



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)

Si vous êtes en cotutelle internationale, remplissez ce champs en notant : Cotutelle internationale avec "nom de l'établissement", sinon effacer ce texte pour qu'il n'apparaisse pas à l'impression

Présentée et soutenue par :
Mme Manel KECHAOU PERROT

le 26 septembre 2013

Titre :

Nouvelle famille de complexes de ruthénium η^5 -oxocyclohexadiényle
chélates : synthèse, caractérisation et application en catalyse

École doctorale et discipline ou spécialité :

ED SDM : Chimie organométallique de coordination - CO 043

Unité de recherche :

Laboratoire de Chimie de Coordination UPR 8241

Directeur(s) de Thèse :

Dr. Alain IGAU

Jury :

Michel PFEFFER, Directeur de Recherche au CNRS, Strasbourg, Rapporteur
Sylvain NLATE, Maître de Conférences, Université de Bordeaux, Rapporteur
Catherine AMIENS, Professeur à l'Université Paul Sabatier-Toulouse III, Examineur
Christian BRUNEAU, Directeur de Recherche au CNRS, Rennes, Examineur
Antoine BACEIREDO, Directeur de Recherche au CNRS, Toulouse, Examineur
Alain IGAU, Directeur de Recherche au CNRS, Toulouse, Directeur de Thèse
Martine URRUTIGOITY, Professeur à l'INP, Toulouse, Membre invité
Victorio CADIerno, Professeur à l'Université d'Oviedo, Espagne, Membre invité

REMERCIEMENTS

Cette thèse a été réalisée au Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS de Toulouse, dirigé successivement par le docteur **Denis NEIBECKER** et le docteur **Azzedine BOUSSEKSOU**. Je les remercie de m'avoir accueilli au sein du laboratoire.

Au terme de ce travail, je voudrais adresser un remerciement à tous ceux qui, de quelque manière que ce soit, par un conseil, une idée, un coup de main ou, tout simplement leur amitié, m'ont aidé à le réaliser. Je remercie particulièrement **le ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique** pour la bourse d'étude qui m'a été octroyée.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude au docteur **Alain IGAU** qui m'a accompagnée et dirigée avec tout son enthousiasme durant cette thèse.

Je voudrais exprimer ma gratitude aux Professeur **Victorio CADIerno** et son équipe de l'université d'Oviedo en Espagne ainsi que le Professeur **Martine URRUTIGOITY** de l'équipe Catalyse et Chimie Fine du LCC pour leurs collaborations dans les tests catalytiques.

Mes remerciements vont également aux docteurs **Karinne MIQUEU** et **Jean-Marc SOTIROPOULOS** de l'université de Pau et des Pays de l'Adour pour leur collaboration dans le domaine des calculs théoriques.

Je tiens à remercier le docteur **Pierre SUTRA** ainsi que les amis de l'équipe I, **Rémy SYLVAIN**, **CongCong SHANG** pour leur disponibilité et leur bonne humeur.

Mes remerciements vont également aux docteurs **Christian BIJANI** et **Yannick COPPEL** pour les analyses RMN ainsi qu'au docteur **Laure VENDIER** pour les analyses de diffraction des rayons X.

Je remercie également l'ensemble de ma famille et mes amis pour leurs encouragements et leur soutien.

Enfin, je voudrais dédier l'ensemble de ce travail à mes parents **Amel et Samir KECHAOU** et à mon mari **Nicolas PERROT** qui m'ont beaucoup soutenue durant ces trois années de thèse. Je les remercie pour leurs encouragements et leur amour intarissable qui m'a permis d'avancer malgré les difficultés que j'ai pu rencontrer. Ceci est grâce à vous.

À mes parents Amel et Samir

À mon mari Nicolas

ABREVIATIONS

Multiplicité des signaux en RMN :

s : singulet	t : triplet
d : doublet	sept : septuplet
dd : doublet dédoublé	m : massif

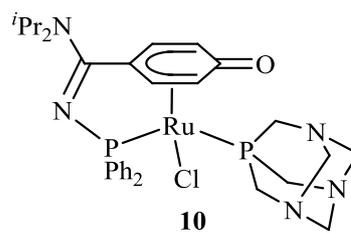
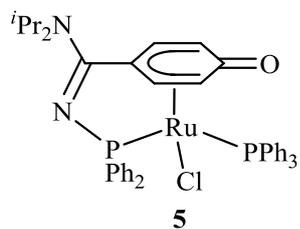
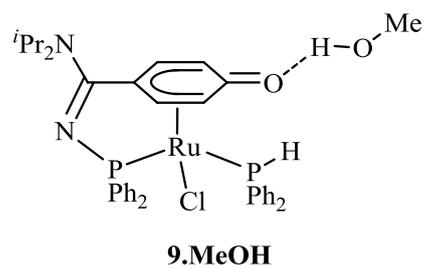
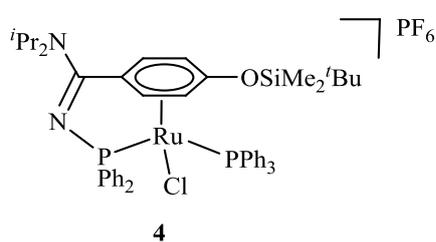
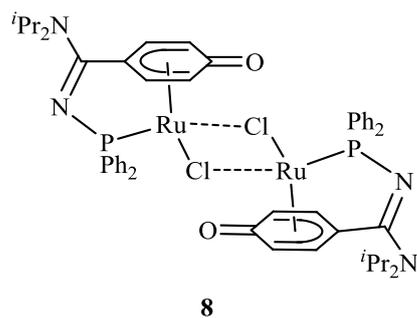
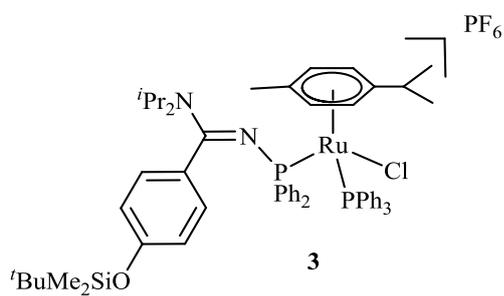
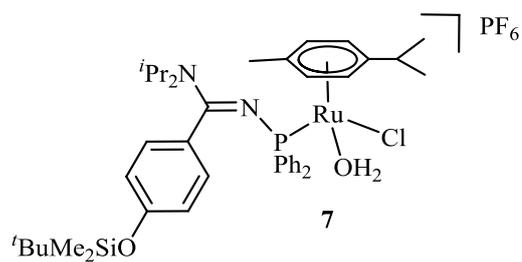
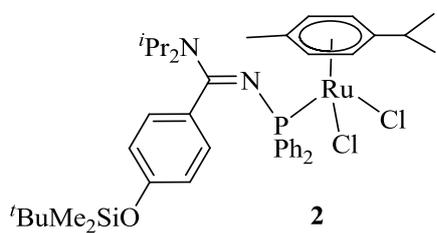
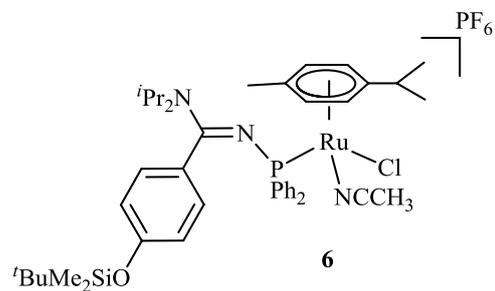
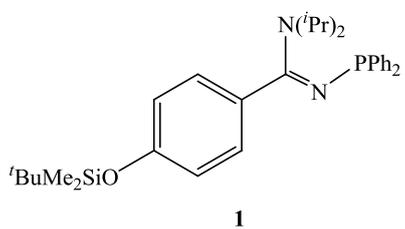
Abréviations diverses :

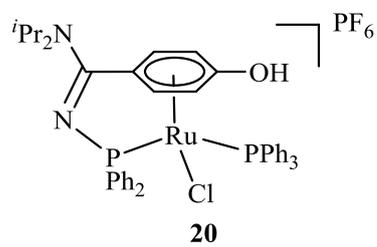
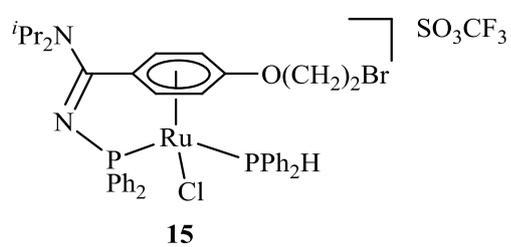
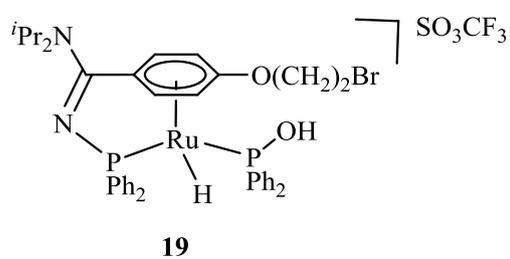
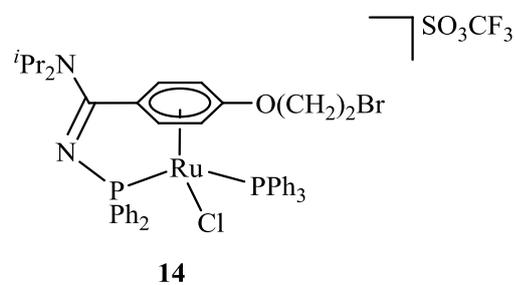
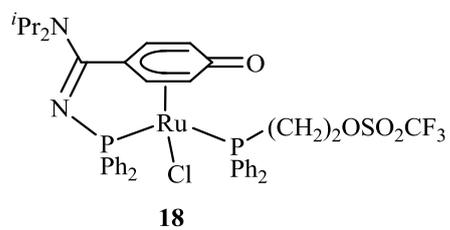
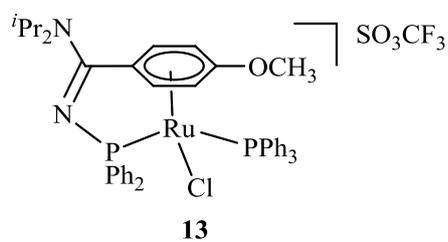
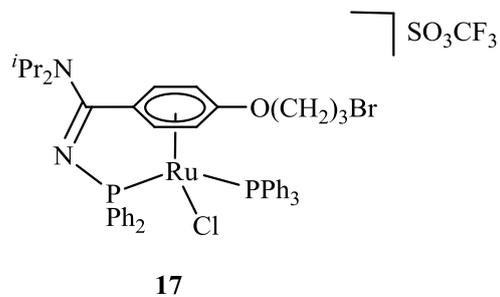
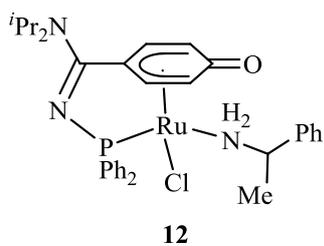
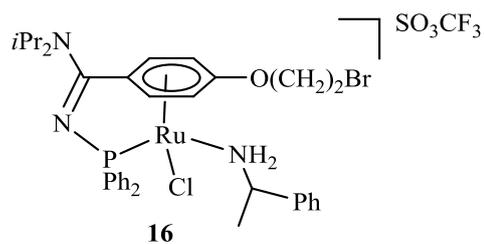
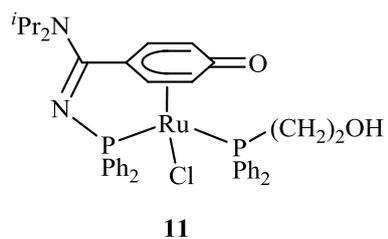
Ar : aryle	LDA : diisopropylamidure de lithium
^t Bu : <i>tert</i> -butyle	Me : méthyle
COSY : Correlation Spectroscopy	<i>m</i> : méta
CPG : chromatographie en phase gazeuse	<i>o</i> : ortho
Cp : cyclopentadiényle	OTf : trifluorométhane sulfonate
DFT : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité	<i>p</i> : para
DMF : diméthylformamide	Ph : phényle
Et : éthyle	ⁱ Pr : isopropyle
Et ₂ O : éther diéthylique	RMN : Résonance Magnétique Nucléaire
EtOAc : acétate d'éthyle	RX : rayons X
HMBC : Heteronuclear Multiple Bond Correlation	T.A. : température ambiante
IR : spectroscopie infrarouge	THF : tétrahydrofurane
ⁱ Pr : isopropyl	TOF : Turn Over Frequency
	TON : Turn Over Number
	[

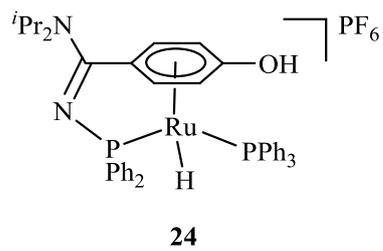
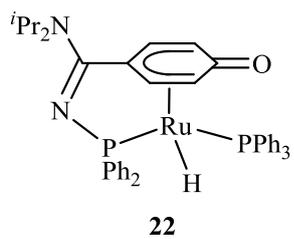
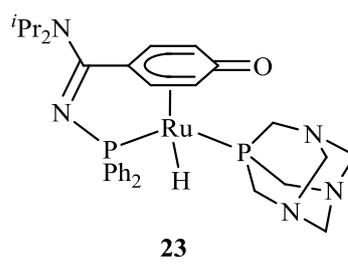
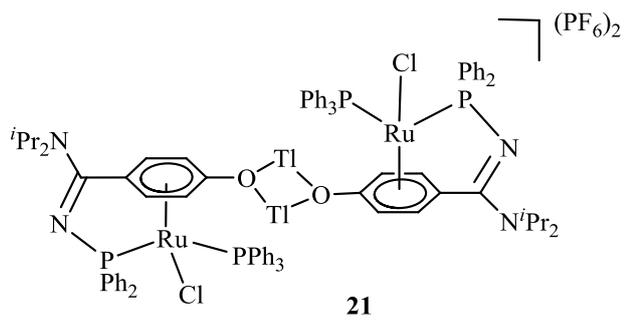
Symboles :

<i>J</i> : constante de couplage (Hz)
δ : déplacement chimique (ppm)
σ : coordinence/nombre de coordination
ν : fréquence (cm ⁻¹)
η : hapticité du ligand
μ : nombre du centre métallique auquel un ligand pontant est lié
κ : denticité du ligand
ρ : densité
ΔG^\ddagger : énergie d'activation

NUMÉROTATION DES COMPOSÉS







LES COMPOSÉS IDENTIFIÉS PAR ANALYSE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X

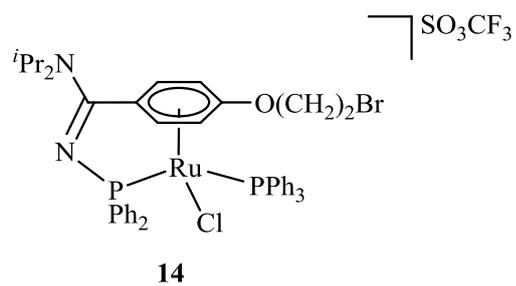
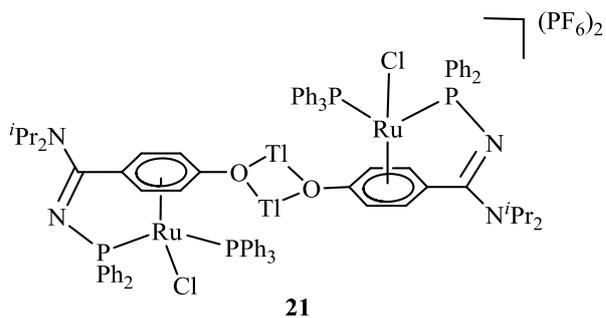
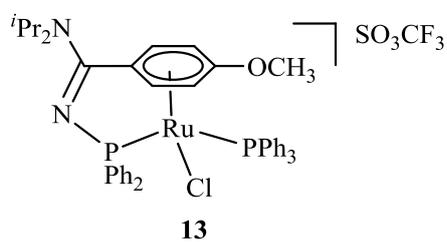
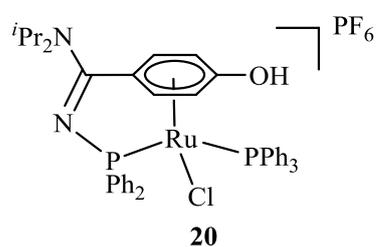
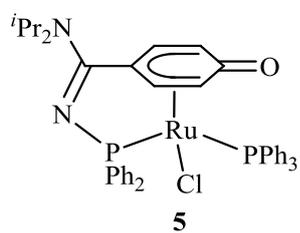
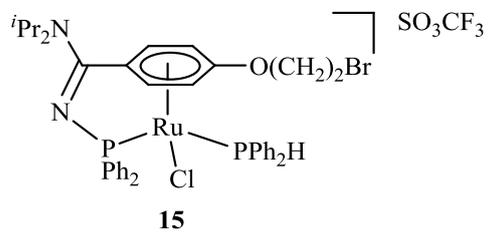
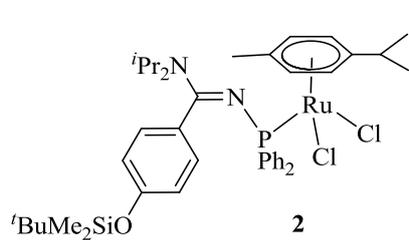


TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
-----------------------	---

CHAPITRE I

ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE DES COMPLEXES DE RUTHÉNIUM η^6 -ARÈNE CHÉLATES ET DES COMPLEXES DE RUTHÉNIUM η^5 - OXOCYCLOHEXADIÈNYLE

I	Introduction	5
II	Les complexes de ruthénium(II) η^6-arène « en tabouret de piano » chélates	6
	II.1. Chélation par réaction d'échange des η^6 -arènes	6
	II.2. Chélation par coordination κ^1 d'un ligand lié à l' η^6 -arène	9
	II.3. Chélation par couplage entre l' η^6 -arène et un autre ligand du complexe	14
III	Les complexes de ruthénium(II) η^5-oxocyclohexadiényle « en tabouret de piano »	17
	III.1. Synthèse des complexes de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle « en tabouret de piano »	17
	III.1.a. Synthèse des complexes de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle « en tabouret de piano » par ajout du phénol	17
	III.1.b. Synthèse des complexes de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle « en tabouret de piano » par ajout d'un sel d'aryloxyde	21
	III.2. Caractérisation des complexes de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle « en tabouret de piano »	25
	III.2.a. Caractérisation spectroscopique des complexes de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle « en tabouret de piano »	26
	III.2.b. Etude cristallographique des complexes de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle « en tabouret de piano »	28
	III.3. Réactivité des complexes de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle « en tabouret de piano »	32
IV	Conclusion	35
V	Références bibliographiques	36

CHAPITRE II
VOIES DE SYNTHÈSE DU PREMIER COMPLEXE DE RUTHÉNIUM(II) η^5 -
OXOCYCLOHEXADIÈNYLE CHÉLATE

I	Introduction	41
II	Voie A de synthèse du complexe de ruthénium(II) η^5-oxocyclohexadiényle-κ^1-<i>P-N</i>-phosphinoamidine chélate 5	42
II.1.	Préparation du ligand <i>N</i> -phosphinoamidine $\text{Ph}_2\text{P-N}=\text{C}(\text{N}^i\text{Pr}_2)(\text{ArOSi})$ 1	43
II.2.	Synthèse et caractérisation du complexe de ruthénium(II) κ^1 - <i>P-N</i> -phosphinoamidine linéaire $\{\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}_2[\kappa^1\text{-P}(\text{Ph}_2)\text{N}=\text{C}(\text{N}^i\text{Pr}_2)(\text{ArOSi})]\}$ 2	45
II.2.a.	Coordination du ligand <i>N</i> -phosphinoamidine sur le complexe dimère de ruthénium(II) $[(p\text{-cymène})\text{RuCl}_2]_2$	44
II.2.b.	Etude cristallographique du complexe de ruthénium(II) κ^1 - <i>P-N</i> -phosphinoamidine linéaire 2	46
II.3.	Synthèse du complexe de ruthénium(II) κ^1 - <i>P-N</i> -phosphinoamidine linéaire $\{\text{Ru}(p\text{-cymène})(\text{Cl})(\text{PPh}_3)[\kappa^1\text{-P}(\text{Ph}_2)\text{N}=\text{C}(\text{N}^i\text{Pr}_2)(\text{ArOSi})]\}$ (PF_6) 3	50
II.4.	Évolution du complexe linéaire 3 dans le dichlorométhane : Synthèse du complexe de ruthénium(II) η^6 -siloxybenzène- κ^1 - <i>P-N</i> -phosphinoamidine chélate $\{\text{RuCl}(\text{PPh}_3)[\eta^6:\kappa^1\text{-}(\text{ArOSi})\text{C}(\text{N}^i\text{Pr}_2)=\text{N-PPh}_2]\}$ (PF_6) 4	52
II.5.	Evolution du complexe chélate 4 après passage sur colonne chromatographique de gel de silice. Formation du complexe de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle- κ^1 - <i>P-N</i> -phosphinoamidine chélate $\{\text{RuCl}(\text{PPh}_3)[\eta^5:\kappa^1\text{-}(\text{OC}_6\text{H}_4)\text{C}(\text{N}^i\text{Pr}_2)=\text{N-PPh}_2]\}$ 5	55
II.5.a.	Formation et caractérisation du complexe de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle- κ^1 - <i>P-N</i> -phosphinoamidine chélate 5	55
II.5.b.	Etude cristallographique du complexe de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle- κ^1 - <i>P-N</i> -phosphinoamidine chélate 5	62
II.6.	Récapitulatif de la voie A de synthèse du complexe de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle- κ^1 - <i>P-N</i> -phosphinoamidine chélate 5	64
III	Voie B de synthèse du complexe de ruthénium(II) η^5-oxocyclohexadiényle-κ^1-<i>P-N</i>-phosphinoamidine chélate 5	64
III.1.	Synthèse du complexe de ruthénium(II) κ^1 - <i>P-N</i> -phosphinoamidine acétonitrile linéaire $\{\text{Ru}(p\text{-cymène})(\text{CH}_3\text{CN})\text{Cl}[\kappa^1\text{-P}(\text{Ph}_2)\text{N}=\text{C}(\text{N}^i\text{Pr}_2)(\text{ArOSi})]\}$ (PF_6) 6	65
III.2.	Synthèse du complexe dimère de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle- κ^1 - <i>P-N</i> -phosphinoamidine chélate $\{[\text{RuCl}(\eta^5:\kappa^1\text{-OC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{N}^i\text{Pr}_2)=\text{N-PPh}_2)]_2\}$ 8	70
III.3.	Addition de PPh_3 sur le complexe dimère η^5 -oxocyclohexadiényle chélate 8 : Formation du complexe de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle chélate 5	71
III.4.	Récapitulatif de la voie B de synthèse du complexe de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle- κ^1 - <i>P-N</i> -phosphinoamidine chélate 5	72
IV	Voie C de synthèse du complexe de ruthénium(II) η^5-oxocyclohexadiényle-κ^1-<i>P-N</i>-phosphinoamidine chélate 5	80
V	Conclusion et perspectives	82
VI	Partie expérimentale	83
VII	Références bibliographiques	92

CHAPITRE III
EXTENSION DE LA SYNTHÈSE DES COMPLEXES DE RUTHÉNIUM(II) η^5 -
OXOCYCLOHEXADIÈNYLE CHÉLATES ET ÉTUDE DE LEURS RÉACTIVITÉS

I	Introduction	96
II	Coordination de ligands de type L sur le dimère 8	96
II.1.	Synthèse du complexe de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle- κ^1 - <i>P-N</i> -phosphinoamidine « en tabouret de piano » chélate {RuCl(Ph ₂ PH)[η^5 : κ^1 -(OC ₆ H ₄)C(N ⁱ Pr ₂)=N-PPh ₂].(MeOH)} 9.MeOH	97
II.2.	Synthèse du complexe de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle- κ^1 - <i>P-N</i> -phosphinoamidine « en tabouret de piano » chélate {RuCl(PTA)[η^5 : κ^1 -(OC ₆ H ₄)C(N ⁱ Pr ₂)=N-PPh ₂]} 10	102
II.3.	Synthèse du complexe de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle- κ^1 - <i>P-N</i> -phosphinoamidine « en tabouret de piano » chélate {RuCl(PPh ₂ (CH ₂) ₂ OH)[η^5 : κ^1 -(OC ₆ H ₄)C(N ⁱ Pr ₂)=N-PPh ₂]} 11	105
II.4.	Synthèse du complexe de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle- κ^1 - <i>P-N</i> -phosphinoamidine « en tabouret de piano » chélate {RuCl[NH ₂ C*H(Me)(Ph)][η^5 : κ^1 -(OC ₆ H ₄)C(N ⁱ Pr ₂)=N-PPh ₂]} 12	110
III	Etude de la réactivité des complexes de ruthénium(II) η^5-oxocyclohexadiényle-κ^1-<i>P-N</i>-phosphinoamidine « en tabouret de piano » chélates 5 et 8-12	113
III.1.	Etude de la réactivité des complexes de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle chélates vis-à-vis des réactifs alkyltriflates ROTf	113
III.1.a.	Etude de la réactivité du complexe 5 vis-à-vis du MeOTf : Synthèse du complexe de ruthénium(II) η^6 -méthoxybenzène- κ^1 - <i>P-N</i> -phosphinoamidine chélate {RuCl(PPh ₃)[η^6 : κ^1 -CH ₃ OC ₆ H ₄ C(N ⁱ Pr ₂)=N-PPh ₂]} (OTf) 13	115
III.1.b.	Etude de la réactivité des complexes 5 , 9.MeOH et 12 vis-à-vis l'ajout du Br(CH ₂) ₂ OTf. Synthèse des complexes de ruthénium(II) η^6 -2-bromoéthoxybenzène- κ^1 - <i>P-N</i> -phosphinoamidine chélates 14-16	120
III.1.c.	Essais de synthèse du complexe de ruthénium(II) η^6 -arène- κ^1 - <i>P-N</i> -phosphinoamidine double chélate de type F5	133
III.2.	Etude de la réactivité des complexes 5 et 8 vis-à-vis du HCl : Synthèse du complexe de ruthénium(II) η^6 -phénol- κ^1 - <i>P-N</i> -phosphinoamidine chélate {RuCl(PPh ₃)[η^6 : κ^1 -HOC ₆ H ₄ C(N ⁱ Pr ₂)=N-PPh ₂]} (PF ₆) 20	139
III.2.a.	Synthèse et caractérisation du complexe 20	139
III.2.b.	Etude cristallographique du complexe 20	142
III.3.	Etude de la réactivité des complexes 5 et 8 vis-à-vis du TIPF ₆ . Synthèse du complexe dimère de ruthénium(II) η^6 -C ₆ H ₄ OTf chélate {RuCl(PPh ₃)[η^6 : κ^1 -TiOC ₆ H ₄ C(N ⁱ Pr ₂)=N-PPh ₂]} ₂ (PF ₆) ₂ 21	145
III.3.a.	Synthèse et caractérisation du complexe dimère de ruthénium(II) η^6 -C ₆ H ₄ OTf chélate 21	145
III.3.b.	Etude cristallographique du complexe dimère de ruthénium(II) η^6 -C ₆ H ₄ OTf chélate 21	147
III.3.c.	Réactivité du complexe dimère de ruthénium(II) η^6 -C ₆ H ₄ OTf- κ^1 - <i>P-N</i> -phosphinoamidine chélate 21	150
III.4.	Etude de la réactivité du complexe 5 et 10 vis-à-vis l'ajout de l'hydrure de sodium NaH : Synthèse des complexes de ruthénium(II) hydruro η^5 -oxocyclohexadiényle- κ^1 - <i>P-N</i> -phosphinoamidine chélates 22 et 23	151

