf{1}]\cdot\text{Li}$ a priori possesses two potential reactive sites, namely, the carbenic center and the malonate backbone. As a consequence, one may anticipate that the chemoselectivity will be determined by the nature of the coupling

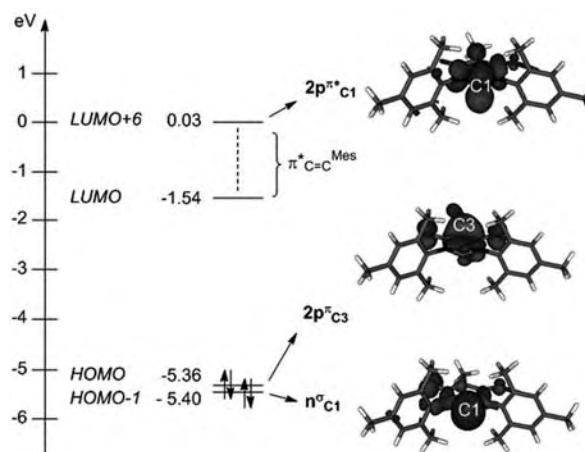


Figure 1. Molecular orbital diagram depicting the energy levels and the shape of the key orbitals of the carbene $[\mathbf{1}]\cdot\text{Li}$.

partner. It is noteworthy that the $2p_{\text{C1}}^{\pi^*}$ orbital was found to be the LUMO+6, with an energy level of $+0.03$ eV, whereas the previous vacant orbitals mainly correspond (weak participation of Li) to the different combinations of the $\pi_{\text{C=C}}^*$ orbitals of the mesityl groups.

The nucleophilicity of a singlet carbene is estimated by the energy level of the n_{C1}^{σ} orbital ($\epsilon_{\text{KS}}(n_{\text{C1}}^{\sigma})$). Table 1 shows that the Kohn–Sham energy value ($\epsilon_{\text{KS}}(n_{\text{C1}}^{\sigma})$) for $[\mathbf{1}]\cdot\text{Li}$ (-5.40 eV) is significantly higher than those of its neutral

Table 1. Calculated n_{C1}^{σ} and $2p_{\text{C1}}^{\pi^*}$ orbital energies ($\epsilon_{\text{KS}}(n_{\text{C1}}^{\sigma})$ and $\epsilon_{\text{KS}}(2p_{\text{C1}}^{\pi^*})$, respectively) and singlet–triplet gap ($\Delta E_{\text{S-T}}$) for NHCs $[\mathbf{1}]\cdot\text{Li}$ and **2–6**.

NHC	$\epsilon_{\text{KS}}(n_{\text{C1}}^{\sigma})$ [eV] ^[a]	$\epsilon_{\text{KS}}(2p_{\text{C1}}^{\pi^*})$ [eV] ^[a]	$\Delta E_{\text{S-T}}$ [kcal mol ⁻¹] ^[a]
$[\mathbf{1}]\cdot\text{Li}$	-5.40	0.03	60.6
2	-5.87	0.19	79.5
3	-5.73	0.10	72.6
4	-4.95	-0.02	45.6
5	-6.17	-2.15	43.2
6	-5.86	-0.85	57.5

[a] All energies are calculated at B3LYP/6-31+G** level.

analogues **5** and **6** ($\epsilon_{\text{KS}} = -6.17$ and -5.86 eV, respectively). This increased nucleophilicity is a direct consequence of the introduction of the anionic charge into the malonate backbone. Whereas the "anti-Bredt" NHC **4** has the highest computed n_{C1}^{σ} orbital ($\epsilon_{\text{KS}}(n_{\text{C1}}^{\sigma}) = -4.95$ eV), and hence should be the most potent nucleophile, the carbene $[\mathbf{1}]\cdot\text{Li}$ is ranked as the "second" strongest nucleophile, preceding the classical imidazol(in)-2-ylidenes **2** and **3** (see the Supporting Information, Figure S5).

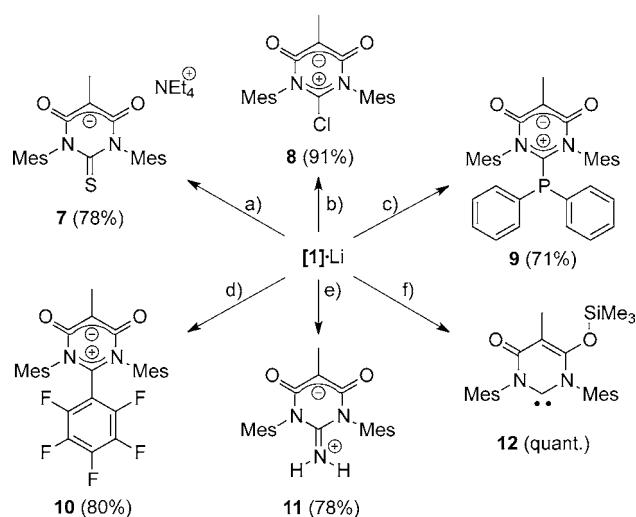
Nevertheless, contrary to one's first thought, the anionic charge onto the backbone appears not so deleterious in terms of electrophilicity for the carbene $[\mathbf{1}]\cdot\text{Li}$, since the vacant $2p_{\text{C1}}^{\pi^*}$ orbital is not ruled out by its proximity, with an energy level ($\epsilon_{\text{KS}}(2p_{\text{C1}}^{\pi^*}) = 0.03$ eV) being quite similar to the LUMO energy level of the electrophilic carbene **4** (ϵ_{KS}

($2p^{\pi*}_{C}$) = ~ 0.02 eV). However, one should keep in mind that this is just a first indication since it has been postulated that the electrophilicity of singlet carbenes is more reliably correlated to their singlet–triplet gap ΔE_{S-T} .^[30] The carbenes can thus be classified into three categories. The largest gaps are found for the imidazol(in)-2-ylidenes **2** and **3** (ΔE_{S-T} = 79.5 and 72.6 kcal mol⁻¹, respectively), which do not display any electrophilic character. On the other side, the “anti-Bredt” carbene **4** and diamidocarbene **5** possess a smaller singlet–triplet gap (40–45 kcal mol⁻¹), which is responsible for their increased electrophilicity. In between, the electrophilicity of the carbene **[1]·Li** (ΔE_{S-T} = 60.6 kcal mol⁻¹) appears somewhat reduced relative to that of the neutral diamidocarbene **5** but remains at an appreciable level susceptible to allow the observation of a potentially interesting reactivity.

From these theoretical calculations, we learn that the formal replacement of a neutral malonate backbone (C-methylated in **5** or O-methylated in **6**) by an anionic malonate restores a significant nucleophilicity onto the carbene center, without being totally deleterious to its electrophilicity. However, one should keep in mind that the true nature of the reactive form of the carbene in solution, conditioned by the extent of its aggregation state with the lithium cation, is not known. Thus, with the aim to model a possible dissociation of the lithium cation in solution, we also performed a calculation in which the Li atom is kept away from one of the exocyclic oxygen atoms of the malonate backbone (Li...O distance frozen to 4 Å).^[31] In that case, we were led to observe that the HOMO and HOMO-1, respectively, correspond to the antibonding and bonding combination of the n^{σ}_{C1} and $2p^{\pi*}_{C3}$ orbitals (see the Supporting Information, Figure S4) and are located at -4.87 and -4.80 eV. The $2p^{\pi*}_{C1}$ orbital appears at 0.36 eV. Thus, the anticipated looseness of the Li...O interaction in solution, which may be regarded as a dynamic phenomenon, has a strong influence on the energy levels of the key orbitals involved in reactivity control, causing their destabilization when the Li cation dissociates from the malonate backbone. This may help to rationalize some peculiar reactivity patterns, described in the following pages, in which the anionic carbene seems to adapt its reactivity to the needs of the incoming reacting partner.

Reactivity of [1]·Li toward organic electrophiles: As the chemistry of free anionic NHCs was unknown, our initial efforts were directed toward exploring the reactivity of the carbene **[1]·Li** against a variety of classical electrophilic reagents known to react with cyclic diaminocarbenes (Scheme 4).

In particular, the carbenic nature of **[1]·Li** was revealed by its ability to undergo oxidation by elemental sulfur to give the corresponding anionic thiourea **7**, isolated as its NEt_4^+ salt after metathesis of the Li^+ salt. Compound **7** was fully characterized by using spectroscopic and analytical techniques, and its molecular structure was determined by X-ray diffraction (Figure S1, the Supporting Information). The C–S bond length of 1.672(3) Å in **7** is slightly longer



Scheme 4. Reactivity of the anionic carbene **[1]·Li** towards a variety of electrophilic organic reagents. Conditions: a) 1) S_8 , RT, 0 °C, 1 h; 2) NEt_4Cl , CH_2Cl_2/H_2O ; b) C_2Cl_6 , 0 °C, 40 min; c) Ph_2PCl , RT, 2 h; d) C_6F_6 , RT, 20 h; e) 1) BnN_3 , RT, 1 h; 2) HCl , RT, 30 min; e) Me_3SiCl , C_6D_6 , RT. Yields of the isolated products are indicated.

than the C=S bond generally found in most thioureas derived from NHCs (1.64–1.66 Å),^[32,33] but remains significantly shorter than a typical single C(sp²)–S bond (1.75–1.77 Å).^[34] This structural feature and the internal parameters of the heterocycle are in agreement with a representation of the structure of **7** as a thiourea connected to an anionic malonate group (depicted in Scheme 4) rather than as a 2-thiolate pyrimidinium betaine. Besides, the carbene **[1]·Li** also reacts rapidly at room temperature with hexachloroethane, a smooth oxidant, or with chlorodiphenylphosphine, to yield the 2-chloro- and 2-diphenylphosphino-pyrimidinium betaines **8** and **9**, respectively.^[35] A further characteristic reactivity pattern of nucleophilic carbenes is their ability to undergo aromatic nucleophilic substitution (S_NAr). The reaction of an imidazol-2-ylidene with hexafluorobenzene was originally reported in 2009, but it was found to be reversible and the isolation of the resulting imidazolium salt required the addition of BF_3 to trap the released fluoride F^- as the BF_4^- anion.^[36] More recently, Tamm and co-workers observed the same S_NAr reaction between $B(C_6F_6)_3$ and a highly hindered 6-membered ring NHC.^[37] In that case, the leaving fluoride was trapped in situ by the borane center. A highly nucleophilic 4,5-bis(dimethylamino)imidazol-2-ylidene was only recently reported to undergo the S_NAr reaction without additional BF_3 , albeit in low yield (29%).^[38] We were thus delighted to see that the carbene **[1]·Li** readily and cleanly reacts with three equivalents of C_6F_6 at room temperature. The reaction is irreversible and produces compound **10** in good yield (80%) with concomitant release of LiF .

We next turned our attention to organic azides as potential coupling partners, since they are known to rapidly react with NHCs to give stable 1,3-triazenes.^[39] By analogy with the Staudinger reaction between phosphines and azides, the

mechanism is supposed to proceed through nucleophilic attack of the NHC on the terminal nitrogen of the azide. Further loss of molecular nitrogen from the triazene intermediate generally occurs under heating or acidic conditions to afford cyclic guanidines or guanidinium salts.^[40,41] This reaction thus appears as a valuable strategy for the introduction of a nitrogen atom onto a carbenic center (formally as a nitrene moiety), but, to the best of our knowledge, it has been applied mainly to 5-membered (benz)imidazol(in)-2-ylidenes, and to the notable case of the diamidocarbene **A**.^[42] In our experiment, the reaction of **[1]·Li** with benzyl azide was found to be complete within less than one hour, giving an anionic triazene intermediate that was decomposed in situ by the addition of a small excess of hydrogen chloride, to give compound **11**, which is globally neutral and was easily isolated in 78% yield after purification by flash chromatography. The presence of a signal at $\delta = 4.82$ ppm integrating for two protons in the ¹H NMR spectrum is in agreement with the presence of two hydrogen atoms on the exocyclic nitrogen. The ¹³C NMR signal of the guanidinium carbon atom appears at $\delta = 149.1$ ppm, a value being only slightly lowfield-shifted relative to those previously reported for comparable 2-aminoimidazolium salts ($\delta(^{13}\text{C}) = 143\text{--}147$ ppm).^[41a] The molecular structure of **11** was confirmed by an X-ray crystal structure determination (Figure 2). More

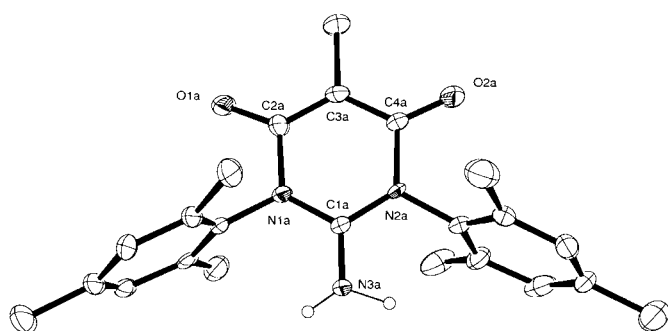


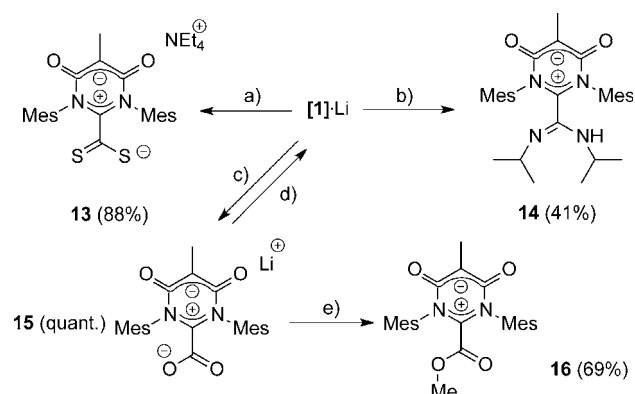
Figure 2. Molecular structure of the cyclic zwitterionic guanidinium **11** (molecule A,^[43] ellipsoids drawn at 30% probability level). All hydrogen atoms except those on N3a have been omitted for clarity. Selected bond lengths (Å): C1a–N1a 1.356(6), C1a–N2a 1.338(6), C1a–N3a 1.308(6), N1a–C2a 1.479(6), N2a–C4a 1.451(6).

specifically, the exocyclic C1a–N3a bond is significantly shorter than the intracyclic C1a–N1a and C1a–N2a bonds (1.308(6) Å compared with 1.356(6) Å and 1.338(6) Å, respectively) and tends to be in the range expected for a C(sp²)–N(sp²) double bond (1.28 Å). Here again, the malonate part and the guanidinium part are electronically disconnected (N1a–C2a 1.479(6) Å and N2a–C4a 1.451(6) Å). Thus, taken together, these metric values within this solid-state structure suggest that **11** is better represented by the mesomeric form depicted in Scheme 4 than by a 2-amino-pyrimidinium betaine.

Finally, we found that the malonate backbone of the free anionic carbene **[1]·Li** can be derivatized upon reaction with

chlorotrimethylsilane to give the neutral trimethylsilyl adduct **12**. Its formulation as a carbene was confirmed by the appearance of a singlet at $\delta = 252.2$ ppm in the ¹³C NMR spectrum, a value deshielded relative to the starting carbene signal observed at $\delta = 243.7$ ppm in **[1]·Li**.^[22] Characteristically, such a value is approaching the chemical shift measured for the related O-methyl-substituted amino-acrylamidocarbene ($\delta = 257.2$ ppm) reported by Hudnall and co-workers.^[29] Moreover, the splitting of the ¹H and ¹³C NMR signals is in agreement with a loss of symmetry in the heterocyclic ring, revealing that the silyl group is not shuttled between the two oxygen atoms, at least on the NMR time-scale.