IV	Conclusion et perspectives	155
V	Partie expérimentale	157
VI	Références bibliographiques	175

CHAPITRE IV
COMPLEXES DE RUTHÉNIUM(II) η^5 -OXOCYCLOHEXADIÈNYLE ET η^6 -
PHÉNOL CHÉLATES : APPLICATIONS EN CATALYSE

I.	Introduction	177
II.	Synthèse du complexe de ruthénium(II) de type Shvo	
	[Ru₂(CO)₄(μ-H)(C₄Ph₄COHOCC₄Ph₄)]	178
II.1.	Introduction bibliographique sur le complexe de Shvo	
	[Ru ₂ (CO) ₄ (μ -H)(C ₄ Ph ₄ COHOCC ₄ Ph ₄)]	178
II.2.	Synthèse du complexe de ruthénium(II) hydruro η^6 -phénol- κ^1 - <i>P-N</i> -phosphinoamidine chélate {RuH(PPh ₃)[η^6 : κ^1 -HOC ₆ H ₄ C(N ⁱ Pr ₂)=N-PPh ₂]} (PF ₆) 24	181
III.	Hydrogénation catalytique de l'aldéhyde cinnamique avec les complexes 5, 8, 20, 22 et 24	183
IV.	Isomérisation catalytique des alcools allyliques avec les complexes η^5-oxocyclohexadiényle chélates 5 et 8	189
V.	Réaction catalytique d'hydratation des nitriles avec les complexes η^5-oxocyclohexadiényle chélates 5 et 10	192
VI.	Conclusion et perspectives	194
VII.	Partie expérimentale	196
VIII.	Références bibliographiques	199

CONCLUSION GENERALE **201**

ANNEXES..... **204**

ANNEXE 1. Informations générales : appareillages, techniques, solvants et réactifs

ANNEXE 2. Données cristallographiques

ANNEXE 3. Calculs théoriques

ANNEXE 4. Hydrogénation catalytique de l'aldéhyde cinnamique

ANNEXE 5. Isomérisation catalytique des alcools allyliques

INTRODUCTION GENERALE

Le ruthénium est actuellement un des métaux les plus utilisés en catalyse homogène. Cet état est majoritairement lié à la très large variété de transformations chimiques qu'il est capable de catalyser. Son faible coût, par comparaison aux autres métaux nobles comme le rhodium et le palladium par exemple, est également un élément important dans le choix de ce métal. Les complexes η^6 -arène en « tabouret de piano » font partie d'une famille de complexes de ruthénium dont les catalyseurs et les précurseurs catalytiques sont particulièrement efficaces. La perte du ligand arène durant le cycle catalytique peut entraîner parfois la chute de l'activité du catalyseur. Pour contourner ce processus de décomposition, le procédé de choix consiste à préparer les complexes de ruthénium(II) arène chélates correspondants. Leur stabilité thermique et chimique se trouvent alors renforcée par rapport à leurs homologues non-chélatés ; cette stabilité a été notamment confirmée par thermogravimétrie et par électrochimie. Cela se traduit ensuite par une meilleure activité de ces catalyseurs chélates par rapport à leurs analogues non chélates.

Jusqu'à présent, la chimie des complexes de ruthénium(II) « en tabouret de piano » η^5 -oxocyclohexadiényle a été largement négligée. Les structures déterminées par diffraction des rayons X à l'état solide de ces entités sont rares et les complexes chélates correspondants sont encore inconnus. On peut néanmoins anticiper que la présence du groupement fonctionnel de type carbonyle C=O sur le cycle peut conférer à ces complexes des propriétés originales qui pourront être exploitées pour des transformations catalytiques. Avant nos travaux, aucun complexe de métal de transition η^5 -oxocyclohexadiényle préparé n'avait été testé comme catalyseur ou précurseur catalytique dans une transformation chimique.

Le premier chapitre de ce manuscrit est consacré à une mise au point bibliographique des différentes voies d'obtention des complexes de ruthénium(II) chélates et plus particulièrement les complexes de ruthénium(II) η^6 -arène « en tabouret de piano » chélates. Nous présentons également, de manière exhaustive, les différentes voies de synthèse, la caractérisation et la réactivité des complexes de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle « en tabouret de piano » décrits dans la littérature.

Dans le second chapitre, nous décrivons trois voies de synthèse du premier complexe de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle « en tabouret de piano » chélate $\{\text{RuCl}(\text{PPh}_3)[\eta^5:\kappa^1-(\text{OC}_6\text{H}_4)\text{C}(\text{N}^i\text{Pr}_2)=\text{N}-\text{PPh}_2]\}$ dont la structure a été caractérisée par diffraction des rayons X. Nous avons mis en évidence un composé original, le complexe de ruthénium(II) dimère η^5 -oxocyclohexadiényle- κ^1 -P N-phosphinoamidine chélate $[\text{RuCl}(\eta^5:\kappa^1-\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{N}^i\text{Pr}_2)=\text{N}-\text{PPh}_2)]_2$ que nous avons isolé et entièrement caractérisé. Deux autres voies sont décrites pour la synthèse du complexe $\{\text{RuCl}(\text{PPh}_3)[\eta^5:\kappa^1-(\text{OC}_6\text{H}_4)\text{C}(\text{N}^i\text{Pr}_2)=\text{N}-\text{PPh}_2]\}$.

Dans le troisième chapitre, nous avons étendu la synthèse des complexes de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle « en tabouret de piano » chélates à d'autres ligands de type L pour former une famille de complexes de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle chélates « en tabouret de piano » $\{\text{RuCl(L)}[\eta^5:\kappa^1\text{-(OC}_6\text{H}_4\text{)C(N}^i\text{Pr}_2\text{)=N-PPh}_2]\}$ avec L = Ph₂PH, PTA, PPh₂(CH₂)₂OH, NHC*(CH₃)Ph (PTA = 3,5-diaza-1-azonia-7-phosphaadamantane) que nous avons entièrement caractérisée. Nous avons ensuite poursuivi nos travaux par l'étude de la réactivité de la fonction C=O du cycle η^5 -oxocyclohexadiényle vis-à-vis de l'acide chlorhydrique, de l'hexafluorophosphate de thallium et des réactifs alkyl triflate. Nous avons également entrepris la synthèse de complexes de ruthénium(II) hydruro η^5 -oxocyclohexadiényle chélates.

Le dernier chapitre est dédié aux études préliminaires du potentiel catalytique des complexes de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle chélates synthétisés dans un nombre de transformations chimiques que nous avons sélectionnées. En collaboration avec le professeur V. Cadierno de l'Université d'Oviedo en Espagne, nous avons réalisé des tests préliminaires de l'activité de ces complexes dans la réaction catalytique d'isomérisation des alcools allyliques ainsi que dans la réaction catalytique d'hydratation des nitriles. En collaboration avec le professeur M. Urrutigoity du Laboratoire de Chimie de Coordination, nous avons commencé à étudier l'activité de ces complexes dans la réaction catalytique d'hydrogénation de l'aldéhyde cinnamique. Nous avons également présenté dans ce chapitre la synthèse d'un complexe de ruthénium(II) hydruro η^6 -phénol « en tabouret de piano » chélate $\{\text{RuH(PPh}_3)[\eta^6:\kappa^1\text{-(OC}_6\text{H}_4\text{)C(N}^i\text{Pr}_2\text{)=N-PPh}_2]\}$. Ce complexe possède une structure qui se rapproche de celle du monomère formé en condition catalytique par le complexe dimère de Shvo.

CHAPITRE I

ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE DES COMPLEXES DE RUTHÉNIUM η^6 -ARÈNE CHÉLATES ET DES COMPLEXES DE RUTHÉNIUM η^5 - OXOCYCLOHEXADIÈNYLE

I Introduction

Le ruthénium est actuellement un des métaux les plus utilisés en catalyse homogène.^[1] Cet état est principalement lié à la très large variété de transformations chimiques qu'il est capable de catalyser ; son faible coût, par comparaison aux autres métaux nobles comme le rhodium et le palladium par exemple, est également un élément important dans le choix de ce métal. Les complexes η^6 -arène en « tabouret de piano » **F1** (Figure 1) font partie d'une famille de complexes de ruthénium dont les catalyseurs et les précurseurs catalytiques sont particulièrement actifs. Le domaine d'application de ces complexes arènes s'est particulièrement élargi ces dernières années et concerne notamment les transformations catalytiques liées à l'hydratation des organonitriles^[2] et des alcynes,^[3] les réactions de Diel-Alder,^[4] la métathèse des alcènes,^[5] la cyclopropanation,^[6] l'hydrogénation des alcènes,^[7] l'hydrogénation asymétrique par transfert des cétones et des imines^[8] et l'oxydation des alcools par exemple.^[9] La perte du ligand arène durant le cycle catalytique peut entraîner parfois la chute de l'activité du catalyseur. Pour limiter ou stopper ce processus de décomposition, le procédé de choix consiste à préparer les complexes de ruthénium(II) arène chélates correspondants **F2** (Figure 1).^{[8f-1],[10-14]}

Après chélation, la stabilité thermique et chimique de ces complexes de ruthénium(II) arène **F2** se trouvent alors renforcée par rapport à leurs homologues non-chélatés **F1**; ces observations expérimentales ont été notamment confirmées par thermogravimétrie^[10b] et par électrochimie.^[10a,d] Cela se traduit ensuite par une meilleure activité de ces catalyseurs chélates par rapport à leurs analogues non chélates.^{[5d],[7e],[8f-1]}

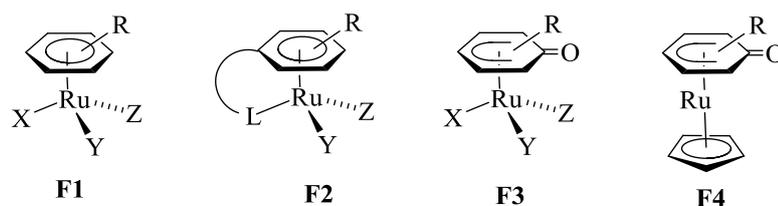


Figure 1 Représentation schématique des complexes de ruthénium de type **F1-F4**

Jusqu'à présent, la chimie des complexes de ruthénium(II) « en tabouret de piano » η^5 -oxocyclohexadiényle **F3** (Figure 1) n'a pas été explorée.^[15-17] Les structures déterminées par diffraction des rayons X à l'état solide de ces entités sont rares^[16] et les complexes chélates correspondants sont à ce jour encore inconnus.^[18] À noter qu'il existe quelques exemples de complexes métalliques « sandwich » incorporant le ligand η^5 -oxocyclohexadiényle ; dans le cas du ruthénium, c'est par exemple sur le fragment métallique Cp*Ru que vient se coordonner le cycle en mode η^5 (Figure 1, **F4**).^[19] Nous avons choisi de ne pas traiter dans cette partie bibliographique les complexes dits « sandwich » car ils ont peu d'intérêt pour des applications futures en catalyse. On peut

anticiper que la présence du groupement fonctionnel de type carbonyle C=O sur le cycle à 6 chaînons peut conférer aux complexes η^5 -oxocyclohexadiényle « en tabouret de piano » des propriétés originales qui pourront être exploitées pour des transformations catalytiques. Avant nos travaux, aucun complexe de métal de transition η^5 -oxocyclohexadiényle préparé n'avait été testé comme catalyseur ou précurseur catalytique dans une transformation chimique.

Dans ce chapitre, nous allons présenter les résultats de la littérature concernant les différentes voies d'obtention des complexes chélates et plus particulièrement les complexes de ruthénium η^6 -arène « en tabouret de piano » chélates. Nous allons poursuivre dans une seconde partie par une étude exhaustive de la synthèse, la caractérisation et la réactivité de l'ensemble des complexes de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle « en tabouret de piano » décrits dans la littérature.

Il est possible de distinguer trois grandes voies de synthèse des complexes de ruthénium(II) η^6 -arène « en tabouret de piano » chélate.

II Les complexes de ruthénium(II) η^6 -arène « en tabouret de piano » chélates

Dans un complexe de ruthénium(II) η^6 -arène «en tabouret de piano», la chélation de l'arène peut être induite de différentes manières. On peut distinguer trois grandes voies de synthèse de ce type de complexe **F2** (Figure 1). La première voie de synthèse consiste à substituer l' η^6 -arène initialement coordonné au métal par un autre arène qui se trouve dans la structure d'un des ligands coordonnés en mode κ^1 au fragment métallique.^[10,11] Dans la seconde voie de synthèse, la chélation intervient par la coordination sur le métal en mode κ^1 d'un ligand incorporé dans la structure de l' η^6 -arène initialement coordonné au fragment métallique.^{[8F-1],[12]} La dernière grande voie de synthèse décrite dans la littérature fait intervenir une transformation chimique entre l'arène et une fonction organique portée par un ligand du complexe. La chélation est réalisée lors de cette transformation chimique que l'on peut décrire comme une réaction de couplage entre l' η^6 -arène coordonné sur le centre métallique et un ligand du complexe.^[13] Et pour compléter le paragraphe lié à la chélation des η^6 -arènes, nous présenterons quelques exemples originaux décrits dans la littérature qui font intervenir dans une étape de la transformation qui mène au complexe isolé une réaction d'isomérisation $\sigma \rightarrow \pi$ du mode de coordination d'un ligand incorporant un arène dans sa structure.^[14]

II.1. Chélation par réaction d'échange des η^6 -arènes

En 1974, Bennett et Smith^[20] ont décrits les réactions d'échange d'arènes dans les complexes de ruthénium(II) η^6 -arènes de formule générale $\text{RuCl}_2(\text{arène})\text{PR}_3$ (R= Ph, Bu) où l'arène est le benzène ou

le *p*-cymène. Le complexe $\text{RuCl}_2(\text{arène})\text{PR}_3$ est solubilisé dans un solvant aromatique. Ensuite cette solution est soit chauffée à hautes températures (entre 70 et 170°) ou irradié par une lumière UV et ceci pendant une durée comprise entre 4 et 20 h. Les analyses révèlent que dans certains cas, en plus d'une décomposition partielle, ces complexes ont subi un échange, partiel ou complet, du ligand arène par une molécule provenant du solvant aromatique. Quelques observations générales ont pu être réalisées sur l'ensemble des résultats. Dans le complexe $\text{RuCl}_2(\text{benzène})\text{PBu}_3$, le ligand benzène est peu déplacé même en utilisant des solvants aromatiques avec des arènes à fort pouvoir donneur en électron comme le toluène, le *p*-xylène, l'hexaméthylbenzène ou bien l'anisole. Enfin, les arènes à 6 chaînons possédants des substituants électroattracteurs comme par exemple le Cl, F, CF_3 , ou bien CO_2Et ne se substituent pas aux arènes des complexes $\text{RuCl}_2(\text{arène})\text{PR}_3$, y compris avec le *p*-cymène qui d'après les premiers résultats expérimentaux est l'arène qui se substitue dans les conditions les plus douces (Schéma 1).

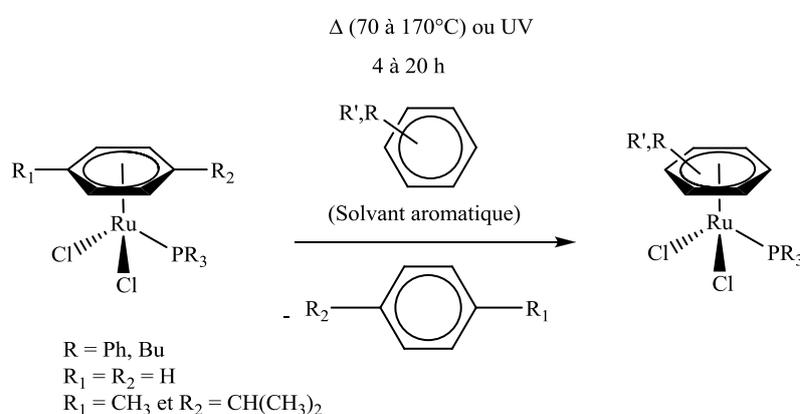


Schéma 1 Réactions d'échange d'arènes dans le complexe $\text{RuCl}_2(\text{arène})\text{PR}_3$ par voie thermique ou par irradiation ultra-violet

Ces résultats pionniers sur les réactions d'échange d'arènes par voie thermique ou par irradiation ultra-violet ont inspiré plusieurs auteurs dans leurs travaux sur la synthèse de complexes arènes chélatés.^[11,12]

En 1998, Smith et Wright^[10a] ont synthétisé le complexe de ruthénium(II) arène chélate **II** à partir du complexe de ruthénium(II) *p*-cymène linéaire **I** par chauffage dans le chlorobenzène à 130°C et pendant 18 h. La chélation est effectuée par échange du *p*-cymène par l'arène porté par le ligand phosphine (Schéma 2).

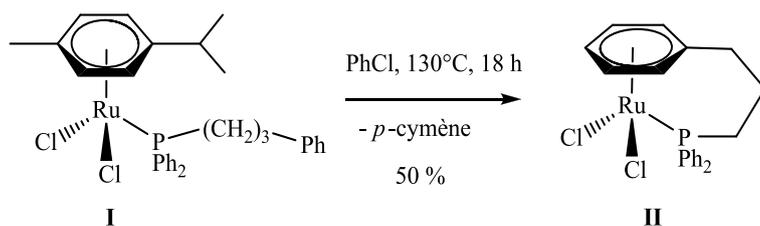


Schéma 2 Synthèse du complexe de ruthénium(II) η^6 -arène chélate **II** par réaction d'échange d'arène par voie thermique.

Plusieurs exemples dans la littérature ^[10,11] décrivent cette méthode d'échange d'arènes par induction thermique comme moyen d'obtenir des complexes de ruthénium arène chélates. L'échange se fait très souvent à des températures supérieures à 100°C. En 2009, notre équipe ^[10] a effectué la synthèse de complexes de ruthénium arènes chélates incorporant un ligand *N*-phosphinoamidine **IV** à partir du complexe de ruthénium(II) *p*-cymène linéaire **III** par réaction d'échange d'arènes réalisée à une température de 80°C (Schéma 3).

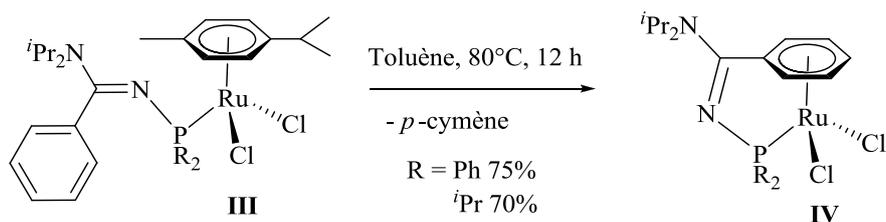


Schéma 3 Synthèse des complexes de ruthénium(II) η^6 -arène chélates *N*-phosphinoamidine **IV**

Certains auteurs ^[11] ont choisi d'introduire la chiralité au niveau du pont chélatant comme par exemple dans le complexe de ruthénium(II) arène chélate **V** décrit par Zenneck et collaborateurs en 2008 ^[11] (Schéma 4).

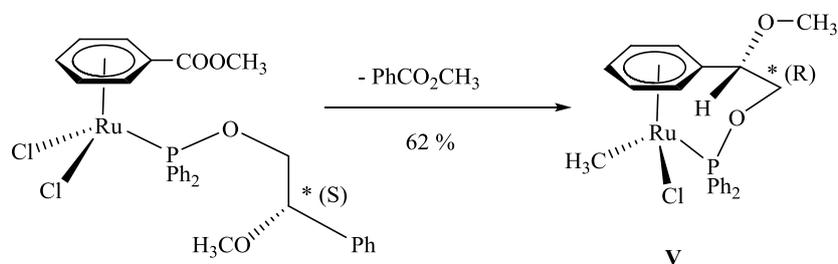


Schéma 4 Synthèse du complexe de ruthénium(II) η^6 -arène chélate **V** incorporant un centre asymétrique au niveau du pont chélatant

Le centre asymétrique peut être également centré sur l'atome coordonné au métal et lié à l'arène comme c'est le cas dans les complexes **Via-f** synthétisés par Solans et collaborateurs en 2008^[11m] (Schéma 5).

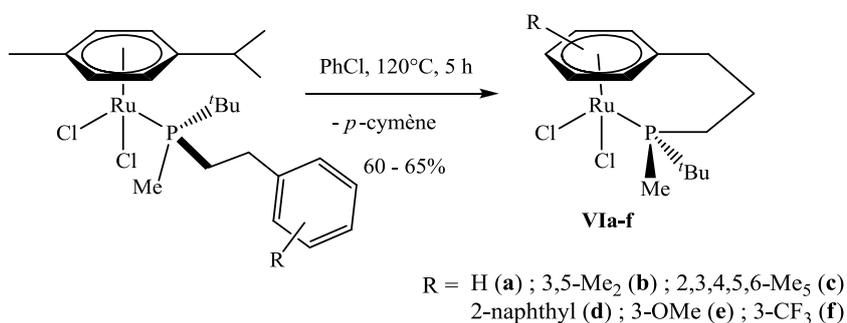


Schéma 5 Synthèse des complexes de ruthénium(II) η^6 -arène chélatés **Via-f** incorporants un centre asymétrique centré sur l'atome de phosphore coordonné au métal et lié à l'arène

Cette chiralité peut-être également introduite par l'intermédiaire d'un élément de symétrie de type plan. Citons l'exemple de la chiralité planaire dans le complexe de ruthénium(II) arène chélate **VII** décrit en 2003 par Faller et D'Alliessi^[11e] (Schéma 6).

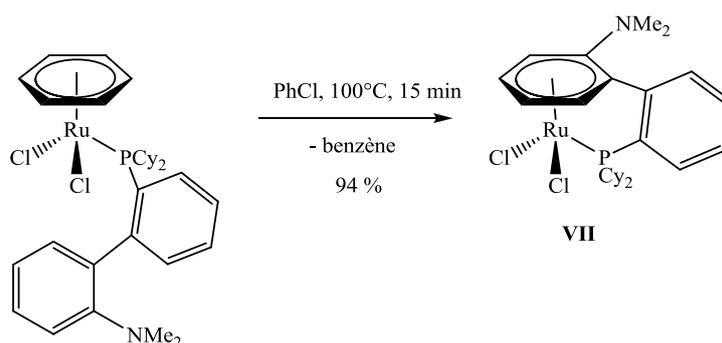


Schéma 6 Synthèse du complexe de ruthénium(II) η^6 -arène chélate **VII** incorporant la chiralité planaire

Nous venons de décrire quelques réactions d'échange d'arènes pour l'obtention des complexes de ruthénium(II) arène chélatés, nous allons poursuivre par l'étude de la seconde voie de synthèse. Dans cette voie, la chélation intervient par la coordination sur le métal en mode κ^1 d'un ligand incorporé dans la structure de l' η^6 -arène initialement coordonné au fragment métallique.

II.2. Chélation par coordination κ^1 d'un ligand lié à l' η^6 -arène

En 1998, Weber et collaborateurs^[11a] ont entrepris une étude sur la synthèse d'un complexe de ruthénium arène double chélate **F5** (Figure 2) dans le but de renforcer davantage sa stabilité thermique

et configurationnelle. La première chélation est effectuée par la substitution de l'arène du complexe linéaire **VIIIa** par l'arène lié au ligand phosphine pour former le complexe chélate **IX** avec un rendement quantitatif (Schéma 7). Il est à noter que le rendement de la réaction avec le complexe de ruthénium(II) linéaire **VIIIb** est très faible (5%).