Reactivity of [1]·Li toward heteroallenes: A further way to appraise the nucleophilicity of carbenes is to gauge their ability to couple with heteroallenes.^[44] Our studies focused on heteroallenes having a central carbon atom of the type X=C=X (X=O, S, NR), which are known to give stable betaine adducts with neutral NHCs. In a first experiment, the carbene **[1]·Li** was found to react readily with carbon disulfide to give the stable dithiocarboxylate adduct **13** after cation exchange (Scheme 5). The latter exhibits usual spec-



Scheme 5. Reaction of the anionic carbene **[1]·Li** with heteroallenes. Conditions: a) 1) CS₂, 0 °C, 30 min; 2) NEt₄Cl, CH₂Cl₂/H₂O; b) 1) *N,N'*-diisopropylcarbodiimide, RT, 2.5 h; 2) NH₄Cl, EtOAc/H₂O; c) CO₂ (1 atm), RT, 5 min; d) N₂ flow or vacuum, RT; e) Me₂SO₄, RT, 24 h.

troscopic and crystallographic features for such an NHC·CS₂ adduct. The ¹³C NMR chemical shift of the –CS₂ carbon atom at $\delta = 227.6$ ppm falls into the expected range and the dithiocarboxylate moiety is almost orthogonal to the carbenic heterocycle (see Figure S2 in the Supporting Information), confirming that there is no electronic interaction between them. The carbene **[1]·Li** was also found to be sufficiently nucleophilic to attack *N,N'*-diisopropylcarbodiimide (DIC) at room temperature.^[45] Whereas the conversion was as high as 90% after 2.5 h as judged by ¹H NMR spectroscopy, the isolation of **14** as a pure material required a selective formation and precipitation of **[14]·HCl**, followed by its redeprotonation, thereby lowering the final yield to 41%.

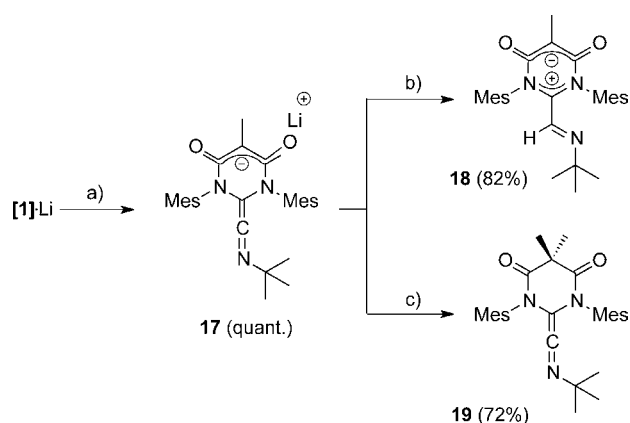
A number of NHCs have recently gained significance as organocatalysts for the conversion of carbon dioxide, and

the NHC·CO₂ adduct was shown and/or believed to play a key role in these transformations.^[46] This led us to study the interaction between the carbene [1]·Li and CO₂. Whereas NHC·CO₂ adducts are usually stable at room temperature, we found that the anionic adduct **15** is only stable under an atmosphere of CO₂, and easily restores the free anionic carbene under vacuum or by flushing the solution with nitrogen. Nevertheless, when an NMR tube containing a solution of [1]·Li in [D₈]THF was charged with CO₂ (1 atm), the adduct **15** was quantitatively formed in less than 5 min. The ¹³C NMR signal of the CO₂-carbon atom in **15** was identified by using labeled ¹³CO₂ and was observed at $\delta = 157.2$ ppm ($\delta = 124.3$ ppm for CO₂ gas). The carboxylate moiety in the anionic adduct **15** was conveniently methylated at room temperature by using dimethyl sulfate to give the air- and moisture-stable ester **16** in 69% yield. Here again, the introduction of the anionic charge into the carbenic heterocycle renders this compound globally neutral and greatly facilitates its isolation.^[47]

Reactivity of [1]·Li toward CO and isocyanides, and examination of the counterion effects: Having demonstrated that [1]·Li may react as a nucleophile, we next investigated its ability to act as an electrophilic reagent. In a first test, the carbene [1]·Li did not react with CO to form the corresponding ketene, even under more forcing conditions ($P = 20$ bar, $T = 80^\circ\text{C}$). Considering the difference between the calculated singlet–triplet gaps ΔE_{S-T} for [1]·Li ($\Delta E_{S-T} = 60.6$ kcal mol⁻¹) and for the neutral diamidocarbene **5** ($\Delta E_{S-T} = 43.2$ kcal mol⁻¹), this negative experimental result is consistent with the prediction of independent theoretical calculations performed by Frenking and co-workers, concluding on the dominant role of the ΔE_{S-T} gap for the bond dissociation energy (BDE) of a ketene and hence for the issue of the coupling between a carbene and CO.^[30a]

To our delight, we were successful with isocyanides as alternate nucleophilic substrates being isoelectronic with CO. Indeed, addition of *tert*-butylisocyanide to a solution of [1]·Li was accompanied by the appearance of a yellow color, and the anionic ketenimine **17** was quantitatively formed after 15 h at room temperature (Scheme 6). The IR spectrum of the crude solution of **17** revealed a sharp band at 2134 cm⁻¹ (THF solution), corresponding to a C=C=N stretching-band typical of a ketenimine moiety,^[17c,48] and confirmed the nature of **17**. The ¹³C NMR spectrum exhibits a resonance at $\delta = 220.9$ ppm for the CCN carbon atom, being downfield-shifted relative to the resonance domain reported for the central carbon atom of a ketenimine derived from an NHC ($180 < \delta(\text{CCN}) < 216$ ppm).^[16,17c,19,20b]

Considering the anionic nature of the ketenimine **17**, we envisioned its subsequent functionalization by an electrophilic reagent. As a first test, its protonation by HCl or weaker acids was found to occur extremely rapidly and cleanly. To our surprise, the central carbon atom of the ketenimine moiety appeared as the preferred protonation site, and the stable pyrimidinium betaine **18**, functionalized by an imine moiety on the carbenic carbon, was isolated as the



Scheme 6. Reaction of [1]·Li with *tert*-butylisocyanide and further derivatizations. Conditions: a) *t*BuNC, THF, RT, 15 h; b) HCl in Et₂O, 0 °C, 5 min; c) MeI, 70 °C, 5 h.

sole product in high yield (82%). Such a formulation as an aldimine was inferred from ¹H and ¹³C NMR spectra, showing, in particular, a singlet at $\delta = 7.04$ ppm in the ¹H NMR spectrum ascribed to the imine-type proton, and a signal at $\delta = 141.4$ ppm in the ¹³C NMR spectrum corresponding to the imine carbon atom. The molecular structure of **18** was then definitively established through an X-ray diffraction experiment (Figure 3). The imine moiety in **18** is characterized

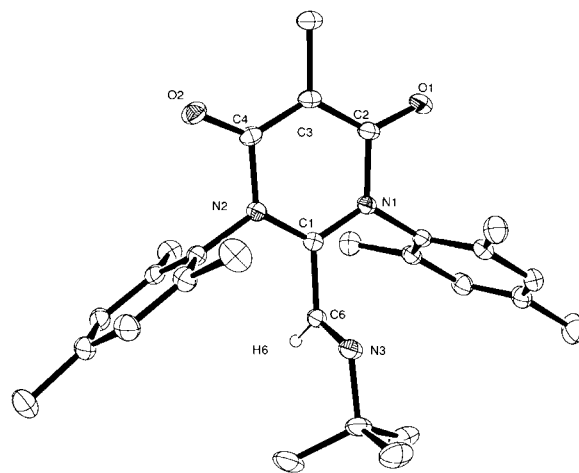


Figure 3. Molecular structure of **18** (ellipsoids drawn at 30% probability level). All hydrogen atoms except the one on C6 have been omitted for clarity. Selected bond lengths (Å) and angles (°): C1–C6 1.4953(16), C6–N3 1.2427(17), C1–N1 1.3259(15), C1–N2 1.3246(16), N1–C2 1.4571(15), N2–C4 1.4574(15), N1–C1–C6–N3 76.98.

in the solid state by a double C6–N3 bond of 1.2427(17) Å and by a single C1–C6 bond of 1.4953(16) Å. The almost orthogonal orientation of the imine relative to the heterocycle (torsion angle N1–C1–C6–N3: 76.98°) reveals the absence of electronic communication between the two units in the solid state. Furthermore, metric values within the heterocycle reveal the absence of electronic communication between the

π -type malonate and formamidinium units, which is a recurrent characteristic of the pyrimidinium betaine core.