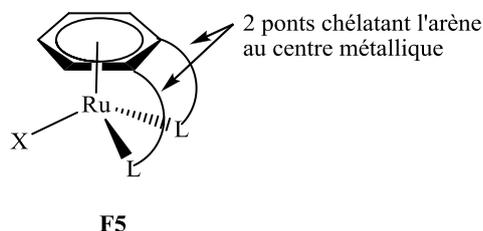


Figure 2 Représentation d'un complexe de ruthénium η^6 -arène double chélate **F5**

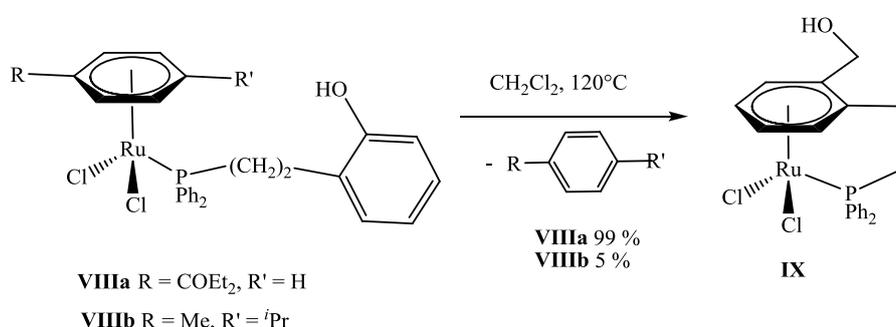


Schéma 7 Synthèse du complexe de ruthénium(II) η^6 -arène chélate **IX** par réaction d'échange d'arènes induite thermiquement

La seconde étape consiste en la formation du deuxième pont chélatant entre l'arène et le centre métallique en faisant réagir le substituant de type alcool benzylique de l'arène dans le complexe **IX**. Toutes les tentatives pour fonctionnaliser l'alcool ont échoué. Ceci a empêché d'obtenir le complexe double chélate **F5** à partir du complexe **IX**. Le changement du substituant alcool benzylique par un groupement pyrazole dans le complexe **X** permet la construction du deuxième pont chélatant et l'obtention du complexe de ruthénium double chélate **XI**.^[12a] La chélation est effectuée par abstraction des deux ligands chlorure et la coordination de l'atome d'azote du substituant pyrazole et d'une molécule H₂O provenant du solvant (Schéma 8). Les auteurs ont synthétisé également un complexe de ruthénium double chélate avec un motif pyrazole chiral.^[12b]

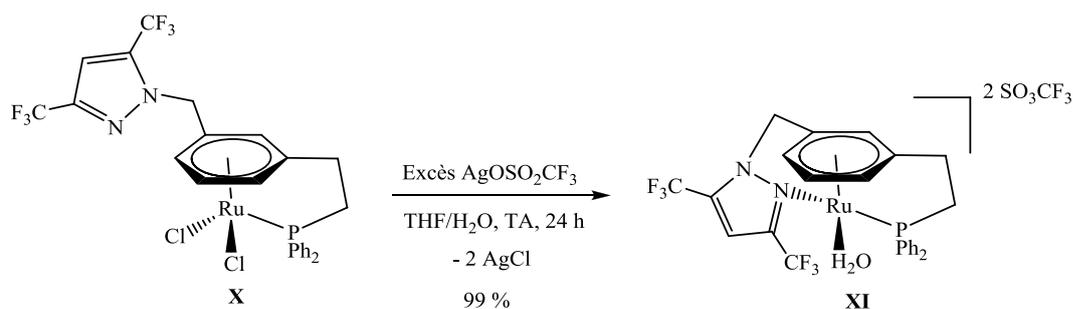


Schéma 8 Synthèse du complexe de ruthénium(II) η^6 -arène double chélate **XI** par coordination sur le métal de l'atome d'azote du substituant pyrazole de l'arène.

De la même manière, plusieurs auteurs ont décrit la chélation par coordination sur le métal en mode κ^1 d'un ligand incorporé dans la structure de l' η^6 -arène initialement coordonné au fragment métallique.^[12] Ainsi, Kurosawa et collaborateurs ont démontré en 2000^[12c] que l'abstraction d'un atome de chlore par le sel AgBF_4 sur le complexe **XII** conduit à la coordination sur le métal de l'oxygène du substituant alcool de l'arène et la formation du complexe de ruthénium(II) arène chélate **XIII** (Schéma 9). Ces mêmes auteurs ont décrit la synthèse du complexe chélate **XV** obtenu par coordination sur le métal de l'azote du substituant amine de l'arène formé après déprotection de l'ion ammonium dans le complexe **XIV**. Cette synthèse est accompagnée par le départ du ligand chlorure (Schéma 9).^[12c]

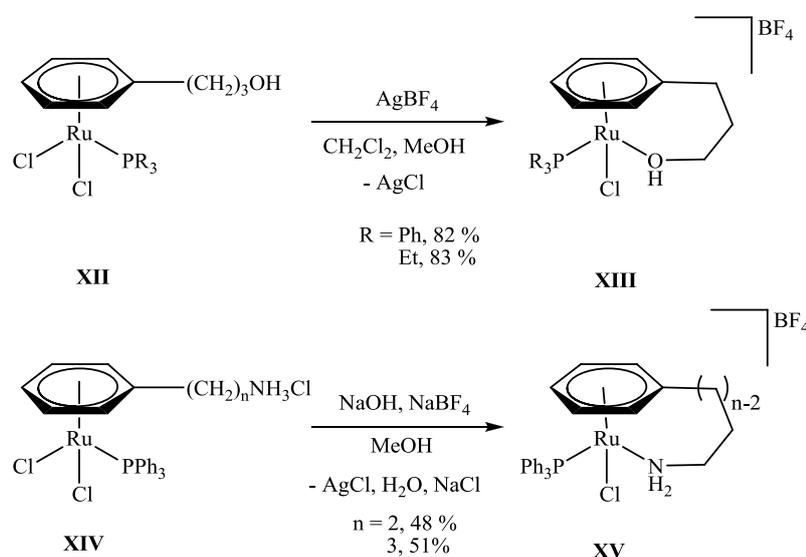


Schéma 9 Synthèse des complexes de ruthénium(II) η^6 -arène chélates **XIII** et **XV**.

En 2003, Zennek et collaborateurs^[12d] ont obtenu le complexe de ruthénium(II) arène chélate **XVII** par activation thermique de la fonction alcool du substituant de l'arène dans complexe dimère **XVI**. Cet apport énergétique permet la dissociation du dimère et la coordination de l'oxygène au métal (Schéma 10).

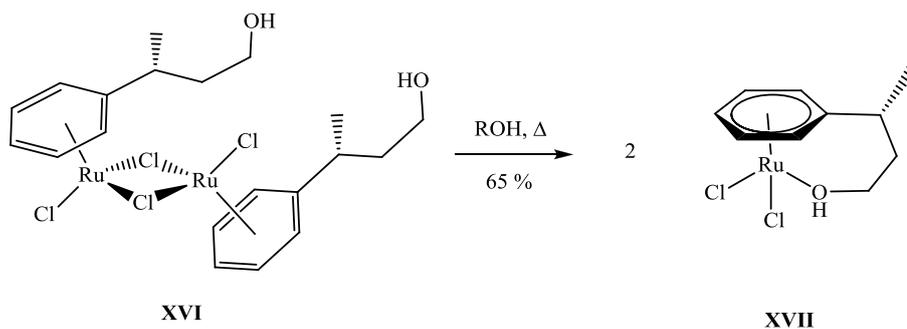


Schéma 10 Synthèse du complexe de ruthénium(II) η^6 -arène chélate **XVII**

Wills et collaborateurs^[8f-1] ont synthétisé une série de complexes de ruthénium(II) arène chélates incorporants des ligands bidentes **XXI-XXIII**. La chélation se produit d'une manière directe à partir des complexes dimères correspondants **XVIII-XX** après ajout de la base NEt_3 . Dans le complexe **XXI**, la chélation s'effectue par coordination de l'atome d'oxygène et de l'atome d'azote du substituant de l'arène initialement coordonné au fragment métallique dans le complexe dimère **XVIII**. Dans les complexes **XXII** et **XXIII**, la chélation est réalisée par coordination des deux atomes d'azote du substituant de l'arène initialement coordonné sur le fragment métallique dans les complexes dimères **XIX** et **XX** (Schéma 11). Ces complexes **XXI-XXIII** ont été testés dans les réactions d'hydrogénation asymétriques par transfert des cétones et ont montré des performances supérieures à leurs analogues non chélates^[8f-1].

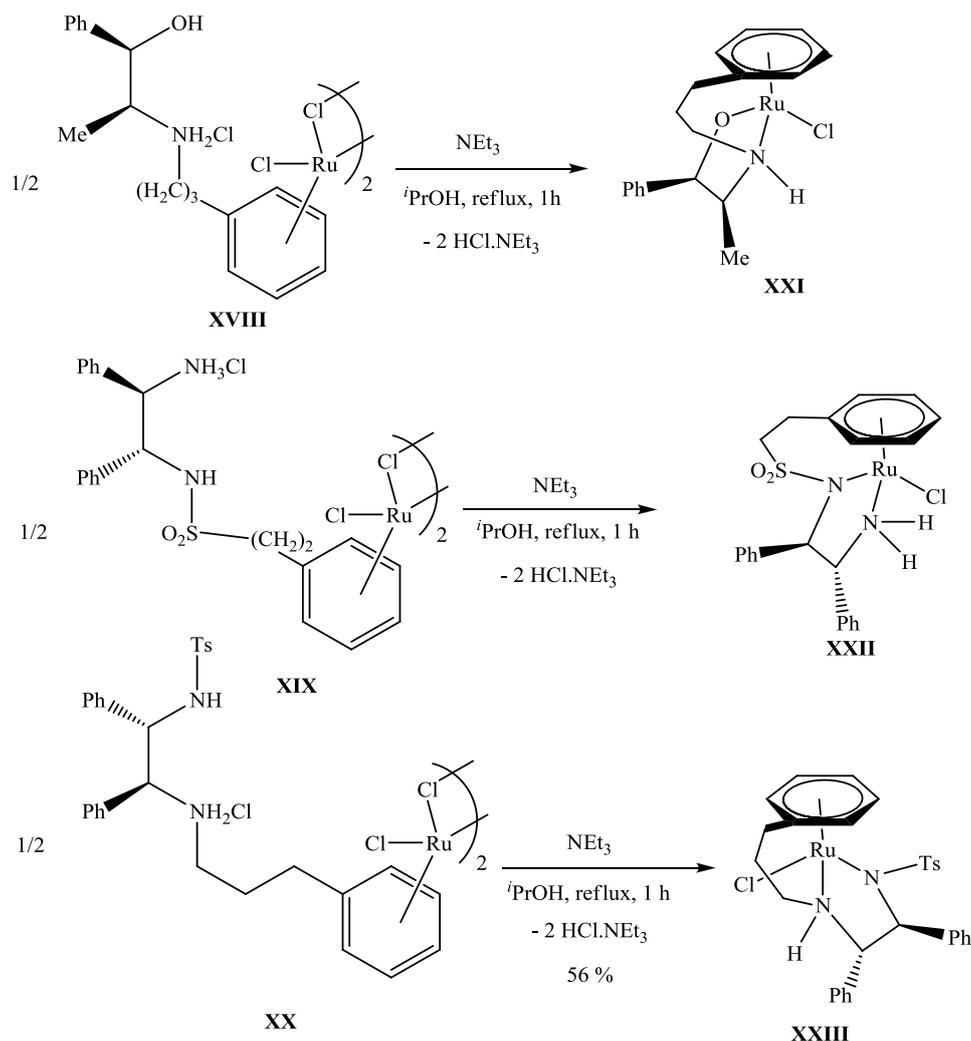


Schéma 11 Synthèse des complexes de ruthénium(II) η^6 -arène chélates **XXI-XXIII**

Le complexe dimère de ruthénium(II) arène chélate **XXV** a été synthétisé en 2002 par H. Kurosawa et collaborateurs^[13g] après coordination sur le métal des deux atomes d'oxygène des substituants alcool de l'arène initialement coordonné sur le fragment métallique dans le complexe dimère de départ **XXIV**. Cette coordination est effectuée après abstraction des ligands chlorures par le sel NaBF_4 . (Schéma 12).

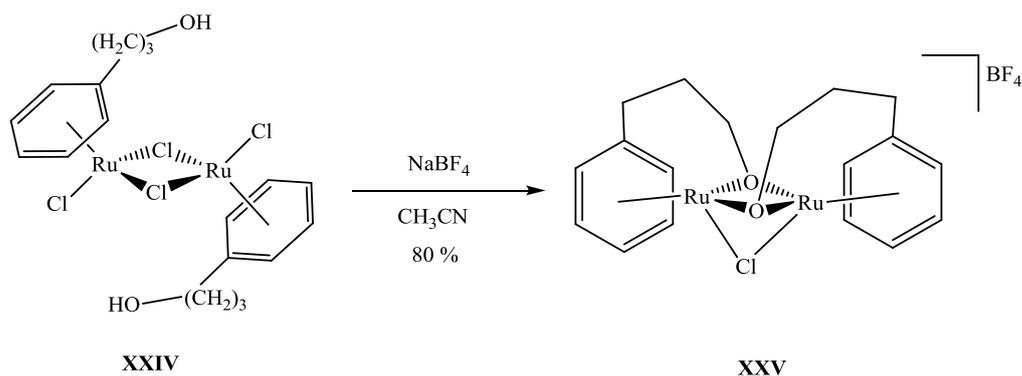


Schéma 12 Synthèse du complexe dimère ruthénium(II) η^6 -arène chélate **XXV**

La dernière grande voie de préparation des complexes η^6 -arène «en tabouret de piano» chélates fait intervenir une transformation chimique entre l'arène et une fonction organique portée par un ligand du complexe. La chélation est réalisée lors de cette transformation chimique que l'on peut décrire comme une réaction de couplage entre l'arène coordonné sur le centre métallique et un ligand du complexe.

II.3. Chélation par couplage entre l' η^6 -arène et un autre ligand du complexe

Le couplage entre l'arène coordonné sur le centre métallique et un ligand du complexe peut être réalisé par l'intermédiaire de différentes réactions qui dépendent de la nature des groupements chimiques mis en présence.^[13]

Kurosawa et collaborateurs ont décrit la synthèse du complexe de ruthénium arène chélate **XXVII** par couplage entre le ligand chlorodiphénylphosphine ClPR_2 et le substituant alcool du ligand arène.^[12c] L'ajout dans un premier temps du ligand chlorodiphénylphosphine ClPR_2 au complexe dimère **XXVI** en solution dans l'acétonitrile conduit à la formation in-situ du monomère correspondant dans lequel le ligand ClPR_2 est coordonné au centre métallique en mode κ^1 -P. L'ajout dans un second temps de la base diisopropyléthylamine $i\text{Pr}_2\text{NEt}$ conduit à la déprotonation du substituant propylalcool de l'arène et la formation d'un alcoolate. Celui-ci réagit par réaction de substitution nucléophile sur le ligand chlorodiphénylphosphine et conduit à la formation du pont chélatant (Schéma 13).

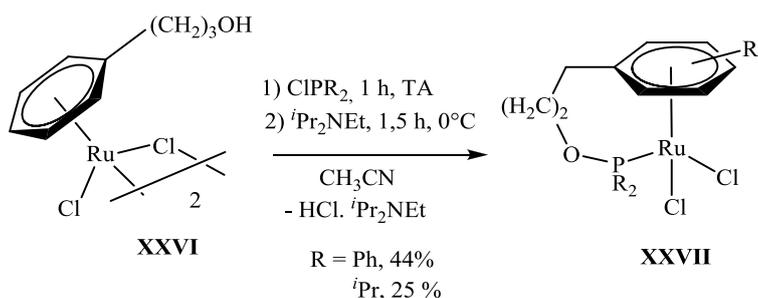


Schéma 103 Synthèse du complexe de ruthénium(II) η^6 -arène chélate **XXVII**

Nelson et collaborateurs ont décrit en 2000^[13b] une méthode de couplage entre un groupement méthyle de l'arène dans les complexes **XXVIIIa-e** et le ligand diphénylvinylphosphine. Ce couplage est établi par une réaction d'hydroalkylation intramoléculaire suite à ajout du sel de *tert*-butoxide de potassium pour former les complexes chélates **XXIXa-e** (Schéma 14).

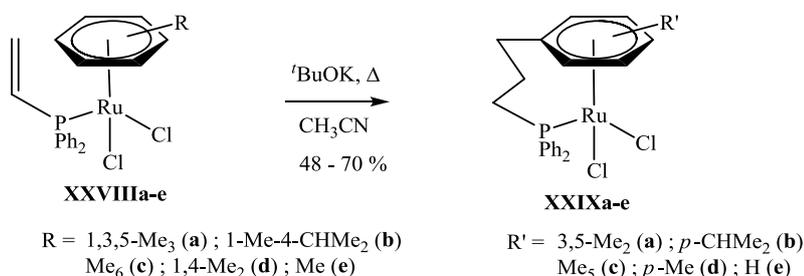


Schéma 14 Synthèse des complexes de ruthénium(II) η^6 -arène chélates **XXVIIa-e** par voie de couplage entre l'arène et le ligand diphénylvinylphosphine coordonné au fragment métallique.

En 2002, Scott et collaborateurs^[13d] ont décrit la synthèse du complexe de ruthénium(II) arène double chélate **XXXI**. Chacun des ponts chélatants est formé par réaction de substitution nucléophile aromatique entre un substituant CH_2^- de l'arène coordonné au fragment métallique et un substituant arène perfluoré du ligand diphosphine bidente 1,2-bis(dipentafluorophénylphosphino)éthane (DFPPE). Les groupements CH_2^- sont formés par réaction du réactif N,N,N',N'-tétraméthyl-1,8-naphthalènediamine « éponge à proton » avec deux substituants méthyles de l'arène coordonné au fragment métallique (Schéma 15).

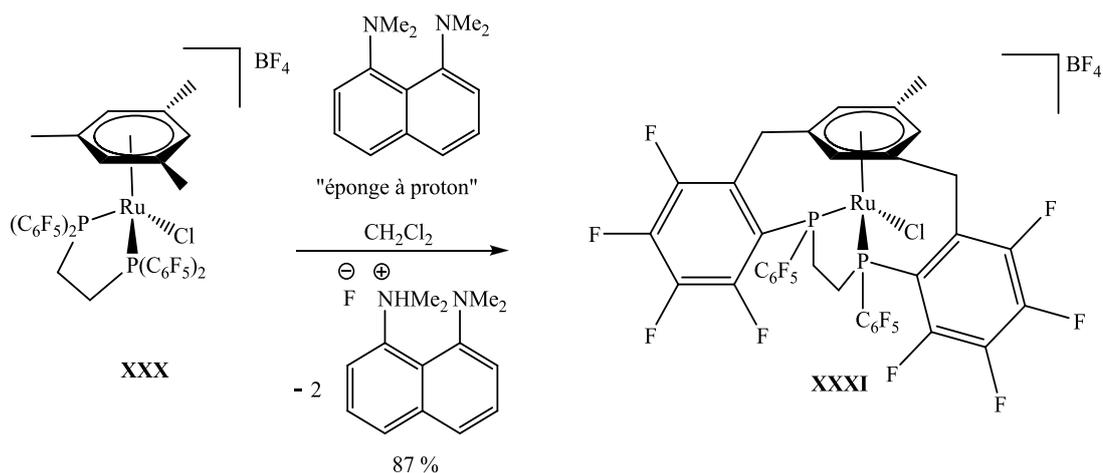


Schéma 15 Synthèse du complexe de ruthénium(II) η^6 -arène double chélate **XXXI** par réaction de substitution nucléophile aromatique entre l'arène et le ligand diphosphine perfluoré dans le complexe **XXX**

Pour compléter le paragraphe lié à la chélation des η^6 -arènes ; il était intéressant de relever quelques exemples originaux décrits dans la littérature^[14] qui font intervenir dans une étape de la transformation qui mène au complexe isolé une réaction d'isomérisation $\sigma \rightarrow \pi$ du mode de coordination d'un ligand incorporant un arène dans sa structure.

Pregosin et collaborateurs^[14b] ont obtenu le complexe chélate **XXXIII** après rupture d'une des liaisons P-C du ligand 2,2'-bis(diphénylphosphino)-1,1'-binaphthyle (BINAP) suivie de la coordination en mode η^6 d'un des fragments naphthalène du BINAP. Cette transformation chimique est initiée après addition d'acide triflique et d'eau à une solution du complexe **XXXII** dans le dichloroéthane (Schéma 16).

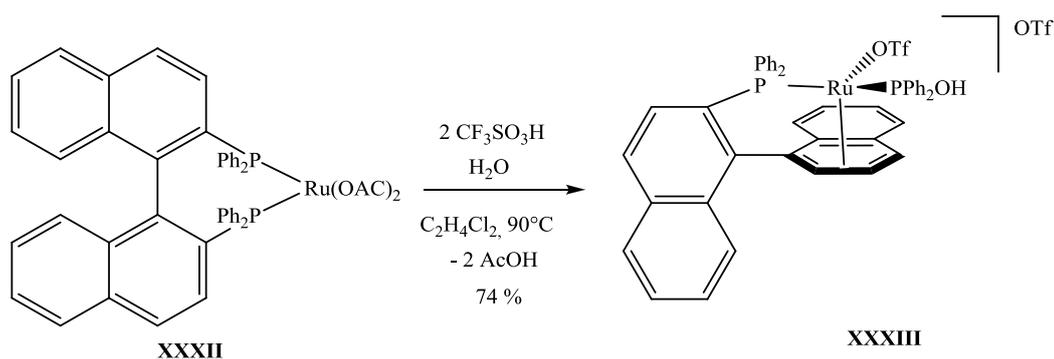


Schéma 16 Synthèse du complexe de ruthénium(II) η^6 -arène chélate **XXXIII**

Fogg et collaborateurs ont décrit en 2005^[14c] la préparation du complexe chélate **XXXV** à partir d'un ligand bisnaphthalène phénolate (Schéma 17). Les auteurs postulent que la formation du complexe **XXXV** intervient après isomérisation $\sigma \rightarrow \pi$ du mode de coordination de l'arène.

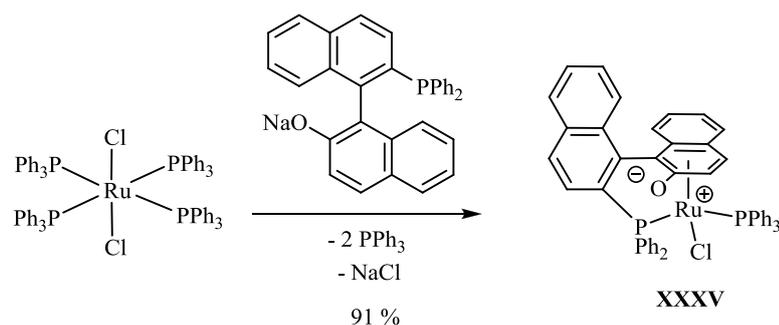


Schéma 17 Synthèse des complexes de ruthénium(II) η^6 -arène chélatés **XXXVa,b** par isomérisation $\sigma \rightarrow \pi$ du mode de coordination de l'arène

Nous allons maintenant poursuivre cette étude bibliographique en s'intéressant aux complexes de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle « en tabouret de piano ». Nous allons décrire les différents modes de synthèse de ces complexes ainsi que leurs caractéristiques spectroscopiques et structurales.

III Les complexes de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle « en tabouret de piano »

III.1. Synthèse des complexes de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle « en tabouret de piano »

La synthèse des complexes de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle « en tabouret de piano » s'effectue par ajout de phénol ou de sel d'aryloxyde sur un complexe de ruthénium(II). Ce complexe comporte généralement une insaturation électronique (complexe à 16 électrons) et/ou des ligands de type X ou L labiles. Il existe un exemple unique dans la littérature relatif à la synthèse d'un complexe de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle « en tabouret de piano » par réaction de déshydrogénation d'une molécule de cyclohexanone que nous allons détailler plus loin dans le paragraphe suivant.

III.1.a. Synthèse des complexes de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle « en tabouret de piano » par ajout du phénol

La première synthèse de complexes de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle « en tabouret de piano » a été décrite par Wilkinson et collaborateur en 1976.^[16a] Cette voie de synthèse consiste en l'addition d'un excès de phénol sur le complexe précurseur à 18 électrons $\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4$ **XXXVIa** en solution dans le toluène. Le mélange réactionnel est chauffé à 100°C pendant 20 minutes. Le brut réactionnel est évaporé à sec et la recristallisation du résidu dans le toluène permet d'isoler le complexe **XXXVII.2PhOH** sous forme d'aiguilles de couleur jaune avec 70% de rendement. Cette synthèse est

accompagnée par le départ de deux molécules de PPh_3 et du dihydrogène H_2 . Il est très surprenant de relever que la recristallisation menée à partir du mélange réactionnel, sans traitement ultérieur, conduit à la formation de microcristaux correspondants au complexe **XXXVII**. Le traitement de la solution obtenue après filtration de ces microcristaux avec l'éther de pétrole conduit à l'obtention d'autres type de cristaux dont la structure correspond à **XXXVII.PhOH.0,5 C₆H₅Me**. La recristallisation du complexe **XXXVII.2PhOH** dans le méthanol conduit à l'échange du phénol par le méthanol pour donner le complexe **XXXVII.MeOH** dont la structure a été résolue par diffraction des rayons X. La recristallisation du complexe **XXXVII.MeOH** menée dans le mélange de solvant dichlorométhane-éther de pétrole conduit au complexe **XXXVII** (Schéma 18).

La synthèse du complexe **XXXVII.2PhOH** peut être effectuée à partir du complexe précurseur à 18 électrons $\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_4$ **XXXVIb**. La réaction est complète après 2 h dans le toluène à reflux en présence de la base triéthylamine. Il est à noter que cette réaction peut s'effectuer sans présence de base, dans ce cas de figure, un plus large excès de phénol est utilisé. Cette synthèse est accompagnée par le départ de deux molécules de PPh_3 et d'une molécule de HCl (Schéma 18).

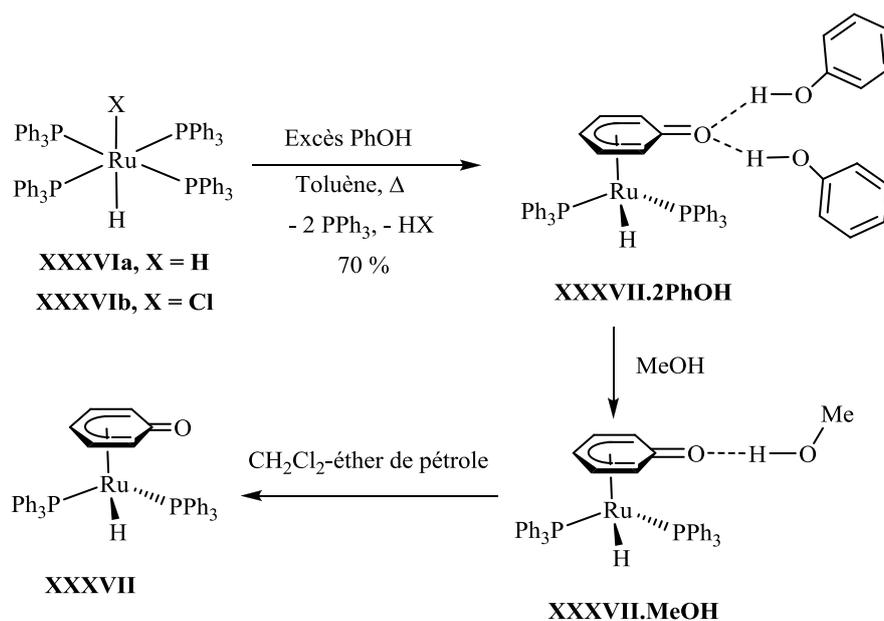


Schéma 18 Synthèse des complexes de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle « en tabouret de piano » **XXXVII.2PhOH**, **XXXVII.MeOH** et **XXXVII**.

De la même manière, Wilkinson et collaborateurs reportent trois années plus tard, en 1979,^[17a] la synthèse des complexes de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle « en tabouret de piano » **XXXVIII** et **XXXIX** formés respectivement par addition d'un excès de benzène-1,2-diol (ou pyrocatechol) et d'un excès de benzène-1,3-diol (ou résorcine) sur le complexe précurseur à 18 électrons $\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4$ **XXXVIa**. Ces deux synthèses sont accompagnées chacune par le départ de deux molécules de PPh_3 et

du dihydrogène H₂ (Schéma 19). La présence d'un groupement hydroxyle en position ortho et en position méta par rapport au carbone lié à l'oxygène sur le cycle η^5 -oxocyclohexadiényle respectivement dans les complexes **XXXVIII** et **XXXIX** induit la chiralité planaire dans chacun de ces complexes.

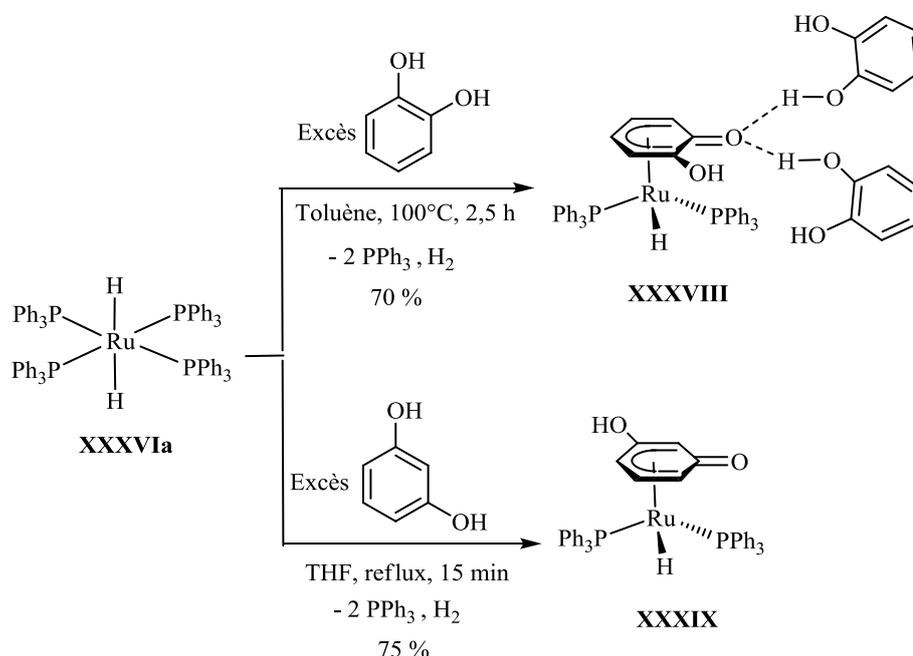


Schéma 19 Synthèse des complexes de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle « en tabouret de piano » **XXXVIII** et **XXXIX**.

En 1991, Yamamoto et collaborateurs^[21] ont démontré que la réaction du complexe précurseur à 18 électrons $\text{RuH}_2(\text{L})_4$ **XL** où L est une phosphine tertiaire non labile comme la triméthylphosphine PMe_3 avec le phénol dans le THF à basse température conduit à la formation d'un complexe σ -O-coordonné **XLI** avec 64% de rendement (Schéma 20). Cette réaction révèle le rôle essentiel de la labilité des ligands de type L dans les complexes de ruthénium(II) précurseurs des complexes de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle « en tabouret de piano ».

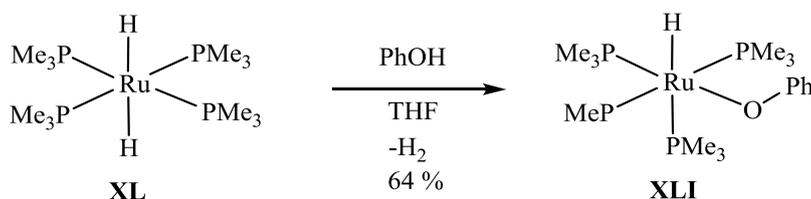


Schéma 20 Synthèse du complexe de ruthénium(II) σ -O coordonné **XLI**

En 1994, Chaudret et collaborateurs^[17b] ont obtenu le complexe de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle « en tabouret de piano » **XLIII** par addition du phénol sur le complexe à 18 électrons bis(dihydrogène) $\text{Ru}(\text{H}_2)_2\text{H}_2(\text{PCy}_3)_2$ **XLII** en solution dans l'acétone. Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation à 25°C pendant 20 h (Schéma 21). Cette synthèse est accompagnée par le départ de trois molécules de dihydrogène H_2 .

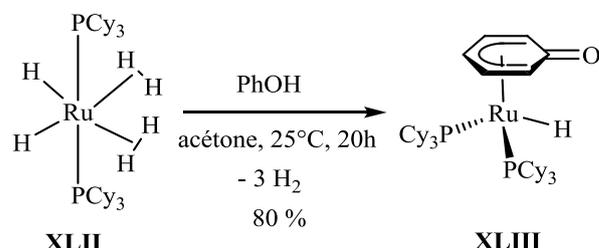


Schéma 21 Synthèse du complexe de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle « en tabouret de piano » **XLIII**

En 2004, Morris et collaborateurs^[16b] ont démontré que l'ajout du phénol à une solution du complexe de ruthénium(II) carbène à 16 électrons **XLIV** en solution dans le benzène conduit à la formation du complexe de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle « en tabouret de piano » **XLV** (Schéma 22). Cette synthèse est accompagnée par le départ d'une molécule de PPh_3 et d'une molécule de dihydrogène H_2 . Les auteurs postulent que l'ajout du phénol au complexe **XLIV** conduit à la σ -O-coordination du phénol au métal. Ceci accentue l'acidité du proton phénolique et conduit à la protonation du ligand méthylène et la formation d'un groupement CH_3 . Après décoordination du ligand PPh_3 , le complexe η^5 -oxocyclohexadiényle est formé par isomérisation $\sigma \rightarrow \pi$ du mode de coordination du ligand phénoxyde. La structure du complexe **XLV** obtenue par diffraction des rayons X a été décrite par ces auteurs.

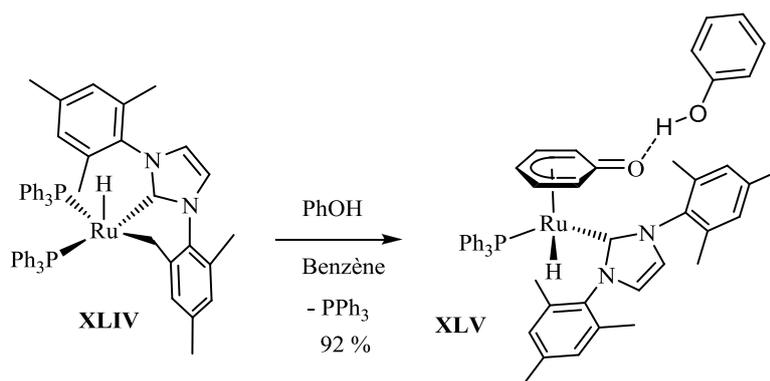


Schéma 22 Synthèse du complexe de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle « en tabouret de piano » **XLV**

En 2011, Turculet et collaborateurs^[16c] ont obtenu le complexe de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle « en tabouret de piano » **XLVII** par addition du phénol sur le complexe à 14 électrons **XLVI** en solution dans le benzène. La synthèse du complexe **XLVII** est accompagnée par le départ d'une molécule de HX uniquement [X = O^tBu, N(SiMe₃)₂] (Schéma 23). La structure du complexe **XLVII** obtenue par diffraction des rayons X a été décrite par ces auteurs.

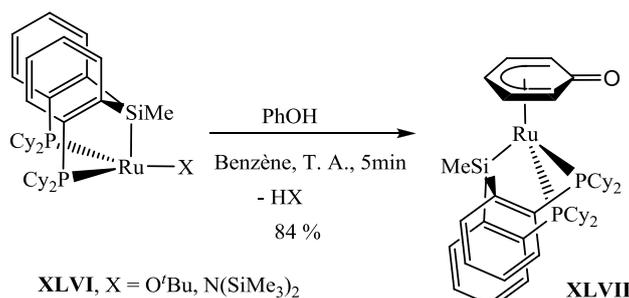


Schéma 23 Synthèse du complexe de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle « en tabouret de piano » **XLVII**

Nous allons poursuivre cette étude bibliographique par les exemples décrivant la synthèse des complexes de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle « en tabouret de piano » par ajout d'un sel d'aryloxyde sur un complexe précurseur de ruthénium(II).

III.1.b. Synthèse des complexes de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle « en tabouret de piano » par ajout d'un sel d'aryloxyde

Caulton et collaborateurs ont obtenu le complexe de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle « en tabouret de piano » **XLIX**^[17c] par réaction du sel d'aryloxyde TIOPh sur le complexe dimère de

ruthénium à 16 électrons $[\text{RuHCl}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]_2$ **XLVIII**. Cette synthèse est accompagnée par le départ d'une molécule du sel de chlorure de thallium TlCl (Schéma 24).

Ces auteurs ont également obtenu le complexe de ruthénium(II) η^5 -(*o*)- $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{O}$ « en tabouret de piano » **L**^[17d] par réaction du sel de 2-méthylphénolate de lithium (*o*)- $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{OLi}$ sur le même complexe **XLVIII**. Cette synthèse est très rapide, elle est accompagnée par le départ d'une molécule du sel de chlorure de lithium LiCl . La présence du groupement méthyle en position ortho par rapport au carbone lié à l'oxygène sur le cycle η^5 -(*o*)- $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{O}$ induit la chiralité planaire dans le complexe **L** (Schéma 24).

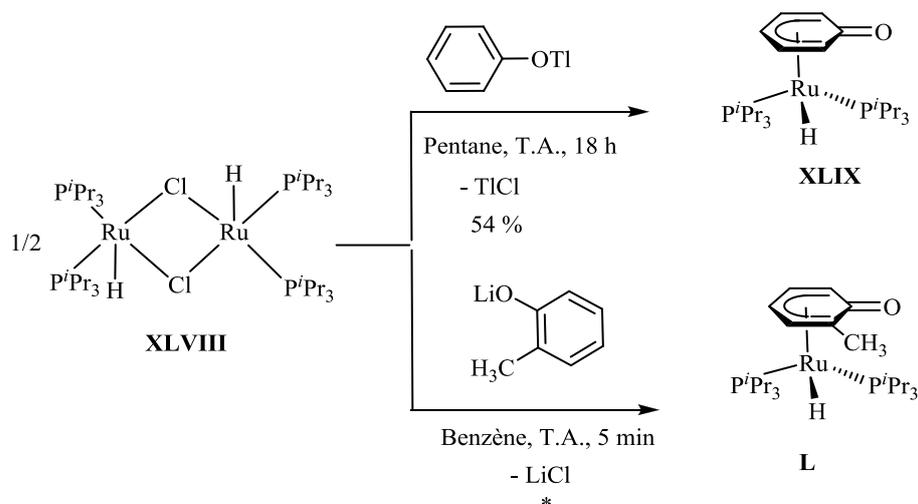


Schéma 24 Synthèse des complexes de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle « en tabouret de piano » **XLIX** et **L** *Le rendement avant purification est quantitatif, il est non indiqué après purification.

En 2003, Fogg et collaborateurs^[16d] ont obtenu les complexes de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle « en tabouret de piano » **XXXVII** et **LI** par réaction du sel d'aryloxyde de potassium KOAr ($\text{Ar} = \text{Ph}, p\text{-}^t\text{BuC}_6\text{H}_4$) avec le complexe précurseur à 16 électrons $\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3$ **XXXIVa**. Le mélange réactionnel est agité pendant 12 h à température ambiante (Schéma 25).

Les auteurs ont postulé la formation d'un l'intermédiaire réactionnel **IR1** par σ -*O* coordination de l'anion ArO^- au métal et départ d'une molécule de KCl . Cet intermédiaire réactionnel à 16 électrons **IR1** est instable et évolue vers la formation des complexes η^5 -oxocyclohexadiényle **XXXVII** et **LI** par isomérisation $\sigma \rightarrow \pi$ du mode de coordination du ligand ArO^- et départ d'une molécule de PPh_3 (Schéma 25). L'utilisation du complexe précurseur $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ **XXXIVb** conduit après addition du sel KOAr ($\text{Ar} = \text{Ph}, p\text{-}^t\text{BuC}_6\text{H}_4$) à la formation des complexes de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle « en tabouret de piano » **LIIa,b** présentant chacun un ligand phosphine bidente. La réaction s'effectue à température ambiante. L'isomérisation $\sigma \rightarrow \pi$ de l'un des deux ligands phénoxide dans l'intermédiaire réactionnel **IR2** conduit à la formation de l'intermédiaire réactionnel **IR3**. La basicité

de l'atome d'oxygène dans l'espèce **IR3** permet l'abstraction d'un proton en position *ortho* sur l'un des substituants phényles du ligand triphénylphosphine. La chélation intervient ensuite par *ortho*-métallation pour donner les complexes **LIIa,b** (Schéma 25).^[16d]

Notons que le complexe **LIIb** cristallise avec une molécule supplémentaire de *p*-^tBuC₆H₄OH en interaction hydrogène avec l'oxygène du cycle η^5 -oxocyclohexadiényle. Les structures des complexes **LIIa** et **LIIb**·^tBuC₆H₄OH obtenues par diffraction des rayons X ont été décrites par ces auteurs.

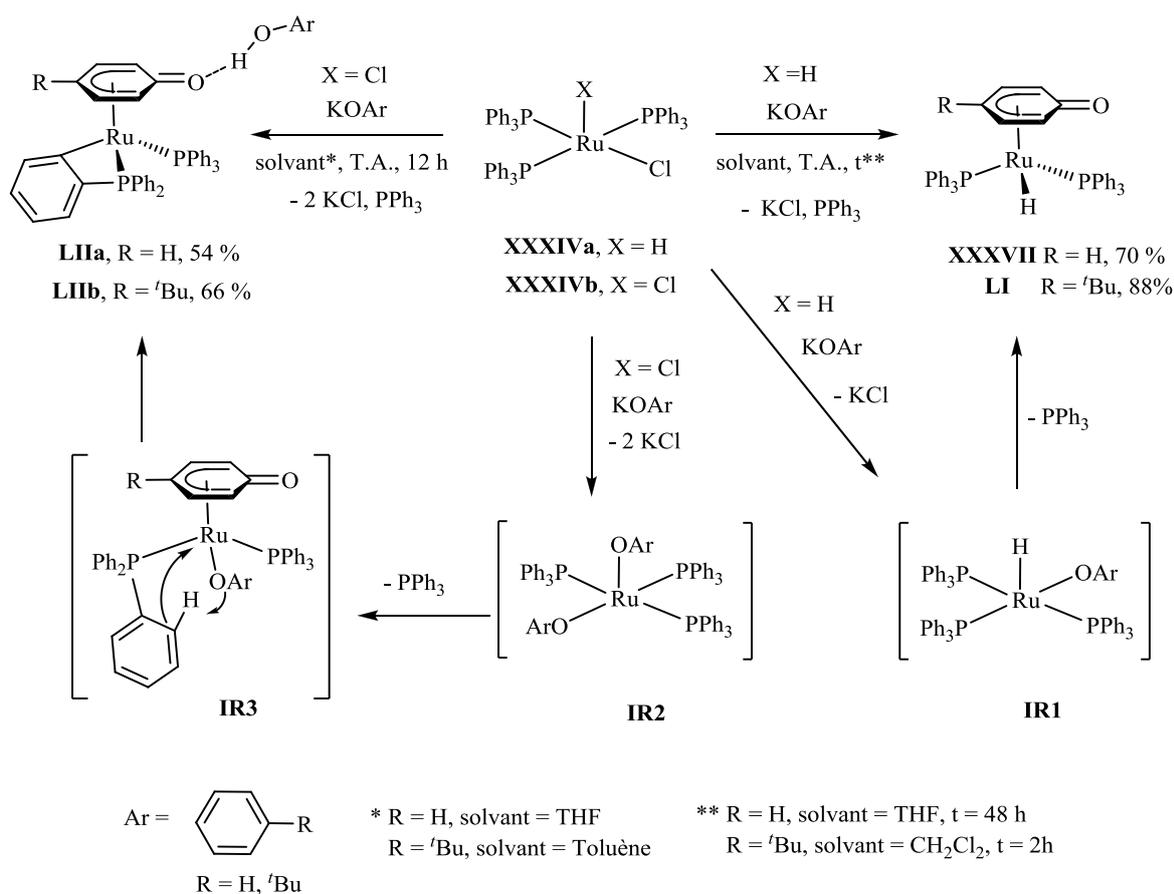


Schéma 25 Synthèse des complexes de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle « en tabouret de piano » **XXXVII**, **LI** et **LIIa,b**

L'ajout de HCl sur le complexe **XXXVII** conduit à la formation du complexe de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle « en tabouret de piano » **LIII** par substitution du ligand hydruro par le chlorure et départ d'une molécule de H₂ (Schéma 26). L'addition de HCl sur le complexe **LI** conduit à la formation du complexe de ruthénium(II) η^6 -phénol « en tabouret de piano » correspondant **LIV** que nous détaillerons dans la partie **III.3** de ce chapitre. La structure du complexe **LIII** a été déterminée par diffraction des rayons X et a été décrite par Fogg et collaborateurs.^[16d]

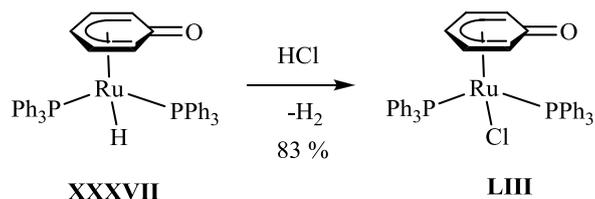


Schéma 26 Synthèse du complexe de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle « en tabouret de piano » **LIII**

En 2005, ces mêmes auteurs ^[14c] ont démontré que le processus d'isomérisation $\sigma \rightarrow \pi$ du mode de coordination du ligand ArO^- dans l'intermédiaire réactionnel **IR1** (Schéma 25) peut être contourné en utilisant un sel d'aryloxyde perfluoré. Dans ce cas, la basicité de l'oxygène et la capacité π -donneur de l'arène dans le ligand ArO^- sont considérablement atténués (Schéma 27). La réaction du complexe **XXXIVa** avec le sel de thallium TlOC_6F_5 conduit à la formation du complexe de ruthénium(II) σ -O coordonné **LV** (Schéma 25).

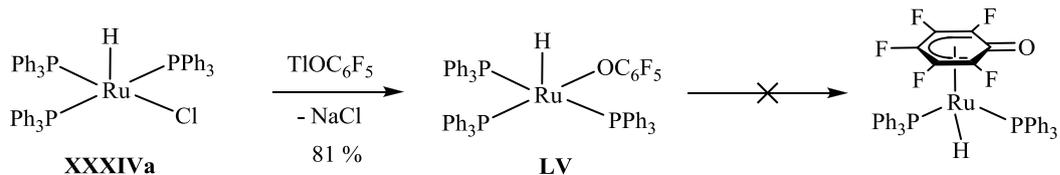


Schéma 27 Synthèse du complexe de ruthénium(II) σ -O-coordonné **LV**

Il existe un exemple dans la littérature relatif à la synthèse d'un complexe de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle « en tabouret de piano » par réaction de déshydrogénation d'une molécule de cyclohexanone. En 1994, Chaudret et collaborateurs ^[17b] ont démontré que la réaction du complexe précurseur à 18 électrons bis(dihydrogène) $\text{Ru}(\text{H}_2)_2\text{H}_2(\text{PCy}_3)_2$ **XLII** en solution dans le *tert*-butyléthylène avec un excès de cyclohexanone pendant 18 h à 80°C dans un tube Fischer-Porter conduit à la déshydrogénation de la cétone cyclique et la coordination du cycle formé en mode η^5 sur le ruthénium pour former le complexe de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle « en tabouret de piano » correspondant **LVI** (Schéma 28). Ces auteurs ont postulé que l'activation d'un des trois cycles cyclohexyl C_6H_5 du ligand PCy_3 intervient durant le processus de déshydrogénation.

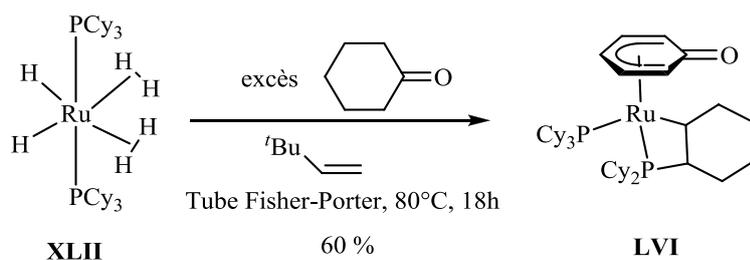


Schéma 28 Synthèse du complexe de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle « en tabouret de piano »
LIV

III.2. Caractérisation des complexes de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle « en tabouret de piano »

Les complexes de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle en « tabouret de piano » ont été caractérisés par les méthodes spectroscopiques usuelles (RMN, IR, Masse, analyses élémentaires). Les structures de certains d'entre eux ont été également déterminées par diffraction des rayons X.

Nous pouvons distinguer parmi les complexes de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle en « tabouret de piano » rapportés dans la littérature et décrit dans la précédente partie deux grandes catégories. La première catégorie **C1** rassemble les complexes qui présentent en solution et à l'état solide une interaction de type hydrogène avec l'atome d'oxygène du cycle η^5 -oxocyclohexadiényle. La deuxième catégorie **C2** rassemble les complexes qui ne présentent pas d'interaction de type hydrogène au niveau du cycle η^5 -oxocyclohexadiényle.

Parmi les 7 complexes appartenant à la catégorie **C1** décrits précédemment, seules les structures des 4 complexes **XXXVII.MeOH**, **XLV**, **LIIa** et **LIIb** ont été déterminées par diffraction des rayons X. Dans la catégorie **C2**, parmi les 9 complexes décrits précédemment, deux structures ont été obtenues par diffraction des rayons X pour les complexes **XLVII** et **LIII**.

III.2.a. Caractérisation spectroscopique des complexes de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle « en tabouret de piano »

i. Catégorie C1 : complexes possédants une interaction hydrogène avec l'atome d'oxygène du cycle η^5 -oxocyclohexadiényle

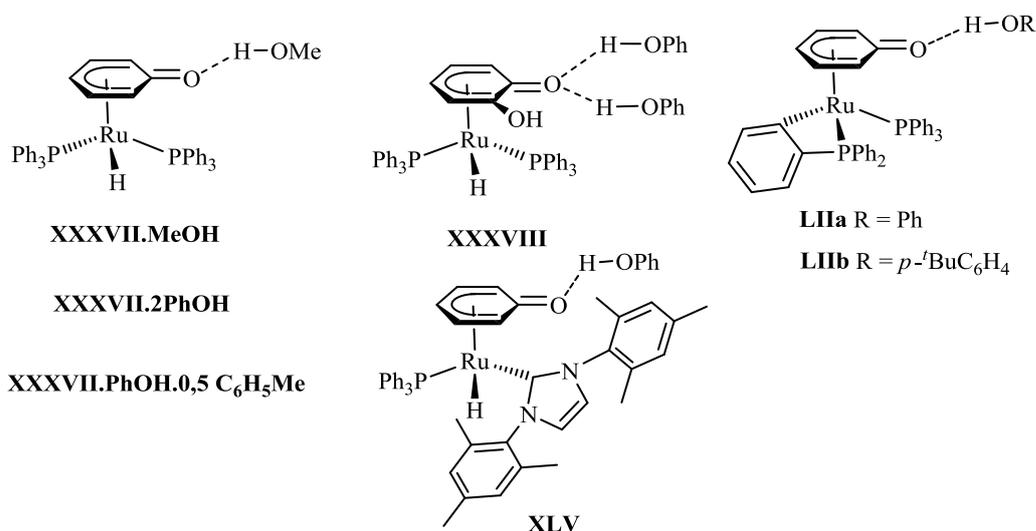


Figure 3 Complexes de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle « en tabouret de piano » de la catégorie C1

Les spectres infrarouge des complexes de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle en « tabouret de piano » révèlent chacun une bande relative aux vibrations d'élongation de la liaison C=O située entre 1520 et 1589 cm^{-1} .

Les valeurs des déplacements chimiques des protons du cycle η^5 -oxocyclohexadiényle sont comprises entre 4,22 et 5,80 ppm. Le déplacement des signaux des protons du cycle vers les champs forts est lié à la fois bien entendu à la coordination du cycle au métal mais également à la nature très spécifique du cycle à 6 chaînons possédant une fonction C=O et coordonné par un mode de coordination hapto η^5 au métal.