In contrast to the above protonation, the methylation of **17**, carried out with methyl iodide, followed a different reaction pathway. The central carbon atom of the malonate backbone indeed appeared as the privileged nucleophilic reactive center favoring the generation of the ketenimine **19** in good yield (72%; Figure 4). Its spectroscopic and crystal-

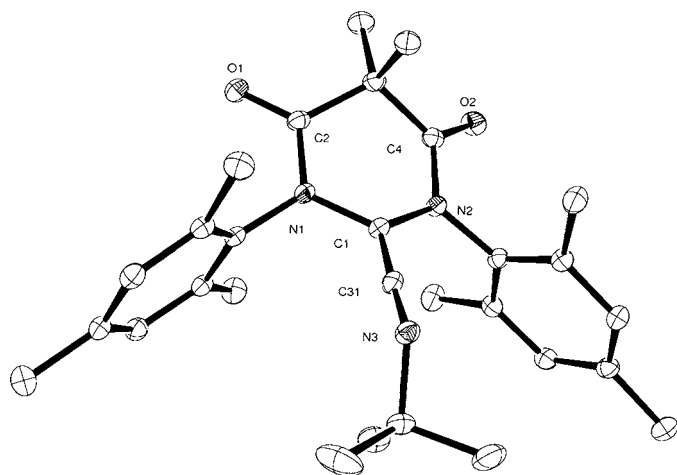


Figure 4. Molecular structure of **19** (ellipsoids drawn at 30% probability level). All hydrogen atoms have been omitted for clarity. Selected bond lengths [Å] and angles [°]: C1–C31 1.3126(17), C31–N3 1.2126(16), C1–N1 1.4212(15), C1–N2 1.4194(15), N1–C2 1.3608(16), N2–C4 1.4212(15), C1–C31–N3 176.87(14).

lographic identification revealed that the same compound was previously synthesized by Bielawski and co-workers amongst a series of ketenimines obtained upon reaction of the diamidocarbene **5** with a range of isocyanides.^[17c] Notably, the C=C=N stretching band of the ketenimine was observed as a sharp band at 2035 cm⁻¹ in the IR spectrum (ATR mode) and the two diagnostic ¹³C NMR signals for CCN and CCN carbon atoms were found at δ = 190.2 and 107.0 ppm, respectively. In the solid state, the ketenimine moiety is characterized by the presence of a C1–C31 double bond (1.3126(17) Å) and a C31–N3 double bond (1.2126(16) Å) and is almost linear (C1–C31–N3: 176.87(14)°).

To gain insight into the coupling of [1]·Li with *tert*-butylisocyanide and into the nature of the initial adduct **17**, DFT calculations were performed at the B3LYP/6-31+G** level of theory. For comparative purposes, carbenes **2–5** were included in this study (Table 2). The results corroborate the conclusions of a previous DFT study reported by Bielawski and co-workers.^[17c] As all coupling reactions were calculated to be kinetically favored at room temperature ($\Delta G^\ddagger < 20$ kcal mol⁻¹), their issue appears to be rather under thermodynamic control and the five carbenes can be divided in three categories (Table 2 and see the Supporting Information,

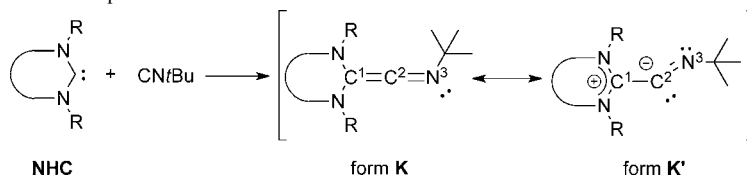
Figure S6 and Table S1). Experimentally, IMes **2** was found to be unreactive toward an assortment of isocyanides. This is reflected by a slightly exergonic reaction with a free reaction enthalpy (ΔG) computed around -1.7 kcal mol⁻¹. The free enthalpies of the coupling reactions involving SIMes **3** ($\Delta G = -8.0$ kcal mol⁻¹) and the anionic [1]·Li ($\Delta G = -9.8$ kcal mol⁻¹), respectively, were found at an intermediate level, confirming our experimental observation that **17** is cleanly and quantitatively formed, as well as Bielawski's observation that SIMes reacts with isocyanides, albeit leading to unidentifiable products. Of utmost importance, the results of DFT calculations are in agreement with a formulation of the anionic ketenimine **17** being closer to the mesomeric form **K'** than to the real ketenimine form **K** (Table 2). Notably, compound **17** displays a C1–C2–N3 angle of 143.0° comparable with those calculated for **2**=CN*t*Bu and **3**=CN*t*Bu (130.5 and 145.5°, respectively), being much more acute than the C1–C2–N3 angles found in ketenimines derived from **4** (172.4°) and **5** (166.3°). This is corroborated by the natural population analysis (NPA) of the carbon atoms C1 and C2 using the natural bond orbital (NBO) framework. Indeed, the natural positive charge on C2 decreases when passing from **4**=CN*t*Bu and **5**=CN*t*Bu to **17**, whereas the natural positive charge on the carbon atom C1 increases in return. The presence of a formal partial negative charge on the carbon C2, uncovered by the computational analysis, could explain the reactivity of **17** toward acids giving the imine **18**.

In addition, the influence of the counteraction on the reactivity of the anionic carbene [1]⁻ was studied in this coupling reaction, since its issue might be sensitive to electronic variations within the carbene. For this purpose, the potassium salt [1]·K of the anionic carbene [1]⁻ was selected as it is stable at room temperature and cleanly reacts with several transition-metal centers.^[22,23a] The coupling reaction between [1]·K and *t*BuNC was found to be much less efficient than the one previously observed with [1]·Li leading to a complex crude mixture from which the imine product **18** was isolated

Table 2. Computed parameters for the coupling reaction between NHCs ([1]·Li, **2–5**) and *tert*-butylisocyanide and relevant calculated characteristics for the corresponding ketenimine products.^[a]

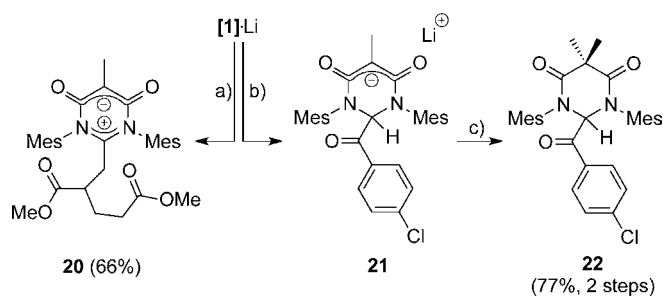
NHC	Energy profile		Geometrical parameters ^[b]			NBO charges ^[c]		
	ΔG^\ddagger ^[a]	ΔG ^[a]	C1–C2	C2–N3	C1–C2–N3	C1	C2	N3
[1]·Li	15.9	-9.8	1.369	1.256	143.05	0.317	0.121	-0.453
2	17.2	-1.7	1.403	1.271	130.52	0.345	0.012	-0.482
3	15.3	-8.0	1.358	1.255	145.52	0.305	0.137	-0.446
4	13.3	-20.9	1.330	1.234	172.43	0.181	0.314	-0.432
5	11.0	-20.5	1.334	1.230	166.26	0.207	0.312	-0.396

[a] Energies are reported in kcal mol⁻¹. [b] Bond lengths are calculated in Å and angles are in degrees. [c] Natural population analysis.



in only 18% yield after chromatography. Such a lack of reactivity and selectivity toward the isocyanide can be rationalized in terms of energy levels of the n_{C1}^{σ} and $2p^{\pi*}_{\text{C1}}$ carbene orbitals of $[\mathbf{1}]\cdot\text{K}$ (see the Supporting Information, Figure S4). Changing the interacting cation from Li^+ to K^+ results in a destabilization of these orbitals ($[\mathbf{1}]\cdot\text{K}$: $\epsilon_{\text{KS}}(n_{\text{C1}}^{\sigma}) = -5.00$ eV, $\epsilon_{\text{KS}}(2p^{\pi*}_{\text{C1}}) = 0.35$ eV; $[\mathbf{1}]\cdot\text{Li}$: $\epsilon_{\text{KS}}(n_{\text{C1}}^{\sigma}) = -5.40$ eV, $\epsilon_{\text{KS}}(2p^{\pi*}_{\text{C1}}) = 0.03$ eV), rendering the carbene $[\mathbf{1}]\cdot\text{K}$ much less electrophilic (but a better nucleophile) than $[\mathbf{1}]\cdot\text{Li}$. To corroborate this hypothesis, we also tried to quench the interaction between the carbene $[\mathbf{1}]^-$ and the cation, by scavenging the Li^+ with a large excess of the 12-C-4 crown ether, specific for this cation. To ensure a complete complexation, 15 equivalents of 12-C-4 were used and the reaction mixture was stirred overnight before addition of *t*BuNC. Under these conditions, the coupling product **17** was not formed, even after the 15 h of reaction. A blank experiment (in the absence of the isocyanide) showed that the carbene $[\mathbf{1}]\cdot\text{Li}(12\text{-C-4})_2$ is not fully stable along the experiment and only half of the pyrimidinium betaine $[\mathbf{1}]\cdot\text{H}$ was recovered at the end after reprotonation of the reaction mixture. Nevertheless, taken all together, these results confirm that the reactivity and especially the electrophilicity of the anionic carbene $[\mathbf{1}]^-$ are highly dependent on the extent of the remote interaction between its malonate backbone and the counteranion. This aspect may be regarded as the decisive key feature, which accounts for the successful reactivity of free carbene $[\mathbf{1}]\cdot\text{Li}$.

Reactivity of $[\mathbf{1}]\cdot\text{Li}$ toward methyl acrylate and benzaldehydes: Keeping in mind that the diamidocarbene **A** reacts with methyl acrylate to afford a cyclopropane adduct,^[17e] we were prompted to examine the potential reactivity profile of our anionic carbene toward electron-poor olefins (Scheme 7). When 1.2 equivalents of methyl acrylate were



Scheme 7. Reaction of $[\mathbf{1}]\cdot\text{Li}$ with methyl acrylate and 4-chlorobenzaldehyde. Conditions: a) 1) $\text{CH}_2=\text{CHCOOMe}$ (2.5 equiv), -60°C to RT, 3 h; 2) Na_2CO_3 sat., H_2O ; b) 4-chlorobenzaldehyde (2.0 equiv), THF, 30°C , 20 h; c) MeI (1.2 equiv), 70°C , 2.5 h.

added at -60°C , no cyclopropane adduct could be detected but compound **20** containing two molecules of methyl acrylate was observed as the sole main product along with $[\mathbf{1}]\cdot\text{H}$ (arising from unreacted $[\mathbf{1}]\cdot\text{Li}$) after work-up, and was isolated in 31% yield. The yield was then increased up to 66% upon adjustment of the correct stoichiometry for the reac-

tion. The connectivity between the two α,β -unsaturated esters was firmly established by a series of 2D NMR experiments (COSY, HMQC, and HMBC) and was shown to imply the formation of a C–C bond between the α position of the first unit and the β position of the second one. This is consistent with a conjugate addition of $[\mathbf{1}]\cdot\text{Li}$ to methyl acrylate forming an ester enolate intermediate. However, the latter does not undergo the expected proton transfer from the β position to the α position, which is at the origin of the “umpolung” of the Michael acceptor previously observed with triazolylidenes and imidazol-2-ylidenes,^[49] but reacts directly with a second equivalent of methyl acrylate.

NHCs are known to be versatile organocatalysts for several “umpolung”-type reactions, such as the historic benzoin condensation or the Stetter reaction.^[9] The basis of all these catalytic reactions resides on the Breslow intermediate (an “acyl-anion” equivalent) generated by the attack of the nucleophilic carbene onto the aldehyde and the subsequent [1,2]-migration of the aldehydic proton.^[50,51] However, the reaction between aldehydes and the more electrophilic diamidocarbene **A** follows a totally different reaction pathway leading to the formation of epoxides by a formal [2+1] cycloaddition between the C=O bond and the carbene center.^[17e,g] We thus decided to study the reaction of our anionic carbene $[\mathbf{1}]\cdot\text{Li}$ with four benzaldehydes, each bearing an electronically different R substituent in the *para* position ($\text{R} = -\text{H}$, $-\text{Cl}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{OMe}$). The reactions were carried out at 30°C with 2 equivalents of the aldehydes. In all cases, no trace of the benzoin product could be detected, which led to the conclusion that $[\mathbf{1}]\cdot\text{Li}$ is not a suitable catalyst for this coupling reaction. By thorough examination of the crude mixtures, we observed that the aldehyde remains untouched in three cases ($\text{R} = \text{NO}_2$, H , OMe), but that $[\mathbf{1}]\cdot\text{Li}$ reacts with 4-chlorobenzaldehyde to yield the new product **21**, deriving formally from the insertion of the carbene into the aldehydic C–H bond (Scheme 7). Such a formulation was, in particular, inferred from the appearance of a singlet at $\delta = 5.86$ ppm in the ^1H NMR spectrum, corresponding to the former aldehydic hydrogen, now connected to the former carbenic carbon atom, the latter now being sp^3 hybridized and resonating at $\delta = 74.7$ ppm in the ^{13}C NMR spectrum. Further methylation of the adduct **21** was found to take place at the central carbon atom of the malonate unit, producing the corresponding neutral compound **22**,^[52] in good overall yield (77%). Notably, compound **22** is fully stable against air and moisture, unlike the analogous reported “keto-form” of the Breslow intermediate derived from a triazolylidene.^[53] The molecular structure of **22** was then firmly established by an X-ray diffraction experiment (Figure 5). Of utmost importance, the angles around the C1 carbon atom are reflecting its tetrahedral geometry and sp^3 hybridization, as reflected in the sum of the three bond angles around the carbon atom C1, $\Sigma\text{C}_1 = 333.29^\circ$ being within the acceptable range for a tetrahedral carbon atom.

The formation of **21** and **22** can be rationalized in terms of a primary attack of the carbene $[\mathbf{1}]\cdot\text{Li}$ onto the aldehyde providing a first carbene–aldehyde adduct, from which an

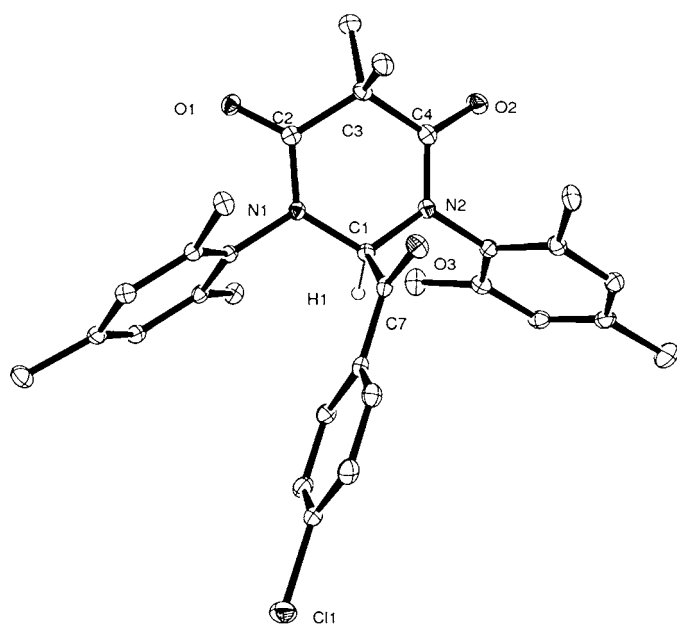
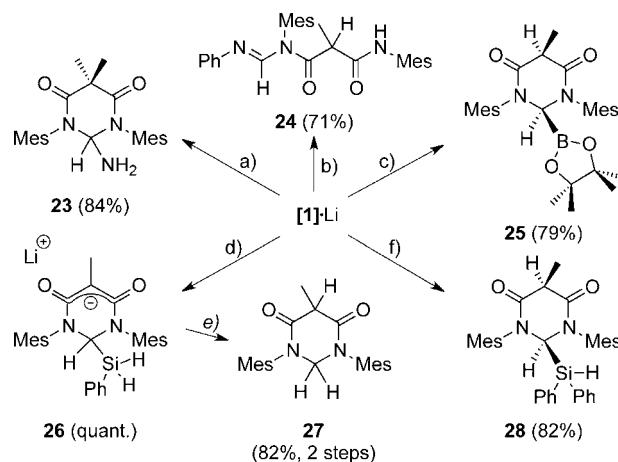


Figure 5. Molecular structure of **22** (ellipsoids drawn at 30% probability level). H atoms except H1 have been omitted for clarity. Selected bond lengths [Å] and angles [°]: C1–C7 1.553(3), C7–O3 1.215(3), C2–N1 1.363(3), C4–N2 1.359(3), N1–C1–N2 112.57(16), N1–C1–C7 108.87(16), N2–C1–C7 111.85(17).

intramolecular hydride-transfer takes place from the aldehydic-carbon atom to the sufficiently electrophilic amidinium-type carbon atom. Such a “H” transfer from an NHC-aldehyde adduct has several literature precedents, and has been exploited in catalysis.^[53,54] Our study thus provides the first example of a structurally characterized trapping product arising from such a type of hydride transfer.