Dans le spectre RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ du complexe **XLV**, le déplacement chimique de l'atome de carbone CO dans le cycle η^5 -C₆H₄O est observé à 161,5 ppm. Les autres atomes de carbone du cycle η^5 -C₆H₄O dans le complexe **XLV** sont observés entre 67 et 97 ppm et sont équivalents deux à deux. Le déplacement de ces carbones vers les champs forts est lié à la coordination du cycle au métal. Il est à noter que pour le reste des complexes de cette catégorie, les déplacements chimiques des carbones du cycle η^5 -C₆H₄O ne sont pas indiqués par les auteurs.

ii. Catégorie C2 (cf C1)

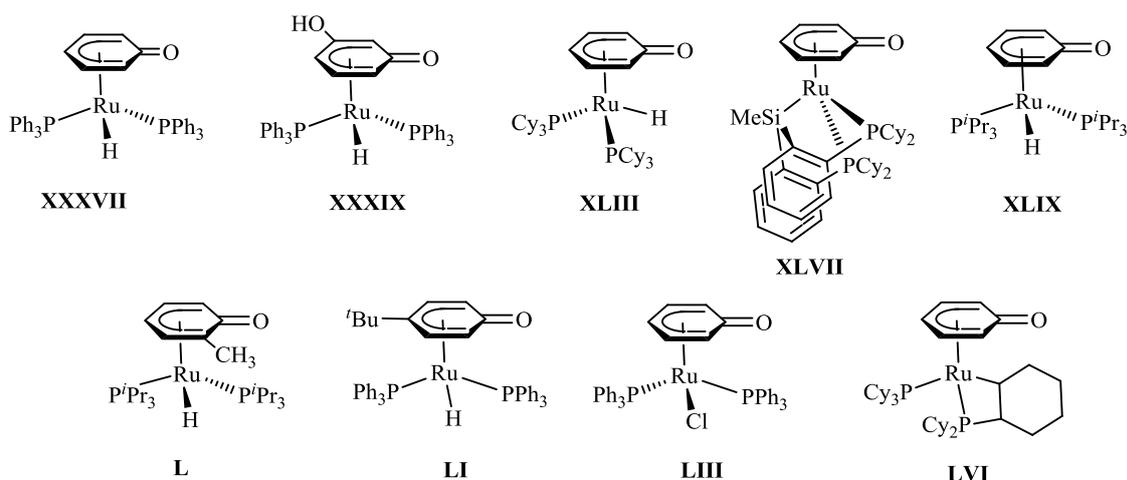


Figure 4 Complexes de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle « en tabouret de piano » de la catégorie **C2**

Les spectres infrarouges des complexes de ruthénium (II) η^5 -oxocyclohexadiényle en « tabouret de piano » **XXXVII** et **LIII** révèlent deux bandes relatives aux vibrations d'élongation de la liaison C=O situées respectivement à 1577 cm⁻¹ et 1558 cm⁻¹.

Il est à noter que dans le complexe **XXXVII**, la bande relative aux vibrations d'élongation de la liaison C=O est située à une valeur plus élevée (1577 cm⁻¹) que celles observées pour les complexes analogues présentant une interaction de type hydrogène avec l'atome d'oxygène du cycle η^5 -oxocyclohexadiényle (catégorie **C1**) **XXXVII.2PhOH** (1520 cm⁻¹), **XXXVII.PhOH.0,5C₆H₅Me** (1532 cm⁻¹) et **XXXVII.MeOH** (1550 cm⁻¹). Nous pouvons déduire d'après ces valeurs que l'interaction de type hydrogène induit un effet bathochrome sur la position de la bande relative aux vibrations d'élongation de la liaison C=O du cycle η^5 -oxocyclohexadiényle.

Les valeurs des déplacements chimiques des protons du cycle η^5 -oxocyclohexadiényle sont comprises entre 3,77 et 5,62 ppm. Dans les complexes de ruthénium(II) η^6 -C₆H₅OR (R =H, ou Me), le déplacement de ces protons est compris entre 5,80 et 6,41 ppm.^[22] L'intervalle des déplacements chimiques des protons est plus déplacé vers les champs forts dans un cycle η^5 -oxocyclohexadiényle en comparaison avec un cycle η^6 -C₆H₅OR (R =H, ou Me).

Dans le spectre RMN ¹³C{¹H}, le signal RMN de l'atome de carbone CO dans le cycle η^5 -C₆H₄O est observé entre 162,0 et 169,9 ppm. Ces valeurs sont plus importantes que celles relevées pour le complexe **XLV** de la catégorie **C1**. Il est possible de postuler que l'établissement d'une interaction de type hydrogène avec l'oxygène du cycle augmente partiellement la valeur de la charge partielle δ⁺ du carbone de la fonction carbonyle du cycle η^5 -oxocyclohexadiényle conduisant à cette différence au niveau du déplacement chimique du carbone CO.

Dans les complexes de ruthénium(II) $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4\text{OR}$ (R =H, ou Me) la valeur du déplacement chimique du carbone COR est situé entre 130 et 142 ppm.^[22] L'atome de carbone de la fonction carbonyle dans les complexes de ruthénium(II) $\eta^5\text{-oxocyclohexadiényle}$ possède une charge partielle δ^+ plus prononcée que dans le cas d'un carbone d'une fonction éther ou phénol. Pour cette raison, le signal en RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ du carbone CO est déplacé vers les champs faibles dans le cas de la coordination $\eta^5\text{-oxocyclohexadiényle}$ que l'on trouve dans les complexes $\eta^5\text{-oxocyclohexadiényle}$ décrits précédemment quelque soit la catégorie **C1** ou **C2**.

Les autres atomes de carbone du cycle $\eta^5\text{-C}_6\text{H}_5\text{O}$ dans les complexes de la catégorie **C2** sont observés entre 61,3 et 101,4 ppm. Le déplacement de ces carbones vers les champs forts est lié à la coordination du cycle au métal. Les déplacements chimiques de ces carbones dépendent de la nature des substituants du cycle. Dans les complexes de ruthénium(II) $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{OR}$ (R =H, ou Me), le déplacement chimiques de ces carbones est compris entre 77 et 97 ppm.^[22]

III.2.b. Etude cristallographique des complexes de ruthénium(II) $\eta^5\text{-oxocyclohexadiényle}$ « en tabouret de piano »

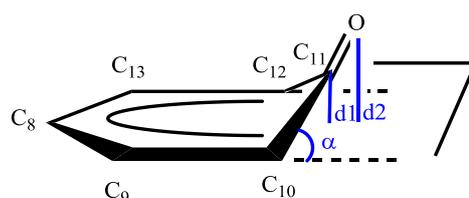


Figure 5 Numérotation des atomes de carbones du cycle $\eta^5\text{-oxocyclohexadiényle}$ et représentation des paramètres α , **d1** et **d2**

α désigne l'angle défini par le plan du fragment pentadiényle formé par les atomes de carbones C8-C10, C12 et C13 et le plan formé par les atomes de carbones C10-C12 et l'atome d'oxygène O.

d1 désigne la distance entre l'atome de carbone C11 et le plan du fragment pentadiényle formé par les atomes de carbones C8-C10, C12 et C13.

d2 désigne la distance entre l'atome d'oxygène O et le plan du fragment pentadiényle formé par les atomes de carbones C8-C10, C12 et C13.

i. Catégorie C1 : complexes possédants une interaction hydrogène avec l'atome d'oxygène du cycle η^5 -oxocyclohexadiényle

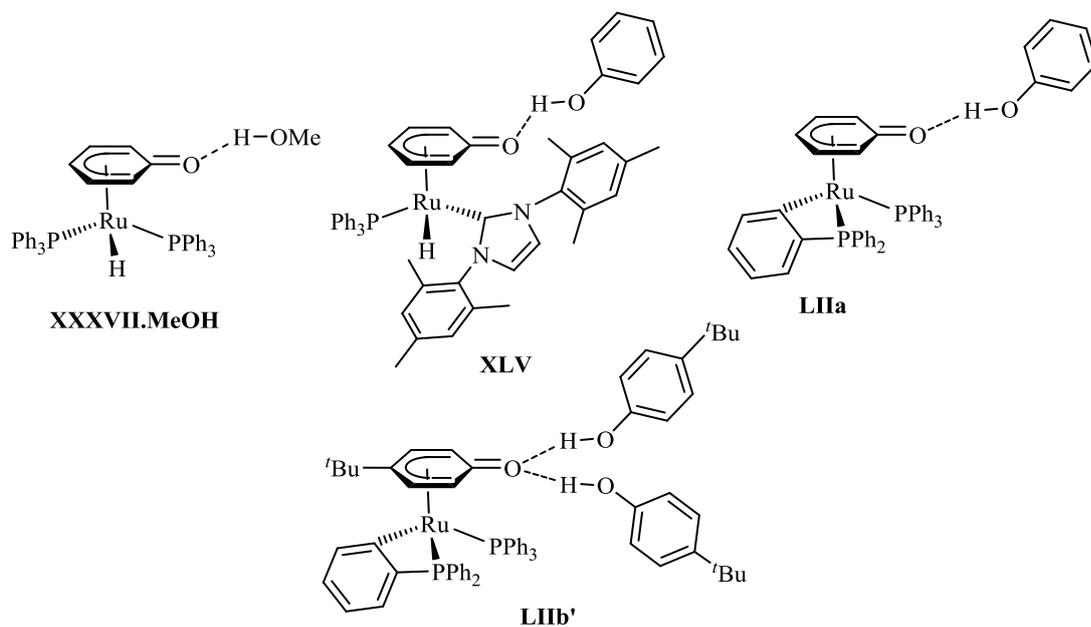


Figure 6 Complexe de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle de la catégorie **C1** dont les structures ont été identifiées par diffraction des rayons X

Les principales longueurs de liaisons et les angles les plus caractéristiques des complexes de la catégorie **C1** (figure 6) sont présentés dans le tableau 1 et sont discutés ci-dessous. Il est à noter que nous n'avons pas pu nous procurer le fichier RX du complexe **XXXVII.MeOH** dont la publication date de 1976.

Tableau 1 Distances interatomiques (Å) et angles de liaisons (°) les plus caractéristiques des complexes de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle de la catégorie **C1**

Complexe	C11-O	C11-C	C-C pentadiényle	C11-Ru	Ru-C	d1	d2	α
XXXVII. MeOH	1,277	-	-	-	-	0,185	0,409	
XLV	1,275	1,448	[1,395 - 1,415]	2,566	[2,204 - 2,358]	0,216	0,473	13,21
		1,422						
LIIa	1,260	1,435	[1,394 - 1,412]	2,478	[2,220 - 2,279]	0,181	0,370	10,29
		1,445						
LIIb	1,286	1,428	[1,405 - 1,418]	2,452	[2,230 - 2,357]	0,200	0,418	11,46
		1,425						

La distance de la liaison C11-O varie entre 1,260 et 1,286 Å. Ces valeurs sont en accord avec le caractère double de la liaison C=O. En effet, ces valeurs sont très proches de la longueur de liaison CO de 1,22 Å dans une benzoquinone par comparaison avec la longueur de liaison COH de 1,36 Å dans le phénol.

Les liaisons C11-C10 et C11-C12 sont généralement plus longues que le reste des liaisons C-C du cycle. Ceci confirme la nature pentadiényle du fragment du cycle formé par les atomes de carbones C8-C10, C12 et C13. La distance Ru-C11 dont la valeur est comprise entre 2,452 et 2,566 Å est plus longue que les distances entre le ruthénium et les autres atomes de carbone du fragment pentadiényle. Elles sont comprises entre 2,204 et 2,358 Å. La distance **d1** entre l'atome de carbone C11 et le plan défini par le fragment pentadiényle est comprise entre 0,181 et 0,216 Å. La distance **d2** entre l'atome d'oxygène O et le plan défini par le fragment pentadiényle est comprise entre 0,370 et 0,473 Å. La valeur de l'angle α entre le plan du fragment pentadiényle et le plan formé par les atomes de carbones C10-C12 et l'oxygène O est comprise entre 10,29 et 13,21°. Ces paramètres géométriques démontrent que le cycle η^5 -oxocyclohexadiényle dans l'ensemble de ces complexes n'est pas plan ; le carbone C11 de la fonction carbonyle C11-O se situe au dessus du plan formé par le fragment pentadiényle du cycle.

ii. **Catégorie C2 (cf C1)**

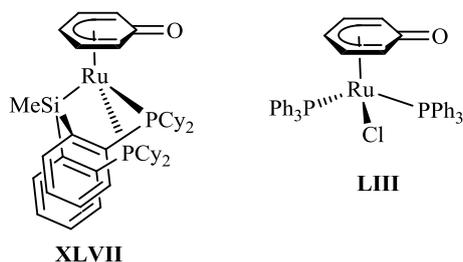


Figure 7 Structure moléculaire des complexes de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle de la catégorie **C2** dont les structures ont été identifiées par diffraction des rayons X

Les principales longueurs de liaisons et les angles les plus caractéristiques des complexes de la catégorie **C2** (figure 7) sont présentés dans le tableau 2 et sont discutés ci-dessous.

Tableau 2 Distances interatomiques (Å) et angles de liaisons (°) les plus caractéristiques des complexes de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle de la catégorie **C2**

Complexe	C11-O	C11-C	C-C pentadiényle	C11-Ru	Ru-C	d1	d2	α
XLVII	1,249	1,453 1,438	[1,392 ; 1,408]	2,582	[2,217 ; 2,418]	0,191	0,419	11,84
LIII	1,248	1,417 1,453	[1,376 ; 1,425]	2,536	[2,192 ; 2,319]	0,202	0,419	11,99

La distance de la liaison C11-O dans les complexes **XLVII** et **LIII** est égale respectivement à 1,249 et 1,248 Å. Ces valeurs sont en accord avec le caractère double de la liaison CO. Dans les complexes de catégorie **C1**, les distances C11-O sont comprises entre 1,260 et 1,286 Å. Elles sont légèrement plus longues que les distances C11-O dans les deux complexes de la catégorie **C2**. Il est très vraisemblable que l'interaction de type hydrogène entre l'oxygène du cycle et la molécule d'alcool ou d'ArOH contribue à l'allongement de la liaison C11-O.

Dans le complexe **XLVII**, les liaisons C11-C10 (1,453 Å) et C11-C12 (1,438 Å) sont plus longues que le reste des liaisons C-C du cycle qui sont comprises entre 1,32 et 1,408 Å. Ceci confirme la nature

pentadiènyle du fragment du cycle formé par les carbones C8-C10, C12 et C13. La distance Ru-C11 égale à 2,582 et 2,536 Å respectivement dans les complexes **XLVII** et **LIII** est plus longue que celles entre le ruthénium et le reste des atomes de carbone du fragment pentadiènyle. Celles-ci sont comprises entre 2,217 et 2,418 Å et 2,192 et 2,319 Å respectivement dans les complexes **XLVII** et **LIII**. L'atome de carbone C11 se positionne à une distance **d1** égale à 0,191 et 0,202 Å en dehors du plan défini par le fragment pentadiènyle (C8-C10, C12, C13) respectivement dans les complexes **XLVII** et **LIII**. La distance **d2** est identique dans ces deux complexes et elle est égale à 0,419 Å. L'angle α entre le plan du pentadiènyle et le plan défini par les carbones C10-C12 et O est égal à 11,84° et 11,99° respectivement dans les complexes **XLVII** et **LIII**.

III.3. Réactivité des complexes de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiènyle « en tabouret de piano »

Dans la littérature, l'étude de la réactivité des complexes de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiènyle « en tabouret de piano » est très limitée. Les seuls exemples de réactivité décrits sont relatifs à l'ajout d'une source de chlorure sur les complexes **XXXVII** et **LI**^[16d] (Schéma 28) et l'ajout de dihydrogène sur les complexes **XLIII** et **LVI**^[17b] (Schéma 29).

L'addition de HCl sur le complexe **XXXVII** (R =H) conduit à la formation du complexe de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiènyle « en tabouret de piano » **LIII** par substitution du ligand hydruro par le chlorure et départ d'une molécule de H₂. L'addition de HCl sur le complexe **LI** (R = ^tBu), conduit à la protonation de l'oxygène du cycle et la formation du complexe cationique de ruthénium(II) η^6 -phénol **LIV** (Schéma 28). Les auteurs postulent que la réactivité du complexe de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiènyle **XXXVII** vis-à-vis des sources d'ion chlorure est due à la déficience électronique du centre métallique entraînée par l'absence d'un groupement donneur sur le cycle η^5 -oxocyclohexadiènyle par comparaison avec le complexe **LI** qui possède un groupement donneur en électron *tert*-butyl en position para de l'atome d'oxygène sur le cycle η^5 -oxocyclohexadiènyle.

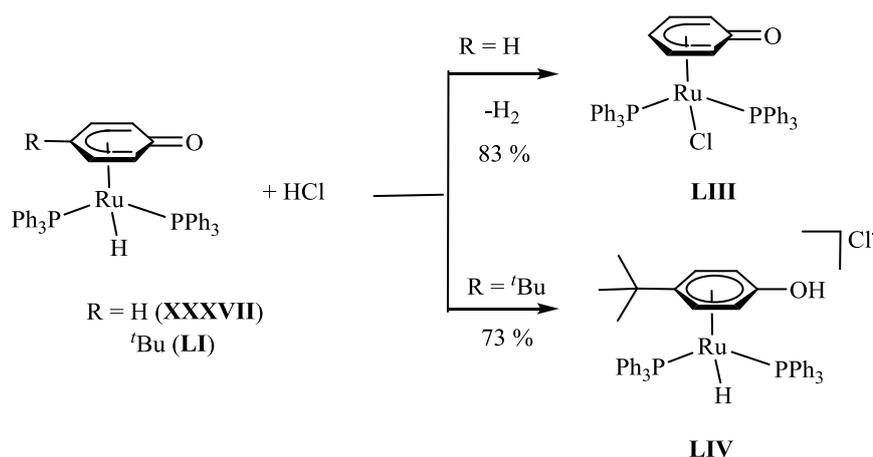


Schéma 28 Réactivité des complexes de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle « en tabouret de piano » **XXXVII** et **LI** vis-à-vis de HCl

Le complexe de ruthénium(II) η^6 -phénol **LIV** a été caractérisé par RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, RMN ^1H et par diffraction des rayons X. Le spectre RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ du complexe **LIV** révèle un signal singulet situé à 52,5 ppm correspondant au déplacement chimique des deux ligand triphénylphosphine PPh₃. Après protonation de l'oxygène du cycle η^5 -oxocyclohexadiényle, le signal RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ des ligands PPh₃ évolue légèrement de 7 ppm vers les champs faibles par rapport au complexe η^5 -oxocyclohexadiényle de départ **LI** ($\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ 59,3). Les protons des groupements CH du cycle η^6 -4-^tBuC₆H₄OH dans le complexe **LIV** sont équivalents deux à deux et sont observés en RMN ^1H à 3,94 et 5,63 ppm. Le proton OH de la fonction phénol est observé à 8,87 ppm sous forme d'un signal singulet large. Les protons du cycle η^5 -4-^tBuC₆H₄O dans le complexe **LI** sont équivalents deux à deux et sont observés à 3,85 et 5,12 ppm. L'intervalle des déplacements chimiques des protons CH du cycle évolue vers les champs faibles après passage du cycle du mode de coordination η^5 dans le complexe **LI** au mode de coordination η^6 dans le complexe **LIV**.

L'étude de la structure obtenue par diffraction des rayons X du complexe **LIV** confirme sa nature cationique par la présence du contre anion chlorure dans sa structure moléculaire. La distance O-C11 est égale à 1,338(3) Å. Ceci est en accord avec le caractère simple de la liaison. En effet, cette valeur est très proche de la longueur de liaison CO de 1,36 Å dans le phénol par comparaison avec la longueur de liaison CO de 1,22 Å dans la benzoquinone. Les longueurs de liaison C11-C10 (1,423(4) Å) et C11-C12 (1,394(4) Å) sont comparables avec le reste des distances C-C du cycle dont les valeurs sont comprises entre 1,405(4) et 1,429(4) Å. L'atome de carbone C11 se rapproche légèrement du métal. La distance C11-Ru est égale à 2,438(3) Å dans le complexe η^6 -4-^tBuC₆H₄OH **LIV**. Les distances entre le ruthénium et les autres atomes de carbone du cycle sont comprises entre 2,247(3) et 2,329(3) Å. L'atome de carbone C11 est éloigné du centre métallique par rapport aux autres carbones du cycle. Les atomes C11 et O1 se positionnent à des distances **d1** et **d2** égales à 0,149 et 0,399 Å

respectivement en dehors du plan défini par les atomes de carbones C8-C10, C12 et C13. La valeur de l'angle α entre le plan défini par C8-C10, C12 et C13 et celui défini par C10-C12 et O est égale à $11,00^\circ$. Cette valeur est très proche de celles relevées pour les complexes η^5 -oxocyclohexadiényle. Le cycle η^6 -4-*t*-BuC₆H₄OH dans le complexe **LIV** n'est pas plan.

La réaction du complexe η^5 -oxocyclohexadiényle **LIII** avec le dihydrogène H₂^[17b] conduit à la formation du complexe dihydruro η^6 -phénol **LVII**. Cette réaction correspond à une activation de la molécule de H₂ par le complexe **LIII**. Le complexe **LVII** n'a pas été isolé. La réaction du complexe **LVI** avec le dihydrogène H₂ conduit à la formation du complexe η^5 -oxocyclohexadiényle **LIII** et du complexe dihydruro η^6 -phénol **LVII**, la proportion du mélange obtenu n'a pas été indiquée par les auteurs (Schéma 29).

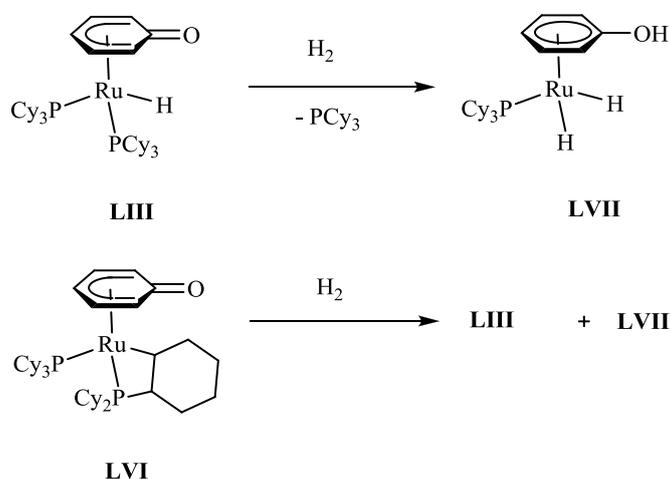


Schéma 29 Réactivité des complexes **LIII** et **LVII** vis-à-vis du dihydrogène

Le complexe **LVII** a été caractérisé par RMN ¹H et RMN ¹³C{¹H}. Les protons des groupements CH du cycle η^6 -phénol dans le complexe **LVII** sont observés en RMN ¹H entre 5,16 et 5,33 ppm. Les protons des groupements CH du cycle η^5 -C₆H₅O dans le complexe **LIII** sont observés entre 4,34 et 5,56 ppm. Le proton OH n'a pas été observé. Après passage du cycle du mode de coordination η^5 dans le complexe **LIII** au mode de coordination η^6 dans le complexe **LVII**, les déplacements chimiques des protons des groupements CH du cycle se sont rapprochés. Les déplacements chimiques des carbones tertiaires de l'arène en RMN ¹³C{¹H} dans le complexe η^6 -phénol **LVII** sont compris entre 83,2 et 96,7 ppm. Ces valeurs sont comprises entre 69,9 et 96,0 ppm dans le complexe η^5 -oxocyclohexadiényle **LIII**. L'intervalle des déplacements chimiques des carbones tertiaires est devenu moins étendu après protonation du cycle. Le déplacement chimique de l'atome de carbone COH n'a pas été observé, car probablement dissimulé par le signal du solvant deutéré benzène (δ ¹³C{¹H} 128,4 ppm) d'après les auteurs.

IV Conclusion

Nous venons de présenter les différentes voies d'obtention des complexes chélates décrits dans la littérature et plus particulièrement les complexes de ruthénium(II) η^6 -arène chélates « en tabouret de piano ». Nous avons distingué trois grandes voies de synthèse : la chélation par réaction d'échange d'arènes, la coordination sur le métal d'un ligand lié à l' η^6 -arène et le couplage entre l' η^6 -arène et un autre ligand du complexe. Nous avons également présenté des exemples originaux qui font intervenir dans une étape de la transformation qui mène au complexe isolé une réaction d'isomérisation $\sigma \rightarrow \pi$ du mode de coordination d'un ligand incorporant un arène dans sa structure.

Nous avons poursuivi ensuite par une étude exhaustive de la synthèse, la caractérisation et la réactivité de l'ensemble des complexes de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle « en tabouret de piano » décrits dans la littérature. La synthèse des complexes de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle « en tabouret de piano » s'effectue par ajout de phénol ou de sel d'aryloxyde sur un complexe de ruthénium(II). Ce complexe comporte généralement une insaturation électronique, complexe à 16 électrons, et/ou des ligands de type X ou L labiles. Il existe un exemple dans la littérature relatif à la synthèse d'un complexe de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle « en tabouret de piano » par réaction de déshydrogénation d'une molécule de cyclohexanone.

Il est très important à noter qu'aucune des méthodes de synthèse décrites dans ce chapitre bibliographique ne permet d'avoir la coordination d'un cycle η^5 -oxocyclohexadiényle et d'une manière simultanée la chélation au centre métallique. Nous avons mis en point une méthode de synthèse originale, directe et efficace d'une famille de complexes de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle « en tabouret de piano » chélates que nous allons décrire dans le chapitre suivant.