One might conclude from this formal C–H activation that such a reactivity would arise from a subtle balance between the highly nucleophilic character of [1]·Li, facilitating the “umpolung” of the aldehydic proton into a hydride, and its electrophilic character, allowing the instantaneous trapping of the generated H[−]. We were thus naturally inclined to examine the generality of such a reactivity profile in several representative E–H bond activations, and the results are reported in the following section.

Activation of E–H bonds by [1]·Li: Classical NHCs, such as imidazol-2-ylidene,^[55] are reluctant to activate N–H bonds, and only a few NHCs possess the ideal electronic requirement for such an activation.^[13–17,21] So, we were delighted to observe that condensation of NH₃ at −50 °C onto a solid sample of [1]·Li followed by warming to room temperature over 45 min led to the desired insertion product of the carbene into the N–H bond of ammonia (Scheme 8). Subsequent methylation of the malonate backbone gave compound **23** in very good yield (84%). Its identity and purity were firmly established by comparing its spectroscopic and analytic properties with those previously reported by Bielawski and co-workers, who had previously obtained compound **23** by activation of NH₃ with the mesityl-substituted



Scheme 8. Activation of N–H, B–H and Si–H bonds by [1]·Li. Conditions: a) 1) NH₃ (l), −50 °C to RT, 45 min; 2) MeI (1.0 equiv), THF, 70 °C, 1 h; b) 1) PhNH₂ (1.1 equiv), THF, RT, 2 h; 2) NH₄Cl, H₂O; c) 1) HB(pin) (1.1 equiv), THF, RT, 5 min; 2) SiO₂, CH₂Cl₂; d) PhSiH₃ (1.1 equiv), THF, RT, 1 h; e) NH₄Cl, H₂O/EtOAc; f) 1) Ph₂SiH₂ (1.2 equiv), THF, 65 °C, 16 h; 2) SiO₂. Yields of the isolated products are indicated.

diamidocarbene **A**.^[17b] Most characteristic are the signals of the N₃CH proton appearing as a triplet at $\delta = 5.24$ ppm, and of the sp³-hybridized N₃CH carbon atom at $\delta = 79.2$ ppm in the ¹H and ¹³C NMR spectra, respectively.

The carbene [1]·Li also reacts rapidly with aniline at room temperature, to give the open-chain addition product **24** in 71% after work-up. In particular, compound **24** is composed of a methylmalonamide unit, originating from the heterocyclic structure of [1]·Li, connected to a formamidine function, which arises from the reaction between the carbene center and aniline. Diagnostic signals for such an open structure are the singlet at $\delta = 9.05$ ppm ascribed to the N₂CH formamidine proton lying in the typical range for an acylated formamidine,^[24a] and the amide-type NH proton observed at $\delta = 8.43$ ppm in the ¹H NMR spectrum. Mechanistically, the mode of activation of ammonia or aniline by [1]·Li should be reminiscent of the one calculated for the CAACs,^[13] that is, a polarization of one of the N–H bonds induced by the approach of the nucleophilic carbene, and the concerted (or subsequent) back-attack of the pseudo-amide fragment NHR[−] (R = H or Ph) on the carbenic center through interaction with the vacant 2p^{π*} orbital.

E–H bonds in boranes and silanes have the opposite polarity relative to those of amines, with a hydridic-type hydrogen and a Lewis-acid character of the B or Si center. The CAACs have been reported to cleanly insert into these compounds,^[15] and hydrosilanes were shown to induce a ring-expansion of imidazol(in)-2-ylidenes under quite harsh conditions (high temperature and prolonged heating).^[56] Under our standard conditions (THF, RT), the reaction between [1]·Li and 1.1 equivalents of pinacolborane HB(pin) monitored by NMR spectroscopy was found to be extremely rapid, leading to a clean and quantitative carbene insertion into the B–H bond within less than 5 min. We next found

that the malonate unit of the anionic intermediate is diastereoselectively protonated by a simple treatment with silica gel in dichloromethane, leading to the stable compound **25**, isolated in 79% yield after chromatography (Scheme 8). Pertinent NMR signals for compound **25** include the singlet at $\delta=5.70$ ppm ascribed to the N_2CHB proton in 1H NMR, the broad ^{13}C NMR N_2CHB carbon signal at $\delta=60.5$ ppm (the broadening is due to the quadrupolar moment of the boron atom), and the broad ^{11}B NMR signal at $\delta=27.7$ ppm for the trigonal N_2CHB boron. The structure of **25** was ascertained by a single-crystal X-ray diffraction experiment (Figure 6), showing that compound **25** has a *cis* configura-

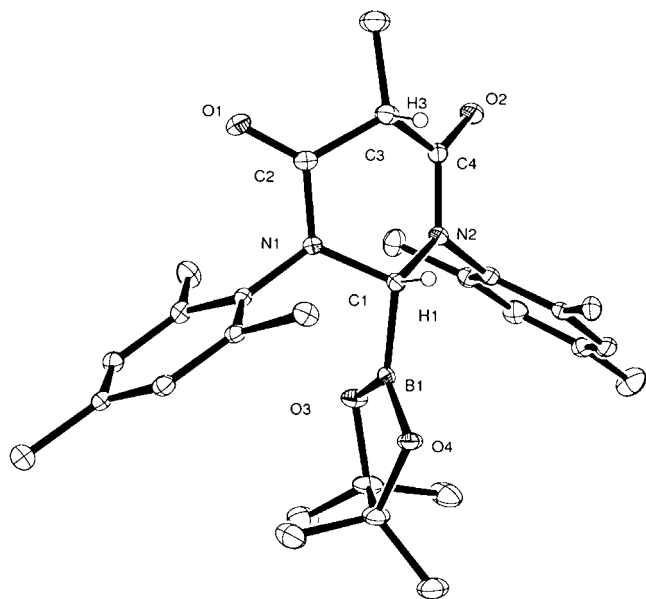


Figure 6. Molecular structure of **25** (ellipsoids drawn at 30% probability level). Solvent molecule and H atoms except H1 and H3 have been omitted for clarity. Selected bond lengths [Å] and angles [°]: C1–B1 1.605(3), C2–N1 1.364(3), C4–N2 1.365(3), N1–C1–N2 108.99(16), N1–C1–B1 109.44(16), N2–C1–B1 111.80(17).

tion, with the dioxaborolanyl group on carbon C1 and the methyl group on C3 being on the same side of the heterocycle. Thus, as the protonation of the malonate unit should occur on the surface of the silica gel, the diastereoselectivity may be explained in terms of steric crowding brought by the (pinacol)boranyl unit, which orients the surface approach toward the less-hindered side of the anionic heterocycle.

The addition of phenylsilane to $[1]^-Li$ also occurred readily at room temperature to afford the “oxidative addition” product **26** in less than 1 hour (Scheme 8). The main spectroscopic characteristics of the insertion are the presence of a ^{29}Si NMR signal at $\delta=-40.4$ ppm, which lies close to the values reported for the NHC- $PhSiH_3$ activation products,^[15,55] as well as a strong highfield shift of the carbene-carbon atom in the ^{13}C NMR spectrum to $\delta=64.5$ ppm accompanied with the appearance of a broad singlet at $\delta=5.64$ ppm assigned to the N_2CHSi proton in the 1H NMR

spectrum, as already observed in compounds **22**, **23**, and **25**. When **26** was submitted to an acidic aqueous work-up, a desilylation reaction with loss of the silyl moiety was observed, leading to compound **27**, which is formally the hydrogenation product of the pyrimidinium betaine $[1]^-H$.^[57] Contrary to $PhSiH_3$, diphenylsilane did not react with $[1]^-Li$ at room temperature, and a reaction time of 16 h at higher temperature (65 °C) was found necessary to reach completion. This reactivity could be rationalized by the highly sterically hindered nature of the carbene $[1]^-Li$. Nevertheless, the reaction is clean and as for **25**, the protonation of the malonate backbone on the surface of silica is fully diastereoselective. The *cis* configuration was here undoubtedly confirmed by the presence of cross-peaks between the two protons on the heterocycle in the 1H NOESY spectrum, which is indicative of their spatial proximity.

Conclusion

To date, backbone “decoration” of N-heterocyclic carbenes by anionic functional groups, such as malonate, imidate, enolate, and so on, was only regarded as a convenient mean to devise strongly nucleophilic ligands providing access to a wide range of zwitterionic transition-metal catalysts. Besides, their aptitude to exhibit a valuable chemical reactivity as free entities remained, for the most part, unexpected, and hence unexplored. From the present case study on the stable malonic derivative *malo*NHC, we have now learned that free anionic carbenes may be also of high interest in their own right, particularly about what is often regarded as a “metal-like” reactivity.

Importantly, *malo*NHC $[1]^-$ is manipulated under the form of its lithium salt $[1]^-Li$, and its electronic nature thus appears to be highly influenced by the interaction of the malonate backbone with the lithium countercation. This original feature, inherent to the case of anionic carbenes, is rationalized by DFT calculations, indicating that such an interaction influences the energy levels of the occupied n_{C1}^- and the empty $2p_{C1}^{*}$ orbitals of the carbene. Thus, the lithiated carbene $[1]^-Li$ exhibits a good nucleophilicity and, more surprisingly, an appreciable degree of electrophilicity. Such a unique ambivalent character may be understood in terms of a dynamic variability of the aggregation state of $[1]^-$ with Li^+ in solution.

With its unique electronic environment, namely, the beneficial presence of a remote anionic charge, the carbene $[1]^-Li$ displays a rich and original reactivity toward a variety of organic molecules, from electrophiles to nucleophiles. These advantageous features also allow the facile activation of polar E–H bonds. Whether this or related free anionic NHC could find application as organocatalyst in challenging organic transformations is currently under investigation in our laboratories and will be reported in due course.

Acknowledgements

We thank the ANR (programme JCJC “ChirAsCat” ANR-11-JS07-010-01) and the CNRS for financial support and the “Ministère de l’Enseignement Supérieur et de la Recherche” for a Ph.D. grant to R.B. The “Mesocentre de Calcul Aquitain” (MCIA) is gratefully acknowledged for the calculations facilities.

- [1] M. B. Smith, J. March, in *March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and structures*, 6th ed., Wiley, Hoboken, New Jersey, **2007**, pp. 283–295.
- [2] A. Igau, H. Grützmacher, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6463.
- [3] A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361.
- [4] For general reviews, see: a) D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbai, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39; b) P. de Frémont, N. Marion, S. P. Nolan, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 862; c) J. Vignolle, X. Cattoën, D. Bourissou, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3333.
- [5] For monographs, see: a) *N-Heterocyclic Carbenes* (Ed.: S. Díez-González), RSC, Cambridge (UK), **2011**; b) C. S. J. Cazin, *N-Heterocyclic Carbenes in Transition Metal Catalysis and Organocatalysis. In Catalysis by Metal Complexes, Vol. 32*, Springer, Berlin (Germany), **2011**; c) *N-Heterocyclic Carbenes in Transition Metal Catalysis* (Ed.: F. Glorius) in *Top. Organomet. Chem. Vol. 21*, Springer, Berlin (Germany), **2007**; d) *N-Heterocyclic Carbenes in Synthesis* (Ed.: S. P. Nolan), Wiley-VCH, Weinheim (Germany), **2007**.
- [6] Recent reviews on NHCs in general: a) D. J. Nelson, S. P. Nolan, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 6723; b) L. Benhamou, E. Chardon, G. Lavigne, S. Bellemin-Lapponnaz, V. César, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2705; c) T. Dröge, F. Glorius, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7094; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6940; d) F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3166; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122.
- [7] For carbenes other than diaminocarbenes, see: a) K. F. Donnelly, A. Petronilho, M. Albrecht, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 1145; b) M. Melaimi, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8992; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8810; c) O. Schuster, L. Yang, H. G. Raubenheimer, M. Albrecht, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3445.
- [8] For selected reviews, see: a) D. Bézier, J.-B. Sortais, C. Darcel, *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 19; b) C. Valente, S. Çalimsiz, K. H. Hoi, D. Mallik, M. Sayah, M. G. Organ, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3370; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3314; c) F. Wang, L.-J. Liu, W. Wang, S. Li, M. Shi, *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 804; d) S. P. Nolan, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *44*, 91; e) G. C. Vougioukalakis, R. H. Grubbs, *Chem. Rev.* **2009**, *110*, 1746; f) S. Díez-González, N. Marion, S. P. Nolan, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3612.
- [9] a) X. Bugaut, F. Glorius, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3511; b) V. Nair, S. Vellalath, B. P. Babu, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 2691; c) D. Enders, O. Niemeier, A. Henseler, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5606; d) N. Marion, S. Díez-González, S. P. Nolan, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3046; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2988; e) D. Enders, T. Balensiefer, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 534.
- [10] Recent reviews and examples: a) Y. Wang, G. H. Robinson, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 337; b) D. Martin, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 389; c) A. G. Tskhovrebov, E. Solari, M. D. Wodrich, R. Scopelliti, K. Severin, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 236; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 232; d) D. P. Curran, A. Solov'ev, M. Makhlof Brahmi, L. Fensterbank, M. Malacria, E. Lacôte, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 10476; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10294; e) Y. Wang, G. H. Robinson, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12326.
- [11] For an experimental evaluation method of the π -accepting properties of NHCs, see: a) Back, M. Henry-Ellinger, C. D. Martin, D. Martin, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3011; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2939.
- [12] V. Lavallo, Y. Canac, C. Präsang, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5851; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5705.
- [13] G. D. Frey, V. Lavallo, B. Donnadiou, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **2007**, *316*, 439.
- [14] V. Lavallo, Y. Canac, B. Donnadiou, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3568; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3488.
- [15] G. D. Frey, J. D. Masuda, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9634; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9444.
- [16] a) D. Martin, N. Lassauque, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6276; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6172; b) D. Martin, C. E. Moore, A. L. Rheingold, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 7152; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7014.
- [17] a) T. W. Hudnall, C. W. Bielawski, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16039; b) T. W. Hudnall, J. P. Moerdyk, C. W. Bielawski, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4288; c) T. W. Hudnall, E. J. Moorhead, D. G. Gusev, C. W. Bielawski, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 2763; d) J. P. Moerdyk, C. W. Bielawski, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6116; e) J. P. Moerdyk, C. W. Bielawski, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 275; f) K. M. Wiggins, J. P. Moerdyk, C. W. Bielawski, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2986; g) D. T. Chase, J. P. Moerdyk, C. W. Bielawski, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 5510.
- [18] V. César, N. Lugan, G. Lavigne, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 361.
- [19] a) T. W. Hudnall, A. G. Tennyson, C. W. Bielawski, *Organometallics* **2010**, *29*, 4569; b) M. Braun, W. Frank, G. J. Reiss, C. Ganter, *Organometallics* **2010**, *29*, 4418; c) M. Braun, W. Frank, C. Ganter, *Organometallics* **2012**, *31*, 1927.
- [20] a) A. Makhlofi, W. Frank, C. Ganter, *Organometallics* **2012**, *31*, 2001; b) G. A. Blake, J. P. Moerdyk, C. W. Bielawski, *Organometallics* **2012**, *31*, 3373; c) A. Makhlofi, M. Wahl, W. Frank, C. Ganter, *Organometallics* **2013**, *32*, 854.
- [21] a) U. Siemeling, C. Farber, C. Bruhn, M. Leibold, D. Selent, W. Bauermann, M. von Hopffgarten, C. Goedecke, G. Frenking, *Chem. Sci.* **2010**, *1*, 697; b) U. Siemeling, C. Farber, C. Bruhn, *Chem. Commun.* **2009**, 98; c) D. M. Khranov, E. L. Rosen, V. M. Lynch, C. W. Bielawski, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2299; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2267.
- [22] V. César, N. Lugan, G. Lavigne, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11286.
- [23] a) V. César, N. Lugan, G. Lavigne, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 11432; b) V. César, C. Barthes, Y. C. Farré, S. V. Cuisiat, B. Y. Vacher, R. Brousses, N. Lugan, G. Lavigne, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 7373; c) V. César, L. C. Misa Castro, T. Dombay, J.-B. Sortais, C. Darcel, S. Labat, K. Miqueu, J.-M. Sotiropoulos, R. Brousses, N. Lugan, G. Lavigne, *Organometallics* **2013**, *32*, 4643.
- [24] For other types of anionic NHCs, see: a) L. Benhamou, V. César, H. Gornitzka, N. Lugan, G. Lavigne, *Chem. Commun.* **2009**, 4720; b) A. T. Biju, K. Hirano, R. Fröhlich, F. Glorius, *Chem. Asian J.* **2009**, *4*, 1786; c) L. Benhamou, N. Vujkovic, V. César, H. Gornitzka, N. Lugan, G. Lavigne, *Organometallics* **2010**, *29*, 2616; d) M. G. Hobbs, C. J. Knapp, P. T. Welsh, J. Borau-Garcia, T. Ziegler, R. Roesler, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 14520; e) N. Vujkovic, V. César, N. Lugan, G. Lavigne, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 13151; f) S. Kronig, E. Theuergarten, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, M. Tamm, *Angew. Chem.* **2012**, *51*, 3240; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3240; g) V. César, J. C. Tourneux, N. Vujkovic, R. Brousses, N. Lugan, G. Lavigne, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 2349; h) A. A. Danopoulos, K. Y. Monakhov, P. Braunstein, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 450; i) E. L. Kolychev, S. Kronig, K. Brandhorst, M. Freytag, P. G. Jones, M. Tamm, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 12448.
- [25] a) K. E. Krahulic, H. M. Tuononen, M. Parvez, R. Roesler, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5858; b) T. D. Forster, K. E. Krahulic, H. M. Tuononen, R. McDonald, M. Parvez, R. Roesler, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6504; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6356.
- [26] For recent articles dealing with this classification in NHC chemistry, see: a) N. Pidlynyi, J. C. Namylo, M. H. H. Drafz, M. Nieger, A. Schmidt, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 1070; b) A. Schmidt, Z. Guan, *Synthesis* **2012**, 3251.
- [27] For a comprehensive review on the classification of mesoionic compounds, see: W. D. Ollis, S. P. Stanforth, C. A. Ramsden, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 2239.