V Références bibliographiques

- (1) (a) T. Naota, H. Takaya, S. Murahashi, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2599. (b) S. Murahashi, Ruthenium in Organic Synthesis, first ed. Wiley VCH, Weinheim, **2004**. (c) B.M. Trost, M.U. Frederiksen, M.T. Rudd, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 6630–6666. (d) M. Gómez, S. Jansat, G. Muller, G. Aullón, M.A. Maestro, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 4341.
-Alvarez, J. Diez, P. Crochet, V. Cadierno, *Organometallics*, **2010**, *29*, 3955.
- (3) (a) D. B. Grotjahn, D. A. Lev, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12232. (b) D. B. Grotjahn, E. J. Kragulj, C. D. Zeinalipour-Yazdi, V. Miranda-Soto, D. A. Lev, A. L. Cooksy, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*
- Garrido, Gimeno, *J. Dalton Trans.*, **2004**, 3635.
- (4) (a) J. W. Faller, P. P. Fontaine, *Organometallics*, **2005**, *24*, 4132. (b) J. W. Faller, B. J. Grimmond, D. G. D'Alliessi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 2525. (c) D. Carmona, C. Vega, N. Garc_a, F. J. Lahoz, S. Elipe, L. A. Oro, M. Pilar Lamata, F. Viguri, R. Borao, *Organometallics*, **2006**, *25*, 1592. (d) D. L. Davies, J. Fawcett, S. A. Garratt, D. R. Russell, *Organometallics*, **2001**, *20*, 3029.
- (5) (a) E. L. Dias, R. H. Grubbs, *Organometallics*, **1998**, *17*, 2758. (b) A. Furstner, M. Picquet, C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *Chem. Commun.*, **1998**, 1315. (c) L. Jafarpour, J. Huang, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics*, **1999**, *18*, 3760. (d) Y. Miyaki, T. Onishi, S. Ogoshi, H. Kurosawa, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, *616*, 135. (e) R. Castarlenas, C. Vovard, C. Fischmeister, P. H. Dixneuf, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4079.
- (6) (a) D. Huber, P. G. A. Kumar, P. S. Pregosin, A. Mezzetti, *Organometallics*, **2005**, *24*, 5221. (b) D. Huber, A. Mezzetti, *Tetrahedron Asymmetry*, **2004**, *15*, 2193. (c) H. Nishiyama, N. Soeda, T. Naito, Y. Motoyama, *Tetrahedron Asymmetry*, **1998**, *9*, 2865.
- (7) (a) I. Moldes, E. E. de, J. I Ros, A. Alvarez-Larena, J. F. Piniella, *J. Organomet. Chem.*, **1998**, *566*, 165. (b) R. Bhalla, C. J. Boxwell, S. B. Duckett, P. J. Dyson, D. G. Humphrey, J. W. Steed, P. Suman, *Organometallics*, **2002**, *21*, 924. (c) E. Cesarotti, I. Rimoldi, P. Spalluto, F. Demartin, *Tetrahedron Asymmetry*, **2007**, *18*, 1278. (d) C. Daguene, R. Scopelliti, P. J. Dyson, *Organometallics*, **2004**, *23*, 4849. (e) A. B. Chaplin, P. J. Dyson, *Organometallics*, **2007**, *26*, 2447.
- (8) (a) S. Hashiguchi, A. Fujii, J. Takehara, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 7562. (b) N. Uematsu, A. Fujii, S. Hashiguchi, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 4916. (c) R. Noyori, S. Hashiguchi, *Acc. Chem. Res.*, **1997**, *30*, 97. (d) M. J. Palmer, M. Wills, *Tetrahedron Asymmetry*, **1999**, *10*, 2045. (e) J. Soleimannejad, A. Sisson, C. White, *Inorg. Chim. Acta*, **2003**, *352*, 121. (f) J. Hannedouche, G. J. Clarkson, M. Wills, *Journal of American Chemical Society*, **2004**, *126*, 986. (g) A. M. Hayes, D. J. Morris, G. J. Clarkson, M. Wills, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 7318. (h) F. K. Cheung, A. M. Hayes, J. Hannedouche, A. S. Y. Yim, M. Wills, *J. Org. Chem.*, **2005**, *70*, 3188. (i) D. J. Morris, A. M. Hayes, M. Wills, *Journal of Organic*

- Chemistry*, **2006**, *71*, 7035. (j) F. Kei Cheung, A. M. Hayes, D. J. Morris, M. Wills, *Organic Biomolecular Chemistry*, **2007**, *5*, 1093. (k) F. K. Cheung, C. Lin, F. Minissi, A. L. Crivillé, M. A. Graham, D. J. Fox, M. Wills, *Organic Letters*, **2007**, *22*, 4659. (l) F. K. Cheung, M. A. Graham, F. Minissi, M. Wills, *Organometallics*, **2007**, *26*, 5346. (m) S. Gladiali, E. Alberico, *Chem. Soc. Rev.*, **2006**, *35*, 226.,
- (9) (a) P. Singh, A. K. Singh, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2010**, 4187. (b) P. Singh, A. K. Singh, *Organometallics*, **2010**, *29*, 6433.
- (10) (a) Paul D. Smith et Anthony H. Wright, *J. Org. Chem.*, **1998**, *559*, 141. (b) F. Simal, D. Jan, A. Demonceau, A. F. Noels, *Tetrahedron Letters*, **1999**, *40*, 1653. (c) P. H. Dixneuf, *Chem., Eur. J.*, **2000**, *10*, 1847. (d) M. A. Bennett, A. J. Edwards, J. R. Harper, T. Khimyak, A. C. Willis, *Journal of Organometallic Chemistry*, **2001**, *629*, 7. (e) B. Cetinkaya, S. Demir, I. Ozdemir, L. Toupet, D. Sémeril, C. Bruneau, P. Dixneuf, *New Journal of Chemistry*, **2001**, *25*, 519. (f) S. Jung, K. Ilg, C. D. Brandt, J. Wolf, H. Werner, *Journal of Chemical Society, Dalton Transaction*, **2002**, 318. (g) B. Cetinkaya, S. Demir, I. Ozdemir, L. Toupet, D. Sémeril, C. Bruneau, P. Dixneuf, *Chemistry an european journal*, **2003**, *9*, 2323. (h) K. Umezawa-vizzini, I. Y. Guzman-Jimenez, K. H. Whitmire, T. R. Lee, *Organometallics*, **2003**, *22*, 3059 (i) I. Ozdemir, S. Demir, B. Cetinkaya, L. Toupet, R. Castarlenas, C. Fischmeister, P. Dixneuf, *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2007**, 2862. (j) M. Melchart, A. Habtemariam, O. Novakova, S. A. Moggach, F. P. A. Fabbiani, S. Parsons, V. Brabec, P. J. Sadler, *Inorganic Chemistry*, **2007**, *46*, 8950 (k) M. J. L. Tshan, G. Suss-Fink, F. Chérioux, B. Therrien, *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2007**, 3091. (l) D. Arquier, L. Vendier, K. Miqueu, J.M. Sotiropoulos, S. Bastin, A. Igau, *Organometallics*, **2009**, *28*, 4945. (m) A. M. Pizarro, M. Melchart, A. Habtemariam, L. Salassas, F. P. A. Fabbiani, S. Parsons, P. J. Sadler, *Inorganic Chemistry*, **2010**, *49*, 3310.
- (11) (a) B. Therrien, T. R. Ward, M. Pilkington, C. Hoffmann, F. Gilardoni, J. Weber, *Organometallics*, **1998**, *17*, 330. (b) A. F. Noels, *J. Org. Chem.*, **2000**, *606*, 55 (c) B. Rieger, *J. Mol. Cat. A : Chemical*, **2000**, *160*, 23 (d) R. Hermatschweiler, P. S. Pregosin, A. Albinati, S. Rizzato, *Inorganica Chimica Acta*, **2003**, *354*, 90. (e) J. W. Faller et D. G. D'Alliessi, *Organometallics*, **2003**, *22*, 2749. (f) P. Pinto, G. Marconi, F. W. Heinemann, U. Zennek, *Organometallics*, **2004**, *23*, 374. (g) P. Pinto, A. W. Gotz, G. Marconi, B. A. Hess, A. Marinetti, H. Baier, F. W. Heinemann, U. Zennek, *Organometallics*, **2006**, *25*, 2607 (h) D. Huber, P. G. A. Kumar, P. S. Pregosin, I. S. Mikhel, A. Mezzetti, *Helvetica Chimica Acta*, **2006**, *89*, 1696. (i) J. W. Faller, P. P. Fontaine, *Journal of Organometallic Chemistry*, **2007**, *692*, 976. (j) J. W. Faller, P. P. Fontaine, *Organometallics*, **2007**, *26*, 1738. (k) H. Karabiyik, R. Kiliçarslan, M. Aygun, B. Cetinkaya, S. Garcia-Granda, *Solid State Science*, **2008**, *10*, 104. (l) I. Weber, F. W. Heinemann, W. Bauer, S. Superchi, A. Zahl, D. Richter, U. Zennek, *Organometallics*, **2008**, *27*, 4116. (m) R. Aznar, G. Muller, D. Sainz, M. Font-Bardia, X. Solans, *Organometallics*, **2008**, *27*, 1967. (n) F. Nicks, R. Aznar, D. Sainz, G. Muller, A. Demonceau, *European Journal of Organic Chemistry*, **2009**, 5020.

- (12) (a) B Therrien et T. R. Ward, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, *3*, 405. (b) B. Therrien et T. R. Ward, *Angew. Organometallics.*, **1999**, *18*, 1565. (c) Y. Miyaki, T. Onishi, H. Kurosawa, *Inorganica Chimica Acta*, **2000**, *369*, 300. (d) G. Marconi, H. Baier, F. W. Heinemann, P. Pinto, H. Pritzkow, U. Zennek, *Inorganica Chimica Acta*, **2003**, *352*, 188. (e) C. Scolaro, T. J. Geldbach, S. Rochas, A. Dorcier, C. Gossens, A. Bergamo, M. Cocchietto, I. Travernelli, G. Sava, U. Rothlisberger, P. Dyson, *Organometallics*, **2006**, *25*, 756. (f) T. J. Geldbach, G. Laurency, R. Scopelliti, P. Dyson, *Organometallics*, **2006**, *25*, 733. (g) R. Kitaura, Y. Miyaki, T. Onishi, H. Kurosawa, *Inorganica Chimica Acta*, **2002**, *334*, 142.
- (13) (a) M. A. Bennett, L. Y. Goh, Anthony C. Willis, *Journal of Chemical Society, Chemical Communication*, **1992**, 1180. (b) K. Y. Ghebreyessus, J. H. Nelson, *Organometallics*, **2000**, *19*, 3387. (c) J. H. Nelson, K. Y. Ghebreyessus, V. C. Cook, A. J. Edwards, W. Wielandt, S. B. Wild, A.C. Willis, *Organometallics*, **2002**, *21*, 1727. (d) R. M. Bellabarba, G. C. Saunders, S. Scott, *Inorganic Chemistry Communication*, **2002**, *5*, 15.
- (14) (a) C. J. D. Reijer, H. Ruegger, P. Pregosin, *Organometallics*, **1998**, *17*, 5213. (b) C. J. D. Reijer, M. Worle, P. Pregosin, *Organometallics*, **2000**, *19*, 309. (c) J. L. Snelgrove, J. C. Conrad, M. D. Eelman, M. M. Moriarty, G. P. A. Yap, D. E. Fogg, *Organometallics*, **2005**, *24*, 103.
- (15) D'autres dénominations ont été trouvées dans la littérature comme η^5 -phenoxo et η^5 -cyclohexadiénoyle.
- (16) (a) D. J. Cole-Hamilton, R. J. Young, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1976**, 1995. (b) K. Abdur-Rashid, T. Fedorkiw, A. J. Lough, R. H. Morris, *Organometallics*, **2004**, *23*, 86. (c) M. C. MacInnis, R. McDonald, M. J. Ferguson, S. Tobisch, L. Turculet, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 13622. (d) J.L. Snelgrove, J.C. Conrad, G.P.A. Yap, D.E. Fogg, *Inorganica Chimica Acta*, **2003**, *345*, 268.
- (17) (a) R. Obeso Rosete, D. J. Cole-Hamilton, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1979**, 1618 (b) M. L. Christ, S. Sabo-Etienne, G. Chung, B. Chaudret, *Inorganic Chemistry* **1994**, *33*, 5316. (c) J. N. Coalter, J. C. Huffman, W. E. Streib, K. G. Caulton, *Inorganic Chemistry*, **2000**, *39*, 3757. (d) G. Ferrando-Miguel, P. Wu, J. C. Huffman, K. G. Caulton, *New journal of Chemistry*, **2005**, *29*, 193.
- (18) Il est à noter que les complexes chélates incorporant le ligand aryloxyde bidente O-MOP ayant un mode de coordination $\eta^1:\eta^6$ ont été identifiés; cf ref 5c.
- (19) Par exemple : (a) S. D. Loren, B. K. Campion, R. H. Heyn, T. D. Tilley, B. E. Bursten, K. W. Luth, *Journal of American Chemical Society*, **1989**, *111*, 4712. (b) U. Koelle, A. Hornig, U. Englert, *Organometallics*, **1994**, *13*, 4064. (c) R. P. Hughes, X. Zheng, C. A. Morse, O. J. Curnow, J. R. Lompfrey, A. L. Rheingold, G. P. A. Yap, *Organometallics*, **1998**, *17*, 457.
- (20) M. A. Bennett, A. K. Smith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1974**, 233.
- (21) K. Osakada, K. Ohshiro, A. Yamamoto, *Organometallics* **1991**, *10*, 404.

(22) (a) X. D. He, B. Chaudret, F. Dahan, Y-S. Huang, *Organometallics*, **1991**, *10*, 970. (b) U. Koelle, C. Weischadel, U. Englert, *Journal of Organometallic Chemistry*, **1995**, *490*, 101. (c) T. Kondo, F. Tsunawaki, Y. Ura, K. Sadaoka, T. Iwasa, K. Wada, T-A. Mitsudo, *Organometallics*, **2005**, *24*, 905.

CHAPITRE II

VOIES DE SYNTHÈSE DU PREMIER

COMPLEXE DE RUTHÉNIUM(II) η^5 -

OXOCYCLOHEXADIÈNYLE CHÉLATE

I Introduction

Dans la littérature, il est connu que la famille des complexes de ruthénium(II) η^6 -arène en « tabouret de piano » **F1** (Figure 1) tient une place très importante dans un grand nombre de transformations catalytiques. La perte du ligand arène durant le cycle catalytique peut entraîner parfois la chute de l'activité du catalyseur. Pour contourner ce processus de décomposition, le procédé de choix consiste à préparer les complexes de ruthénium(II) arène chélates correspondants **F2** (Figure 1).^[1-6] Après chélation, la stabilité thermique et chimique de ces complexes de ruthénium(II) arène se trouvent alors renforcée par rapport à leurs homologues non-chélates. Cela se traduit ensuite par une meilleure activité de ces catalyseurs chélates par rapport à leurs analogues non chélates.^{[4g-m],[7]}

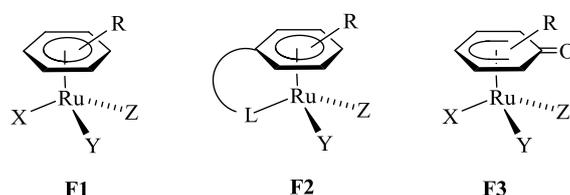


Figure 1 Représentation schématique des complexes de ruthénium(II) de type **F1-F3**

L'étude de la littérature révèle que la chimie des complexes de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle « en tabouret de piano » **F3** (Figure 1) n'est pas très étendue.^[8-10] Les structures déterminées par diffraction des rayons X à l'état solide de ces entités sont rares^[9] et les complexes chélates correspondants sont encore inconnus.^[11] On peut anticiper que la présence du groupement fonctionnel de type carbonyle C=O sur le cycle à 6 chaînons dans les complexes de ruthénium(II) « en tabouret de piano » peut conférer à ces complexes des propriétés originales qui pourront être exploitées pour des transformations catalytiques. Avant nos travaux, aucun complexe de métal de transition η^5 -oxocyclohexadiényle n'avait été testé comme catalyseur ou précurseur catalytique dans une transformation chimique.

Nous avons choisi de développer une nouvelle famille de complexes de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle « en tabouret de piano » incorporant un ligand chélatant de type *N*-phosphinoamidine. Le ligand *N*-phosphinoamidine utilisé dans cette étude est constitué d'un groupement phosphoré de type phosphine -P< directement lié à l'atome d'azote imino de la fonction amidine >N-C(R₃)=N-. Le substituant R₃ de l'atome de carbone imino dans notre étude correspond à un groupement aryle (Figure 2). Les avantages de cette famille de ligand tiennent à la simplicité de sa préparation, à la possibilité de moduler les propriétés stériques et électroniques des sites de coordination et surtout à la faculté de l'angle de liaison C-N-P dans le ligand *N*-phosphinoamidine à s'adapter aux contraintes de la coordination qu'impose le fragment métallique en jeu. Cet angle C-N-P peut en effet varier d'une valeur de 119,2(2)° à 132,7(3)°.^[2]

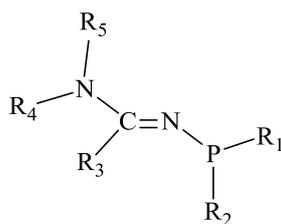


Figure 2 Formule générale de la *N*-phosphinoamidine utilisée dans notre étude (R_3 = Aryle).

Dans ce chapitre, nous décrivons trois voies de synthèse du premier complexe de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle chélate dont la structure est caractérisée par diffraction des rayons X. La première voie, **A**, comporte 5 étapes et met en jeu un complexe de ruthénium(II) η^6 -siloxybenzène chélate que l'on transforme en complexe η^5 -oxocyclohexadiényle chélate correspondant. La deuxième voie de synthèse, **B**, comporte également 5 étapes et fait intervenir le premier complexe dimère de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle chélate. La troisième voie de synthèse, **C**, comporte seulement 3 étapes, et permet d'obtenir le complexe de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle chélate de manière rapide et efficace à partir du même complexe dimère de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle chélate formé dans la voie **B**.

II Voie A de synthèse du complexe de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle- κ^1 -*P-N*-phosphinoamidine chélate **5**

La voie **A** de synthèse du complexe de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle- κ^1 -*P-N*-phosphinoamidine chélate **5** est représentée dans le schéma 1. Cette voie **A** comporte 5 étapes de synthèse. Nous allons procéder maintenant à la description de la première étape qui est la synthèse du ligand *N*-phosphinoamidine $t\text{Pr}_2\text{N}-\text{C}(\text{ArOSi})=\text{NPh}_2$ **1** ($\text{ArOSi} = t\text{BuMe}_2\text{SiO}-\text{C}_6\text{H}_4-$).

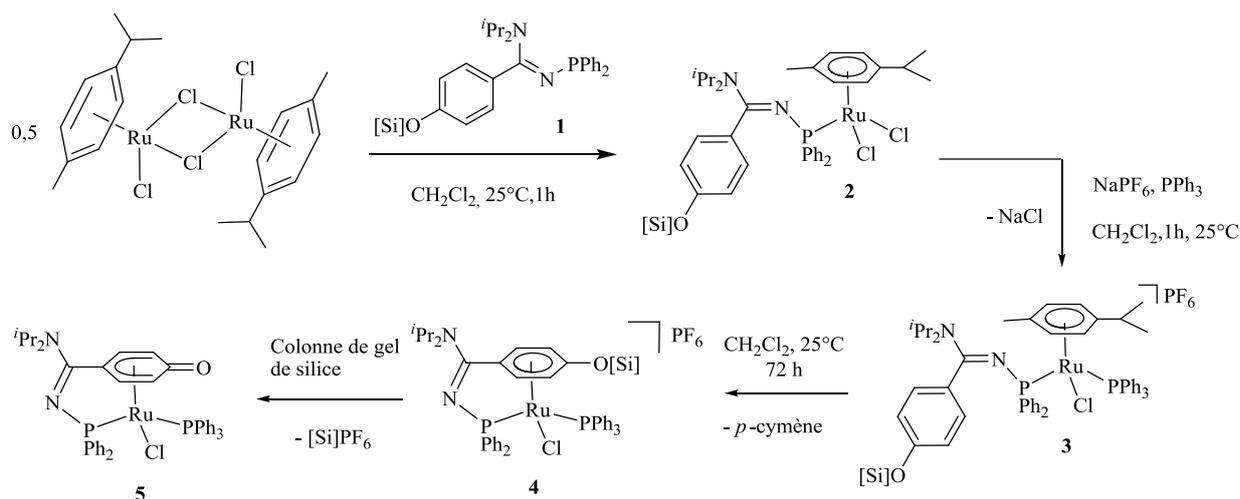


Schéma 1 Voie A de synthèse du complexe de ruthénium(II) η^5 -cyclohexadiényle- κ^1 -P-N-phosphinoamidine chélate **5** ([Si] = SiMe₂^tBu)

II.1. Préparation du ligand N-phosphinoamidine Ph₂P-N=C(N^tPr₂)(ArOSi) **1**

La synthèse du ligand N-phosphinoamidine ${}^t\text{Pr}_2\text{N}-\text{C}(\text{ArOSi})=\text{NPPh}_2$ **1** (ArOSi = ^tBuMe₂SiO-C₆H₄-) consiste en l'addition dans un premier temps du sel de lithium de la diisopropylamine ${}^t\text{Pr}_2\text{NLi}$ (LDA) sur le Ar-C≡N, suivie de l'ajout d'un équivalent de chlorodiphénylphosphine Ph₂PCl. Notre réactif de départ est le 4-cyanophénol. Dans une première étape il est nécessaire de protéger la fonction phénol. Nous avons choisi le groupement silylé tert-butyldiméthylsilyle -SiMe₂^tBu (TBDMS). La réaction de protection du groupement phénol est effectuée en faisant réagir le 4-cyanophénol avec le tert-butyldiméthylchlorosilane en présence d'un excès d'imidazole dans le THF à reflux pendant 18h. En RMN ¹H, on observe dans le mélange réactionnel la formation du 4-tert-butyldiméthylsilyloxybenzonnitrile **X1** de manière quantitative (Schéma 2).

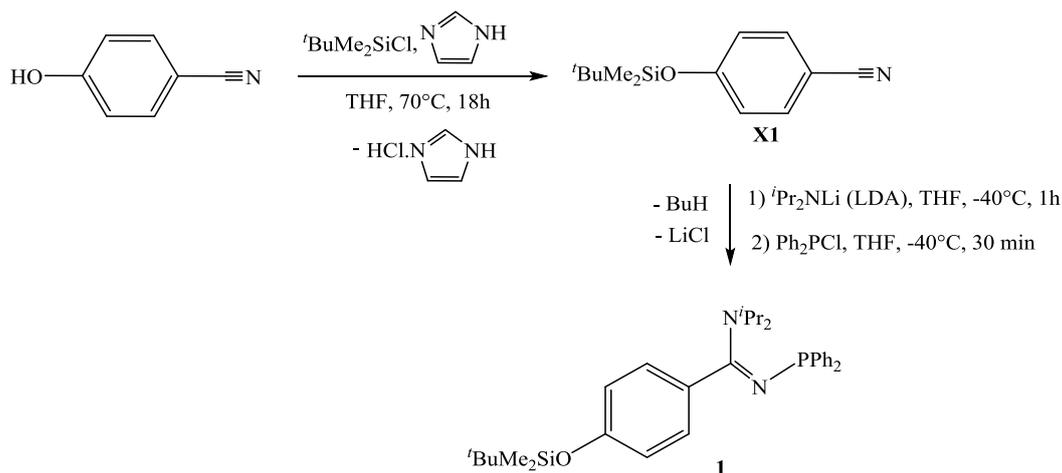


Schéma 2 Préparation du ligand *N*-phosphinoamidine **1**

Il est également possible d'utiliser le DMF comme solvant. Dans ce cas, la réaction s'effectue à température ambiante pendant 18 h. Nous avons choisi d'utiliser le THF car il est tout d'abord plus aisé à évaporer et qu'il permet la précipitation du sel formé après piégeage du HCl par l'imidazole. Le traitement du mélange réactionnel est ainsi réduit à une simple filtration suivi d'une séparation par colonne chromatographique. Il est à noter qu'il est possible d'observer, après un passage prolongé sur la colonne de silice, une hydrolyse partielle de **X1** pour donner le produit de départ, le 4-cyanophénol. Le composé **X1** est isolé avec un rendement de 80%. Il est possible de conserver le composé **X1** durant plusieurs mois sous atmosphère inerte.

La synthèse du ligand *N*-phosphinoamidine **1** est réalisée par l'addition successive du sel de lithium de la diisopropylamine (LDA) sur **X1** suivi de celle de la chlorodiphénylphosphine PPh_2Cl à -40°C dans le THF (Schéma 2). Ces étapes doivent être réalisées dans des conditions strictement inertes. Le composé **1** est sensible à l'oxygène et à l'eau ; il se présente sous forme d'une huile visqueuse de couleur jaune-brune. Le ligand **1** est soluble dans la majorité des solvants organiques. Il est possible de réaliser des extractions avec le pentane durant l'étape de purification de **1** qui est isolé avec un rendement de 75%.

Il est à noter que dans le mélange réactionnel nous avons observé la présence très minoritaire de l'oxyde de phosphine $^i\text{Pr}_2\text{N-C(Ar)=NP(O)Ph}_2$ dont le signal en $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ est situé à 31,0 ppm. Ce dernier a été éliminé après traitement.

L'analyse par spectroscopie de masse de la *N*-phosphinoamidine **1** révèle la présence du pic de l'ion moléculaire $[\text{M}+\text{H}]^+$ à m/z 519. Il est à noter qu'il est particulièrement important d'utiliser un solvant préalablement distillé et dégazé pour obtenir cette analyse.

En RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, le déplacement chimique du composé **1** est observé à 42,6 ppm sous forme d'un signal singulet intense. En RMN ^1H , on observe les signaux correspondants aux groupements isopropyles, phényles ainsi que le groupement protecteur $-\text{SiMe}_2^t\text{Bu}$ du composé **1**.

En RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, le déplacement chimique du carbone imino de la fonction amidine $>\text{N}-\text{C}(\text{Ar})=\text{N}-$ du composé **1** est observé à 165,5 ppm avec une constante de couplage $^2J_{\text{CP}}$ de 28,8 Hz. Ces valeurs sont caractéristiques des carbone imino $>\text{C}=\text{N}-$ des composés *N*-phosphinoamidines. En effet cet atome de carbone résonne dans une région comprise entre 160 et 173 ppm avec une valeur de la constante de couplage $^2J_{\text{CP}}$ comprise entre 20 et 30 Hz.^[12]

Nous disposons maintenant du ligand phosphoré **1**, nous allons le coordonner dans la prochaine étape au fragment métallique $[(p\text{-cymène})\text{RuCl}_2]$.

II.2. Synthèse et caractérisation du complexe de ruthénium(II) κ^1 -*P-N*-phosphinoamidine linéaire



II.2.a. Coordination du ligand *N*-phosphinoamidine sur le complexe dimère de ruthénium(II) $[(p\text{-cymène})\text{RuCl}_2]_2$

La réaction du ligand **1** avec le complexe dimère de ruthénium $[(p\text{-cymène})\text{RuCl}_2]_2$ dans le CH_2Cl_2 à température ambiante conduit à la formation quantitative du complexe **2** attendu dans lequel l'atome de phosphore est coordonné au ruthénium (Schéma 3). Après purification par lavage à l'éther, le complexe **2** est obtenu sous forme d'une poudre orange stable à l'air avec un rendement de 91%. Le composé **2** peut être conservé pendant plusieurs mois sous atmosphère inerte.

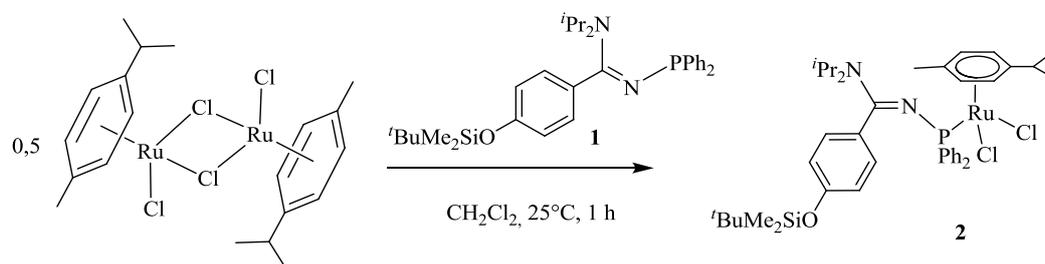


Schéma 3 Synthèse du complexe de ruthénium(II) κ^1 -*P-N*-phosphinoamidine linéaire **2**

En spectroscopie de masse, nous n'observons pas le pic correspondant à l'ion moléculaire pour le complexe **2**. Les pics de plus grande intensité correspondent à l'ion issu de la décooordination du chlore $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ ainsi qu'à l'ion issu de la décooordination du chlore et du ligand *p*-cymène $[\text{M}-\text{Cl}-p\text{-cymène}]^+$ à respectivement m/z 789 et m/z 655.

Le spectre infrarouge du complexe **2** révèle une bande de vibration intense correspondant à la vibration d'élongation ν (C-O) à 1253 cm^{-1} . Les bandes d'absorption intenses à 1543 et 1504 cm^{-1} sont caractéristiques des vibrations d'élongation des doubles liaisons ν (C=C) des cycles aromatiques. La bande de vibration à 1574 cm^{-1} est relative à la vibration d'élongation de la liaison ν (C=N) de la fonction amidine.^[2]

En RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, le déplacement chimique du composé **2** est observé à $45,4\text{ ppm}$ sous forme d'un signal singulet large. Le signal RMN du complexe **2** est très faiblement déplacé vers les basses fréquences par rapport au signal RMN du ligand libre **1** observé à $42,6\text{ ppm}$.

En RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, le déplacement chimique du carbone imino de la fonction amidine $>\text{N}-\text{C}(\text{Ar})=\text{N}-$ (Ar = $^t\text{BuMe}_2\text{SiO}-\text{C}_6\text{H}_4-$) dans le complexe **2** est observé à $164,5$ sous forme d'un signal singulet. Après coordination, le déplacement chimique du carbone imino de la fonction amidine $>\text{N}-\text{C}(\text{Ar})=\text{N}-$ est quasi identique à celui observé dans le ligand libre **1** à $\delta^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ $165,5\text{ ppm}$.

Nous allons poursuivre la caractérisation du complexe de ruthénium(II) linéaire **2** avec l'étude cristallographique de sa structure.

II.2.b. Etude cristallographique du complexe de ruthénium(II) κ^1 -P-N-phosphinoamidine linéaire **2**

Le complexe **2** cristallise dans le système triclinique, groupe spatial P -1 avec $a = 10.5674(5)\text{ \AA}$, $b = 13.5911(6)\text{ \AA}$, $c = 15.2689(6)\text{ \AA}$, $\alpha = 85.813(3)^\circ$, $\beta = 84.420(3)^\circ$, $\gamma = 81.729(4)^\circ$, $V = 2155.98(16)\text{ \AA}^3$, ρ (calc.) = 1.271 g/cm^3 .

La figure 3 représente la structure moléculaire du composé **2** à l'état solide déterminée par diffraction des rayons X sur les mono-cristaux obtenus par diffusion lente du pentane dans une solution du complexe **2** dans l'acétone. Les paramètres géométriques de ce produit sont rassemblés en annexe (Annexe 2). Les principales longueurs de liaisons et les angles les plus caractéristiques sont présentés dans le tableau 1 et sont discutés ci-dessous.

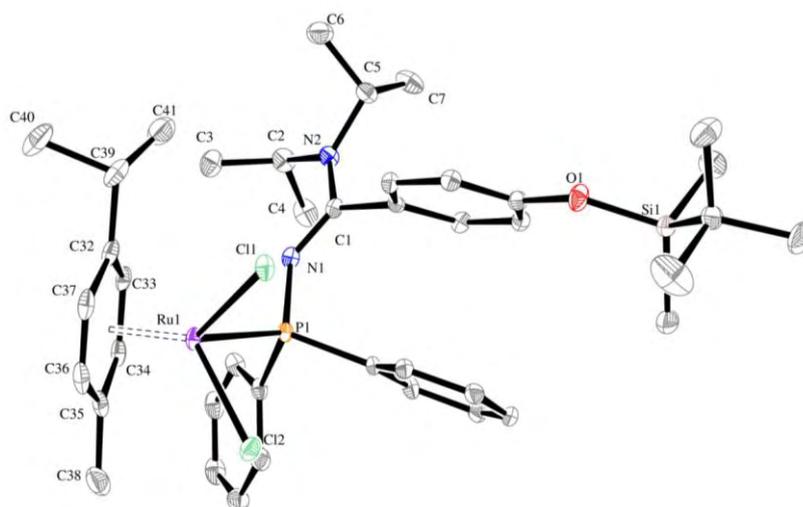


Figure 3 Structure moléculaire du complexe de ruthénium(II) κ^1 -*P-N*-phosphinoamidine linéaire **2** (Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté).

Tableau 1 Distances interatomiques (Å) et angles de liaisons (°) les plus caractéristiques du complexe de ruthénium(II) κ^1 -*P-N*-phosphinoamidine linéaire **2**

Distances (Å)					
Ru1-C32	2,191(4)	Ru1-C36	2,241(4)	N2-C1	1,361(5)
Ru1-C33	2,175(4)	Ru1-C37	2,234(4)	O1-Si1	1,653(3)
Ru1-C34	2,157(4)	N1-P1	1,666(3)		
Ru1-C35	2,196(4)	N1-C1	1,290(5)		
Angles°					
N1-C1-N2	120,2(3)	P1-Ru-C11	92,01(3)	C1-N1-P1	131,2(2)
N1-P1-Ru1	115,36(12)	P1-Ru-C12	88,60(4)	C11-Ru-C12	87,80(4)

L'analyse cristallographique sur monocristal confirme la structure tabouret de piano à 3 pieds du complexe **2**. La sphère de coordination du ruthénium adopte une géométrie pseudo-octahédrique. Les valeurs des angles que forment les liaisons P1-Ru-C11, P1-Ru-C12 et C11-Ru-C12 sont proches de 90°C, le ligand *p*-cymène occupe trois sites faciaux.

Les atomes de carbone du cycle *p*-cymène sont coplanaires et les distances relevées entre le centre métallique et ces atomes de carbones sont comparables. Ces données sont en faveur du mode de coordination η^6 de l'arène.

Il n'a pas été possible d'obtenir des cristaux pour l'étude par diffraction des rayons X du ligand *N*-phosphinoamidine **1** ${}^i\text{Pr}_2\text{N}-\text{C}(\text{Ar})=\text{N}-\text{PPh}_2$ (Ar = ${}^i\text{BuMe}_2\text{SiO}-\text{C}_6\text{H}_4-$). Cependant, pour comparaison nous disposons de la structure du ligand libre **LVIII** comportant un groupement phényle sur le carbone de la fonction amidine ${}^i\text{Pr}_2\text{N}-\text{C}(\text{Ph})=\text{N}-\text{PPh}_2$ et du complexe de ruthénium **LIX**.^[2] On peut

très raisonnablement s'attendre à ce que les données structurales du ligand **1** soient très comparables avec celles du ligand **LVIII**. De la même manière, on peut s'attendre à ce que la structure du complexe **2** soit comparable avec celle du complexe **LIX**.

La figure 4 représente les structures moléculaires à l'état solide déterminées par diffraction des rayons X du ligand **LVIII** et du complexe ruthénium(II) κ^1 -*P-N*-phosphinoamidine linéaire **LIX** obtenus précédemment dans l'équipe.^[2] Les paramètres géométriques de **LVIII** sont rassemblés en annexe (Annexe 2). Les principales longueurs de liaisons et les angles les plus caractéristiques de **LVIII** sont présentés dans le tableau 2 et sont discutés ci-dessous.

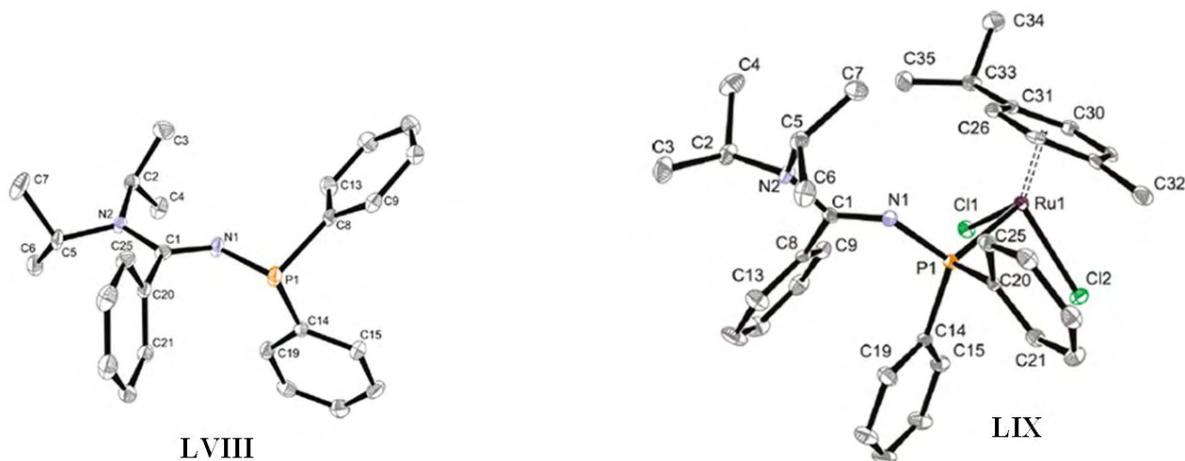


Figure 4 Structure moléculaire du ligand *N*-phosphinoamidine **LVIII** ${}^i\text{Pr}_2\text{N}-\text{C}(\text{Ph})=\text{N}-\text{PPh}_2$ et du complexe ruthénium(II) linéaire κ^1 -*P-N*-phosphinoamidine **LIX**. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté.

Pour discuter de l'évolution de la structure du ligand **1** après coordination sur le fragment métallique, nous allons comparer les valeurs structurales du ligand **LVIII** et du complexe **2**.

Dans le complexe **2**, les distances des liaisons C1-N1 et C1-N2 respectivement égales à 1,290(5) et 1,361(5) Å ainsi que l'angle de liaison N1-C1-N2 égal à 120,2(3)° sont comparables avec ceux trouvés pour le ligand **LVIII** dont les valeurs sont respectivement égales à 1,307(4) Å, 1,363(4) Å et 120,5(3)°. La différence significative de 0,071 Å entre les longueurs des liaisons C1-N1 et C1-N2 du fragment amidine $>\text{N}2-\text{C}1(\text{Ar})=\text{N}1-$ ($\text{Ar} = {}^i\text{BuMe}_2\text{SiO}-\text{C}_6\text{H}_4-$) dans le complexe **2** démontre une forte localisation de la double liaison $>\text{C}1=\text{N}1-$. La caractéristique majeure de la structure du complexe **2** réside dans l'écartement particulièrement important de l'angle de liaison C1-N1-P1 jusqu'à 131,2(2)° et le raccourcissement significatif de la longueur de liaison N1-P1 égale à 1,666(3) Å par rapport au ligand **LVIII** ${}^i\text{Pr}_2\text{N}-\text{C}(\text{Ph})=\text{N}-\text{PPh}_2$ dont les valeurs de l'angle de liaison C1-N1-P1 et la distance N1-P1 sont respectivement égales à 119,2(2)° et 1,710(3) Å (Tableau 2). Ces mêmes phénomènes ont été observés avec le complexe de ruthénium(II) linéaire **LIX** obtenu après coordination du ligand **LVIII** sur le complexe dimère de ruthénium(II) $[(p\text{-cymène})\text{RuCl}_2]_2$ (Figure 4). Dans le complexe **LIX** les

valeurs de l'angle de liaison C1-N1-P1 et la distance N1-P1 sont respectivement 132,7(3)° et 1,654(4) Å.^[2]

En analysant attentivement la structure moléculaire de **2** (Figure 3), il est raisonnable de proposer une interaction π - π intramoléculaires entre le cycle phényle lié à l'atome de carbone de la fonction amidine et l'un des deux substituants phényles de l'atome de phosphore. La distance qui sépare les centroïdes de ces deux arènes est égale à 3,588 Å. Les effets conjugués de la coordination κ^1 -P sur le centre métallique ruthénium et de l'interaction π - π des arènes sont très vraisemblablement responsables du raccourcissement de la longueur de liaison N1-P1.

La valeur de l'angle C1-N1-P1, inhabituellement élevée, est vraisemblablement dû à l'encombrement stérique au niveau de la seconde sphère de coordination du complexe **2**. Dans le but de minimiser ces interactions stériques, le fragment amidine ${}^i\text{Pr}_2\text{N}-\text{C}(\text{Ar})=\text{N}-$ (Ar = ${}^i\text{BuMe}_2\text{SiO}-\text{C}_6\text{H}_4-$) adopte une géométrie qui lui permet de ne pas interagir avec les substituants alkyles liés au ligand *p*-cymène.

Pour étayer les arguments que nous avons avancés et dans le but de rationaliser l'écartement observé de l'angle de liaison C1-N1-P1, il était intéressant de comparer la valeur de cet angle de liaison avec celle obtenue dans le cas de la fonction formamidine dans laquelle le groupement aryle est substitué par un atome d'hydrogène ${}^i\text{Pr}_2\text{N}-\text{C}(\text{H})=\text{N}-$.

Il est particulièrement important de remarquer que dans le cas du ligand *N*-phosphinoformamidine **LX** et de son complexe de ruthénium(II) *p*-cymène correspondant **LXI** obtenus précédemment dans notre équipe,^[2] les valeurs de l'angle de liaison C1-N1-P1 sont très similaires et égales à 115,7(2) et 118,5(2)° respectivement (Tableau 2).

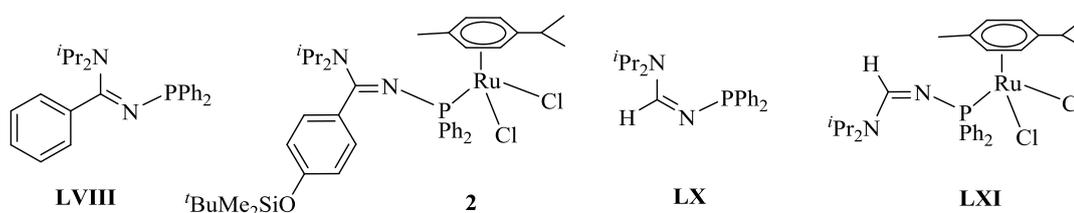


Tableau 2 Distances interatomiques (Å) et angles de liaisons (°) les plus caractéristiques du ligand *N*-phosphinoamidine **LVIII**, du complexe de ruthénium(II) κ^1 -*P-N*-phosphinoamidine linéaire **2**, du ligand *N*-phosphiniformamidine **LX** et du complexe de ruthénium(II) κ^1 -*P-N*-phosphinoformamidine linéaire **LXI**.

	LVIII	2	LX	LXI
N1-C1	1,307(4)	1,290(5)	1,289(3)	1,331(4)
N2-C1	1,363(4)	1,361(5)	1,341(3)	1,299(4)
N1-P1	1,710(3)	1,666(3)	1,697(2)	1,673(2)
N1-C1-N2	120,5(3)	120,2(3)	123,5(2)	123,9(3)
C1-N1-P1	119,2(2)	131,2(2)	115,7(2)	118,5(2)

La différence entre les ligands *N*-phosphinoformamidine **LVIII** et *N*-phosphinoamidine **LX** se situe uniquement dans la nature des substituants portés par le carbone imino. Dans le ligand **LX** nous avons un proton et un groupement $-N^iPr_2$ et dans le ligand **LVIII** nous avons un groupement aryle encombrant ($Ar = ^iBuMe_2SiO-C_6H_4-$) et un groupement $-N^iPr_2$. L'encombrement stérique est donc très vraisemblablement à l'origine de l'écartement de l'angle de liaison C1-N1-P1 dans le complexe **2**. Ces résultats démontrent que l'atome d'azote imino C=N-P joue le rôle de rotule dans la structure de ce type de ligands lors de la coordination au métal, c'est la raison pour laquelle l'angle de liaison C1-N1-P1 peut adopter des valeurs pour cet angle de 119,2(2)° à 132,7(3).^[2]

Dans l'objectif de la synthèse du premier complexe de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle chélate **5**, nous avons poursuivi par l'étude de la réactivité du complexe **2** après addition d'un abstracteur d'ion chlorure Cl⁻ suivie de celle du ligand triphénylphosphine PPh₃.

II.3. Synthèse du complexe de ruthénium(II) κ^1 -*P-N*-phosphinoamidine linéaire **{Ru(*p*-cymène)(Cl)(PPh₃)[κ^1 -P(Ph₂)N=C(N^{*i*}Pr₂)(ArOSi)]} (PF₆) **3****

L'ajout simultané d'un équivalent du sel hexafluorophosphate de sodium NaPF₆ et d'un équivalent du ligand triphénylphosphine PPh₃ sur le complexe **2** en solution dans le dichlorométhane conduit après une heure de réaction à la formation du complexe **3** (Schéma 4). L'abstraction du ligand chlorure par le sel NaPF₆ permet de libérer un site de coordination qu'occupe le ligand PPh₃ pour donner le complexe cationique **3**. Il est à noter que cette synthèse s'accompagne par la formation de l'oxyde de triphénylphosphine Ph₃P=O qui résonne en RMN ³¹P{¹H} à 20,9 ppm. Il n'a pas été possible de séparer cette impureté de notre produit **3** car ces deux espèces présentent le même profil de solubilité. Les essais de séparation sur colonne de silice conduisent à la décomposition du complexe **3**.

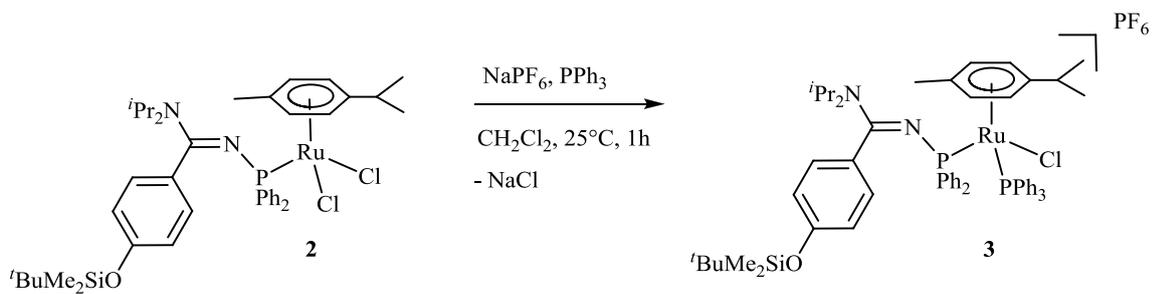


Schéma 4 Synthèse du complexe de ruthénium(II) κ^1 -*P-N*-phosphinoamidine linéaire **3**

Il est important de relever que pour obtenir le meilleur rendement pour le complexe **3**, il est nécessaire d'évaporer le solvant après une heure de réaction. En effet le complexe **3** dans ce solvant évolue vers la formation du complexe **4** que nous décrivons dans la partie II.3 de ce chapitre.

L'analyse par spectroscopie de masse du complexe **3** révèle la présence du pic de l'ion moléculaire $[M]^+$ à m/z 1051. On observe également les ions issus de la décooordination du ligand *p*-cymène $[M-p\text{-cymène}]^+$ à m/z 917, de la décooordination du PPh_3 $[M-PPh_3]^+$ à m/z 789 ainsi que l'ion correspondant à la décooordination des ligands *p*-cymène et PPh_3 $[M-p\text{-cymène}-PPh_3]^+$ à m/z 655.

Le spectre RMN $^{31}P\{^1H\}$ du complexe **3** révèle un doublet bien résolu situé à 23,5 ppm relatif au ligand PPh_3 et un signal large très mal résolu situé à 42,8 ppm correspondant au déplacement du phosphore du ligand amidine. La valeur de la constante de couplage $^2J_{PP}$ de 50,8 Hz pour les deux atomes de phosphore de ce complexe a été déterminée à partir du signal issu du ligand PPh_3 . On observe également un septuplet à -144,7 ppm correspondant au contre-anion PF_6^- ; la constante de couplage est $^1J_{PF} = 711,0$ Hz. Les spectres 1H et $^{13}C\{^1H\}$ du complexe **3** enregistrés à température ambiante révèlent des signaux très larges. Une expérience RMN à température variable $^{31}P\{^1H\}$ a été réalisée sur le complexe **3** dans le but d'affiner ces signaux et d'en donner les valeurs des déplacements chimiques (Figure 5).

En RMN $^{31}P\{^1H\}$, l'abaissement de la température met en évidence l'apparition de 3 nouveaux systèmes correspondants à 3 isomères dont les déplacements sont observés à 48,3 et 22,3 ppm pour **3a** et 42,2 et 26,8 ppm pour **3b** et 45,0 et 23,8 pour **3c**. Il est à noter que pour les systèmes **3a** et **3b**, les signaux sont parfaitement résolus ; en revanche pour **3c**, les signaux sont larges (Figure 5). Les valeurs des constantes de couplage $^2J_{PP}$ des systèmes **3a** et **3b** sont respectivement égales à 54,7 et 53,7 Hz.

On peut également observer sur le spectre les signaux à -5,6 ppm et 81,5 ppm qui traduisent la présence très minoritaire du ligand PPh_3 libre et du complexe linéaire aqua $\{Ru(p\text{-cymène})(Cl)(OH_2)[\kappa^1-P(Ph_2)N=C(N^iPr_2)(ArOSi)]\}(PF_6)$ **7** que nous décrivons un peu plus tard dans la partie III.1 de ce chapitre.

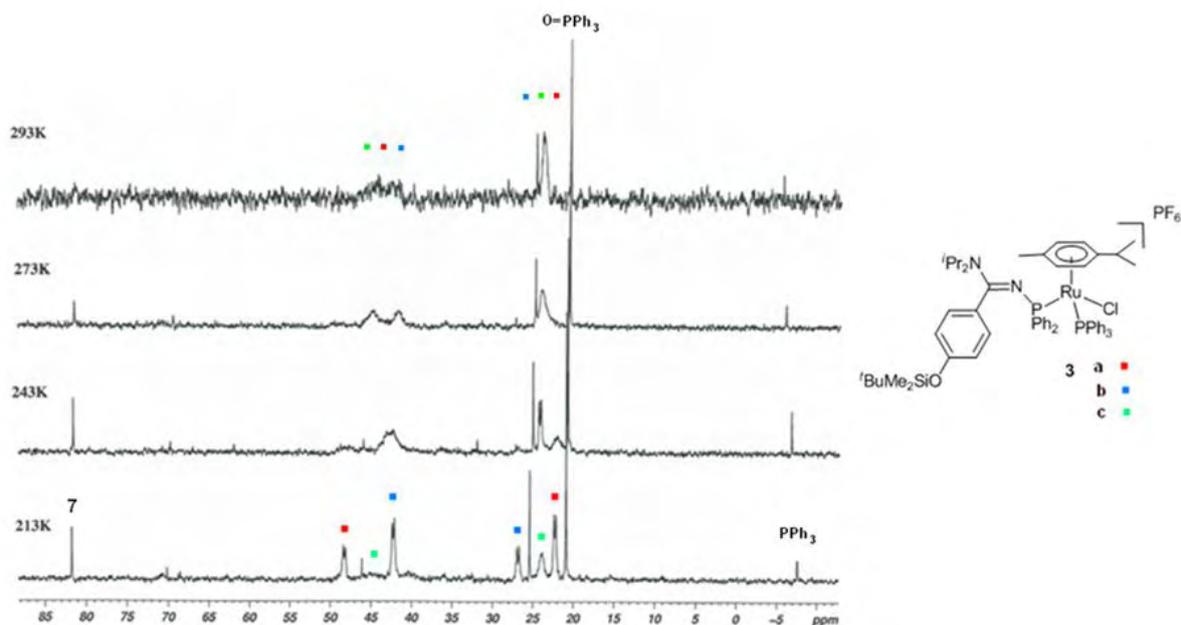


Figure 5 Spectre RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ à température variable du complexe de ruthénium(II) κ^1 -*P-N*-phosphinoamidine linéaire **3**

Il est tout à fait raisonnable de postuler que l'abaissement de la température affecte la libre rotation de différentes liaisons dans le complexe **3** comme celle par exemple de la liaison Ru-P mais également autour de la liaison O-Si. En RMN ^1H l'abaissement de la température ne permet pas d'identifier les différents systèmes liés aux déplacements chimiques des groupements aryles et alkyles des trois isomères **3a**, **3b** et **3c** du complexe **3**. On observe un élargissement des signaux pour l'ensemble de ces groupements. Il n'a pas été donc possible de proposer pour les isomères **3a**, **3b**, et **3c** une structure sur la base des seules observations en RMN.