- [28] a) Gaussian 09, Revision C.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**; b) see the Supporting Information for details of the calculations.
- [29] R. M. Mushinski, B. M. Squires, K. A. Sincerbox, T. W. Hudnall, *Organometallics* **2012**, *31*, 4862.
- [30] a) C. Goedecke, M. Leibold, U. Siemeling, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3557; b) R. D. Bach, M.-D. Su, E. Aldabbagh, J. L. Andrés, H. B. Schlegel, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10237.
- [31] This structure presents one imaginary frequency that stretches on the Li...O coordinate.
- [32] CCDC-953196 (**7**), CCDC-953197 (**11**), CCDC-953198 (**13**), CCDC-953199 (**16**), CCDC-953200 (**18**), CCDC-953201 (**19**), CCDC-953202 (**22**), and CCDC-953203 (**25**) contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.
- [33] a) See reference [23b]; b) P. Bazinet, T.-G. Ong, J. S. O'Brien, N. Lavoie, E. Bell, G. P. A. Yap, I. Korobkov, D. S. Richeson, *Organometallics* **2007**, *26*, 2885; c) M. Paas, B. Wibbeling, R. Fröhlich, F. E. Hahn, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 158; d) H. Türkmen, O. Şahin, O. Büyükgüngör, B. Çetinkaya, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 4915.
- [34] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1987**, S1.
- [35] For reviews on NHC-phosphine adducts, see: a) S. Gaillard, J.-L. Renaud, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 7255; b) Y. Canac, C. Maaliki, I. Abdellah, R. Chauvin, *New J. Chem.* **2012**, *36*, 17.
- [36] E. Mallah, N. Kuhn, C. Maichle-Mössmer, M. Steimann, M. Ströbele, K.-P. Zeller, *Z. Naturforsch.* **2009**, *64b*, 1176.
- [37] S. Kronig, E. Theuergarten, D. Holschumacher, T. Bannenberg, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, M. Tamm, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 7344.
- [38] S. M. Huber, F. W. Heinemann, P. Audebert, R. Weiss, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 13078.
- [39] For leading references, see: a) D. M. Khramov, C. W. Bielawski, *Chem. Commun.* **2005**, 4958; b) D. J. Coady, C. W. Bielawski, *Macromolecules* **2006**, *39*, 8895; c) D. M. Khramov, C. W. Bielawski, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 9407; d) M. Tamm, D. Petrovic, S. Randoll, S. Beer, T. Bannenberg, P. G. Jones, J. Grunenberg, *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 523.
- [40] a) M. Tamm, S. Randoll, T. Bannenberg, E. Herdtweck, *Chem. Commun.* **2004**, 876; b) S. Beer, C. G. Hrib, P. G. Jones, K. Brandhorst, J. Grunenberg, M. Tamm, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 9047; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8890.
- [41] a) R. A. Kunetskiy, I. Císařová, D. Šaman, I. M. Lyapkalo, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 9477; b) A. A. Grishina, S. M. Polyakova, R. A. Kunetskiy, I. Císařová, I. M. Lyapkalo, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 96.
- [42] Y.-G. Lee, J. P. Moerdyk, C. W. Bielawski, *J. Phys. Org. Chem.* **2012**, *25*, 1027.
- [43] Compound **11** crystallizes with two independent molecules per unit cell, molecule A and molecule B, displaying similar metrical features.
- [44] L. Delaude, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1681.
- [45] Only one example of the coupling between an NHC and a carbodiimide had been previously reported, see: N. Kuhn, M. Steimann, G. Weyers, G. Henkel, *Z. Naturforsch. Teil B* **1999**, *54*, 434.
- [46] Selected examples: a) O. Jacquet, C. Das Neves Gomes, M. Ephritikhine, T. Cantat, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2934; b) S. N. Riduan, Y. Zhang, J. Y. Ying, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3372; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3322; c) L. Gu, Y. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 914; d) Y. Kayaki, M. Yamamoto, T. Ikariya, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4258; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4194; e) H. Zhou, W.-Z. Zhang, C.-H. Liu, J.-P. Qu, X.-B. Lu, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 8039.
- [47] The molecular structure of **16** determined by an X-ray diffraction experiment is described in the Supporting Information.
- [48] For a review on the chemistry of ketenimines, see: G. R. Krow, *Angew. Chem.* **1971**, *83*, 455; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, *10*, 435.
- [49] a) Y. Zhang, E. Y.-X. Chen, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 2515; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2465; b) A. T. Biju, M. Padmanaban, N. E. Wurz, F. Glorius, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 8562; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8412; c) S.-i. Matsuoka, Y. Ota, A. Washio, A. Katada, K. Ichioka, K. Takagi, M. Suzuki, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 3722; d) C. Fischer, S. W. Smith, D. A. Powell, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1472.
- [50] For characterization and proof of existence of the Breslow intermediate, see: A. Berkessel, S. Elfert, V. R. Yatham, J.-M. Neudörfel, J. H. Teles, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 12537; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12370.
- [51] For the structural characterization of nitrogen analogues of the Breslow intermediate, see: D. A. DiRocco, K. M. Oberg, T. Rovis, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6143.
- [52] Methylation of the malonate backbone was usually preferred to its protonation since the latter leads to a diastereomeric *cis/trans* mixture, which artificially complicates the analysis.
- [53] A. Berkessel, S. Elfert, K. Etzenbach-Effers, J. H. Teles, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7275; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7120.
- [54] a) M. Schedler, D.-S. Wang, F. Glorius, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 2645; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2585; b) C. Ma, Z.-J. Jia, J.-X. Liu, Q.-Q. Zhou, L. Dong, Y.-C. Chen, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 982; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 948; c) A. Chan, K. A. Scheidt, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4558.
- [55] W. A. Herrmann, M. Alison, J. Fischer, G. R. J. Artus, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 772.
- [56] D. Schmidt, J. H. J. Berthel, S. Pietsch, U. Radius, *Angew. Chem.* **2012**, *51*, 8881; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8881.
- [57] The reverse reaction, namely, the dehydrogenation of an amination unit to generate a diaminocarbene, has been previously reported. Please see: a) M. Poyatos, A. Prades, S. Gonell, D. G. Gusev, E. Peris, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 1300; b) A. Prades, M. Poyatos, J. A. Mata, E. Peris, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 7808; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7666.

Received: August 12, 2013
Published online: November 6, 2013