De manière très surprenante, nous avons observé à température ambiante l'évolution du complexe **3** en solution dans le dichlorométhane.

II.4. Évolution du complexe linéaire **3** dans le dichlorométhane : Synthèse du complexe de ruthénium(II) η^6 -siloxybenzène- κ^1 -*P-N*-phosphinoamidine chélate $\{\text{RuCl}(\text{PPh}_3)[\eta^6:\kappa^1-(\text{ArOSi})\text{C}(\text{N}^i\text{Pr}_2)=\text{N}-\text{PPh}_2]\}(\text{PF}_6)$ **4**

Le complexe **3** évolue en solution dans le dichlorométhane à température ambiante pour donner le complexe chélate **4** après 72 h après substitution du *p*-cymène par l'arène lié au carbone de la fonction amidine (Schéma 5). On peut également observer sur le spectre $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ les signaux à -5,6 ppm et 20,9

ppm qui correspondent respectivement au ligand PPh₃ libre et à l'oxyde de triphénylphosphine O=PPh₃.

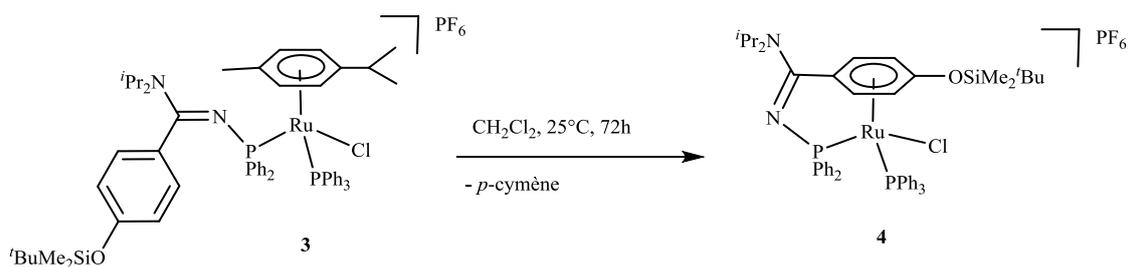


Schéma 5 Synthèse du complexe de ruthénium(II) η^6 -siloxybenzène- κ^1 -P chélate **4**

La cinétique de formation du complexe **4** a été suivie par RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ durant 72 h (Figure 6).

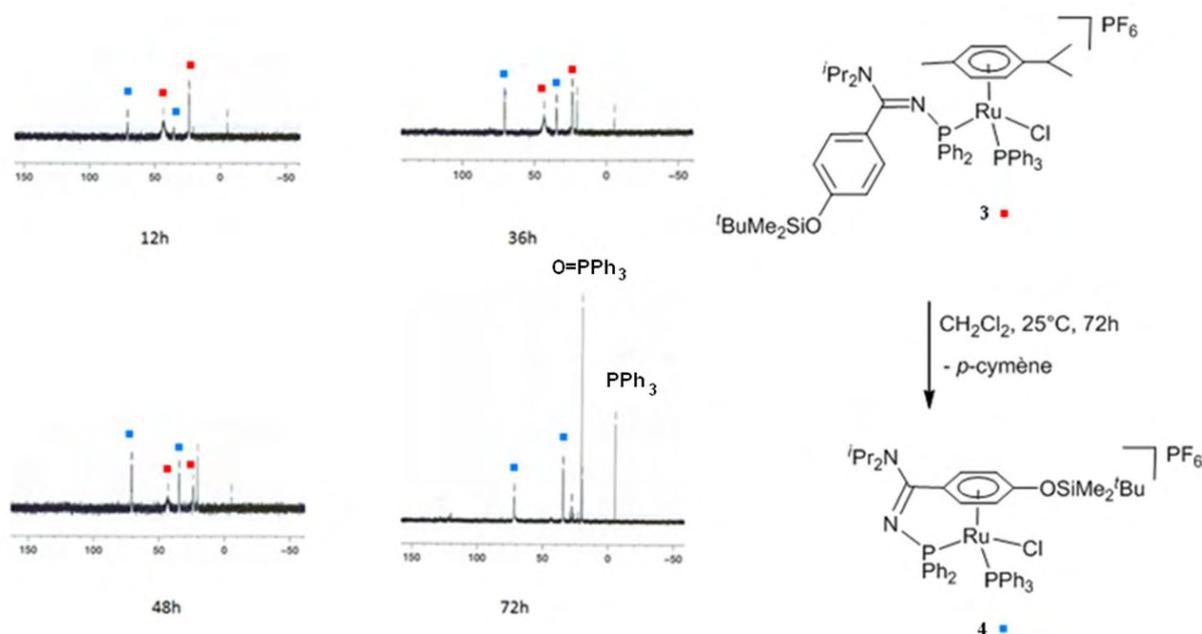


Figure 6 Spectres $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de la cinétique d'évolution du complexe ruthénium(II) linéaire **3** au complexe ruthénium(II) chélate **4** dans le dichlorométhane durant 72 h

L'analyse par spectroscopie de masse du complexe **4** montre la présence du pic de l'ion moléculaire $[\text{M}]^+$ à m/z 917 ainsi que l'ion issu de la décooordination de l'atome de chlore $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ à m/z 882.

Le spectre infrarouge du complexe **4** révèle une bande de vibration caractéristique de la vibration d'élongation ν (C-O) à 1209 cm^{-1} . Cette bande a subi un déplacement bathochrome par rapport au complexe linéaire **3**. La bande de vibration à 1547 cm^{-1} est relative à la vibration d'élongation des doubles liaisons ν (C=C) du cycle aromatique. Les bandes d'absorption à 1574 cm^{-1} et 835 cm^{-1}

correspondent respectivement à la vibration d'élongation de la liaison ν (C=N) de la fonction amidine^[2] et la vibration d'élongation ν (P-F) du contre-anion PF₆.

Les déplacements chimiques en RMN ³¹P{¹H}, ¹³C{¹H} et ¹H caractéristiques du complexe **4** sont représentés dans le tableau 3. Les déplacements chimiques équivalents des complexes **2** et **3** sont représentés à titre de comparaison.

Tableau 3 Déplacements chimiques en RMN ³¹P{¹H}, ¹³C{¹H} et ¹H (ppm) et constantes de couplages (Hz) caractéristiques du complexe chélate **4** et des complexes linéaires **3** et **2**.

	PN / PPh ₃		C ₆ H ₄ O	CO	C=N
	δ ³¹ P{ ¹ H}	δ ¹³ C{ ¹ H}	δ ¹ H	δ ¹³ C{ ¹ H}	δ ¹³ C{ ¹ H}
	(mult, J _{PP})	(mult, J _{CP})	(mult, J _{HH})	(mult, J _{CP})	(mult, J _{CP})
4	70,3 / 36,0	114,6 (s)	6,62 (d ; 6,6)	144,7 (s)	163,7
	(d ; 49,9)	97,0 (d ; 6,6)	6,03 (s)		(dd ; 5,1)
		95,4 (s)	5,26 (s)		
		85,9 (s)	3,37 (s)		
		79,6 (s)			
3	42,8 (s large)	[118 – 130] ^[*]	[6,1 – 6,9] ^[*]	[154 – 155] ^[*]	165,2
2	45,4 (s large)	129,2 (s ; C _{o-CO})	6,74 (d ; 8,4 ; CH _{o-CO})	155,0 (s)	164,5 (s)
		128,7 (d ; 2,3 ; C _{p-CO})	6,32 (d ; 8,4 ; CH _{m-CO})		
		118,8 (s ; C _{m-CO})			

^[*] Il est difficile dans le cas de ce complexe de donner une valeur exacte aux différents signaux en raison de leur aspect. Nous avons tout de même donné la plage des valeurs obtenues pour chacun des fragments caractéristiques.

Le spectre RMN ³¹P{¹H} du complexe **4** révèle deux doublets situés à 70,3 et 36,0 ppm correspondants respectivement aux déplacements chimiques des phosphores du ligand *N*-phosphinoamidine (PN) et du ligand PPh₃. Ces deux signaux phosphores présentent une constante de couplage ²J_{PP} de 49,9 Hz. On observe aussi un septuplet à -144,7 ppm correspondant au contre-anion PF₆, la constante de couplage ¹J_{PF} est égale à 711,0 Hz. Après chélation, le signal RMN ³¹P{¹H} du ligand amidine est déplacé d'une manière significative vers les hautes fréquences, de l'ordre de 30 ppm, par rapport aux complexes linéaires **2** et **3** (δ ³¹P{¹H} 42,8 et 45,4 ppm respectivement). Le déplacement chimique du ligand PPh₃ évolue de la valeur de 23,5 ppm dans le complexe linéaire **3** à

36,0 ppm dans le complexe chélate **4**. Après chélation, la constante de couplage $^2J_{PP}$ des deux signaux phosphores demeure quasi identique de 50,8 Hz dans **3** à 49,9 Hz dans **4**.

Les protons du cycle η^6 -C₆H₄O dans le complexe **4** sont observés à 6,62 ; 6,03 ; 5,26 et 3,37 ppm. Les déplacements des protons de cet arène dans le complexe linéaire **2** sont observés à 6,74 et 6,32 ppm sous forme de deux doublets. Ces protons sont déplacés vers les champs magnétiques forts après coordination de l'arène au ruthénium sur le complexe **4** par rapport au complexe linéaire **2** dont nous avons entièrement identifié les différents signaux en RMN ¹H (cf paragraphe II.2.b de ce chapitre).

L'ensemble des atomes de carbones de l'arène dans le complexe linéaire **2** résonnent sous forme de 4 signaux distincts en RMN ¹³C{¹H}. Deux signaux à 155,0 et 128,7 ppm correspondant aux 2 carbones quaternaires. Les atomes de carbones situés en position ortho et méta par rapport à l'atome de carbone CO sont équivalents deux à deux et résonnent respectivement à 129,2 et 118,8 ppm. Après coordination de l'arène au centre métallique ruthénium dans le complexe **4**, les signaux en RMN ¹³C de ces atomes de carbones ont subi un déplacement vers les champs magnétiques forts. En effet, dans le spectre RMN ¹³C{¹H}, six résonances sont observées pour l' η^6 -arène. Nous observons un signal singulet déblindé situé à 144,7 ppm correspondant au carbone lié à l'atome d'oxygène et cinq signaux déplacés vers les champs forts et correspondant aux 5 autres atomes de carbone du ligand arène situés à 85,9 ; 95,4 ; 97,0 et 114,6 ppm.

Tous les protons et carbones du ligand arène η^6 -siloxybenzène ont été identifiés et sont chimiquement inéquivalents. Cette caractéristique indique que le métal dans le complexe **4** est chiral.

Nous allons maintenant décrire le comportement du complexe **4** après passage sur colonne chromatographique de gel de silice.

II.5. Evolution du complexe chélate **4 après passage sur colonne chromatographique de gel de silice. Formation du complexe de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle- κ^1 -P-N-phosphinoamidine chélate {RuCl(PPh₃) [η^5 : κ^1 -(OC₆H₄)C(NⁱPr₂)=N-PPh₂]} **5****

II.5.a. Formation et caractérisation du complexe de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle- κ^1 -P-N-phosphinoamidine chélate **5**

Le passage du complexe **4** sur une colonne de gel de silice conduit à la coupure de la liaison éther silylé O-Si et à l'obtention du complexe neutre η^5 -oxocyclohexadiényle- κ^1 -P-N-phosphinoamidine **5**. Il est à noter que si la colonne de gel de silice est neutralisée par l'action d'une base, comme la triéthylamine NEt₃, il est possible d'isoler le complexe **5** (Schéma 6).

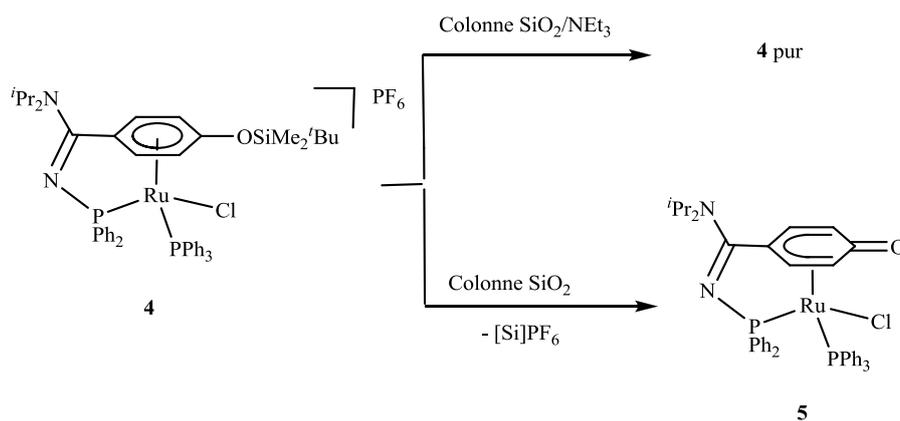


Schéma 6 Evolution du complexe de ruthénium(II) η^6 -siloxybenzène chélate **4** sur colonne de gel de silice ; formation du complexe η^5 -oxocyclohexadiényle chélate **5**

Il est à ce stade très intéressant de remarquer que si les complexes linéaires décrits jusqu'à présent, **2** et **3**, se décomposent en une multitude de composés après passage sur colonne de silice, le complexe **5** en revanche est parfaitement stable dans ces conditions.

On observe en spectrométrie de masse le pic d'ion moléculaire du composé **5** $[M+H]^+$ situé à m/z 803. Il est important de noter qu'un certain nombre de complexes décrits dans la littérature ayant des ligands du type η^5 -oxocyclohexadiényle présentent en solution ainsi qu'à l'état solide des interactions avec des molécules d'alcool ou de phénol provenant du solvant ou du réactif de la réaction à travers de fortes liaisons hydrogènes. Ces liaisons sont établies entre l'atome d'hydrogène de la fonction alcool O-H de cette molécule et l'oxygène du ligand η^5 -oxocyclohexadiényle et contribuent d'une manière importante dans la stabilisation des complexes correspondants (cf chapitre I bibliographique partie III.2).

Le complexe **5** ne présente pas de liaison hydrogène au niveau de l'oxygène du cycle η^5 -oxocyclohexadiényle. Nous allons comparer ses caractéristiques analytiques avec les complexes de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle « en tabouret de piano » décrits dans la littérature et que nous avons classé dans la catégorie **C2**. Cette catégorie rassemble les complexes qui ne présentent pas une interaction de type hydrogène au niveau du cycle η^5 -oxocyclohexadiényle (cf chapitre I bibliographique partie III.2).

Le spectre infrarouge du complexe **5** révèle la disparition de la bande de vibration intense correspondant à la vibration d'élongation ν (C-O-Si) se situant entre 1250 et 1280 cm^{-1} . La bande de vibration large et intense à 1542 cm^{-1} est relative aux vibrations d'élongation des doubles liaisons C=C du cycle dans le complexe **5** mais également à la vibration d'élongation ν (C=O) décrite dans la littérature dans cette zone pour les cycles η^5 -oxocyclohexadiényle.^{[9a,d],[10a]} L'élargissement de la bande observée dans cette zone est caractéristique des cycles η^5 -oxocyclohexadiényle par comparaison avec la bande liée uniquement aux doubles liaisons C=C dans les complexes de type η^6 -arène.^[13] La bande

de vibration à 1574 cm^{-1} est caractéristique de la vibration d'élongation de la liaison C=N de la fonction amidine.^[2]

La stabilité thermique de **5** a été étudiée par analyse thermogravimétrique (ATG) sous atmosphère inerte. Le principe général de l'ATG est d'étudier la perte de masse d'un échantillon selon l'augmentation de la température de 30 à 600°C avec un flux thermique de 10°C par minute. Le phénomène majeur visible sur le graphe est la décomposition du complexe. Ce phénomène correspond au signal endothermique qui se situe à 250°C avec perte de masse (Figure 7). La courbe en rouge désigne la perte en masse du complexe et celle en vert désigne la courbe de la fonction dérivée à la perte en masse et enfin la courbe en bleu est le flux de chaleur.

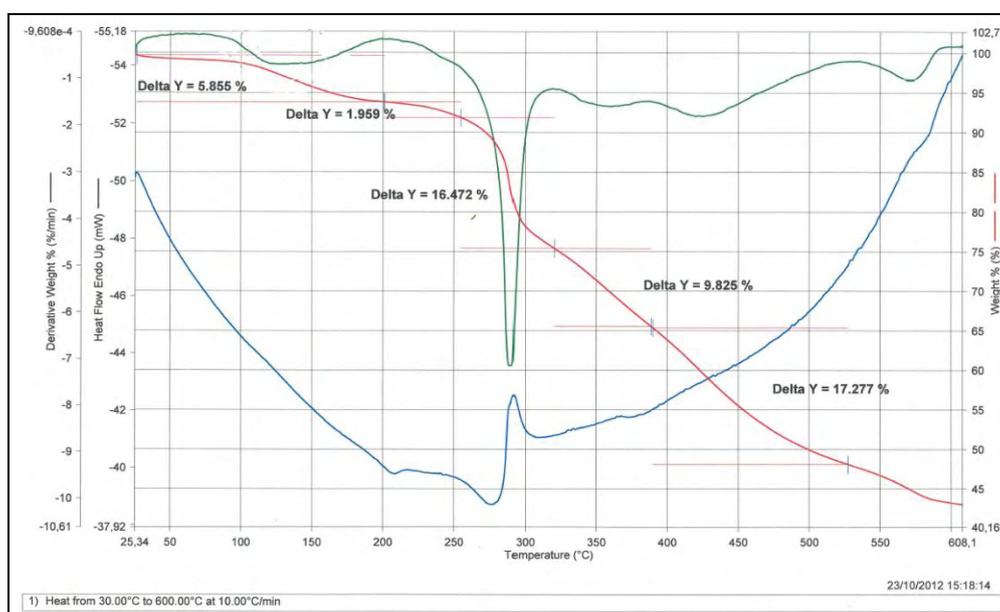


Figure 7 Spectre ATG sous atmosphère inerte (N_2) du complexe de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadienyle- κ^1 -P-N-phosphinoamidate chélate **5**.

Les déplacements chimiques en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ et ^1H caractéristiques du complexe η^5 -oxocyclohexadienyle chélate **5** sont représentés dans le tableau 4. Les déplacements chimiques équivalents du complexe η^6 -siloxybenzène chélate **4** sont représentés à titre de comparaison.

Tableau 4 Déplacements chimiques en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ et ^1H (ppm) et constantes de couplages (Hz) caractéristiques du complexe η^5 -oxocyclohexadiényle chélate **5** et du complexe η^6 -siloxybenzène chélate **4**.

	PN / PPh ₃	C ₆ H ₄ O	CO	C=N	
	δ $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	δ $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	δ ^1H	δ $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	
	(mult, J_{PP})	(mult, J_{CP})	(mult, J_{HH})	(mult, J_{CP})	
5	73,2 / 38,2	112,0 (dd ; 5,1 ; $\underline{\text{C}}_{\text{p-CO}}$)	6,03 (d ; 6,9 ; $\underline{\text{CH}}_{\text{m-CO}}$)	159,1 (s)	165,1
	(d ; 43,7)	101,1 (d ; 6,7 ; $\underline{\text{C}}_{\text{m-CO}}$)	5,10 (d ; 6,6 ; $\underline{\text{CH}}_{\text{o-CO}}$)		(d ; 14,0)
		88,2 (s ; $\underline{\text{C}}_{\text{m-CO}}$)	4,29 (d ; 5,7 ; $\underline{\text{CH}}_{\text{m-CO}}$)		
		85,3 (d ; 6,2 ; $\underline{\text{C}}_{\text{o-CO}}$)	3,88 (d ; 4,8 ; $\underline{\text{CH}}_{\text{o-CO}}$)		
		79,1 (d ; 5,1 ; $\underline{\text{C}}_{\text{o-CO}}$)			
4	70,3 / 36,0	114,6 (s)	6,62 (d ; 6,6)	144,7 (s)	163,7
	(d ; 49,9)	97,0 (d ; 6,6)	6,03 (s)		(dd ; 5,1)
		95,4 (s)	5,26 (s)		
		85,9 (s)	3,37 (s)		
		79,6 (s)			

Le spectre RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ du complexe chélate η^5 -oxocyclohexadiényle **5** révèle deux doublets observés à 73,2 et 38,2 ppm correspondants respectivement aux déplacements chimiques des ligands *N*-phosphinoamidine et PPh₃. Le signal correspondant au contre-anion PF₆ observé dans le cas du complexe **4** disparaît. Ceci confirme que le fragment métallique ruthénium **5** est neutre. Après passage du complexe η^6 -siloxybenzène **4** au complexe η^5 -oxocyclohexadiényle **5**, les signaux RMN des deux atomes de phosphore dans les complexes **4** et **5** sont quasi identiques ; ils ne varient que de 2 à 3 ppm. La constante de couplage $^2J_{\text{PP}}$ à 43,7 Hz dans **5** est plus faible que celle observée dans le complexe η^6 -siloxybenzène **4** à 49,9 Hz. Nous verrons un peu plus tard que cette différence est significative pour distinguer une coordination η^6 d'une coordination η^5 de l'arène du ligand *N*-phosphinoamidine.

Nous avons effectué des expériences RMN à deux dimensions pour identifier la totalité des déplacements chimiques des protons et des carbones du cycle η^5 -oxocyclohexadiényle du complexe **5**. Les expériences RMN HSQC ^1H - ^{13}C (Heteronuclear Single Quantum Coherence) et HMBC ^1H - ^{13}C (Heteronuclear Multiple Bond Correlation) indiquent les corrélations respectivement en $^1J_{\text{CH}}$ et en $^{n>=1}J_{\text{CH}}$ entre les noyaux ^{13}C et ^1H . L'expérience RMN COSY ^1H - ^1H (CORrelation Spectroscopy) indique les corrélations en $^{n>=1}J_{\text{HH}}$ entre les noyaux ^1H .

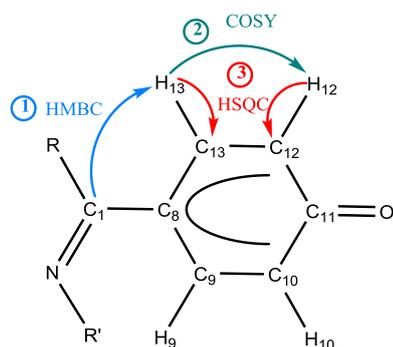


Figure 8 Représentation schématique des différentes étapes d'identification des déplacements chimiques des protons et des carbones du cycle η^5 -oxocyclohexadiényle du complexe **5** en RMN

L'atome de carbone quaternaire de la fonction amidine C_1 couple en $^3J_{CH}$ avec les protons H_{13} et H_9 . Cet atome de carbone C_1 ne couple pas avec les autres protons du cycle H_{10} et H_{12} . En s'appuyant sur cet état, l'identification des déplacements chimiques s'effectue par les étapes représentées dans la figure 8. Dans un premier temps, l'analyse du spectre RMN HMBC 1H - ^{13}C du complexe **5** (Figure 9) révèle une corrélation entre le carbone quaternaire C_1 de la fonction amidine et le proton H_{13} . Ensuite, l'analyse du spectre RMN COSY 1H - 1H (Figure 10) révèle une corrélation $^3J_{HH}$ entre ce proton H_{13} et le proton H_{12} . Enfin, l'analyse du spectre RMN HSQC 1H - ^{13}C (Figure 11) permet d'identifier à partir des protons H_{13} et H_{12} les carbones C_{13} et C_{12} . Nous avons identifié de la même manière les déplacements chimiques des atomes d'hydrogène H_9 et H_{10} et des atomes de carbone C_9 et C_{10} liés à ces protons.

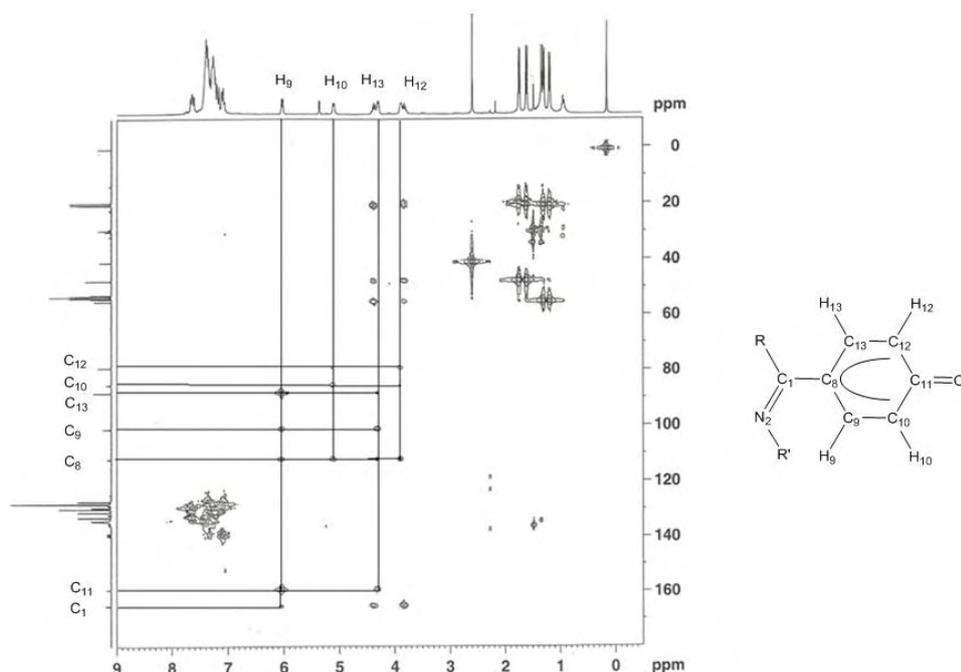


Figure 9 Spectre RMN HMBC 1H - ^{13}C du complexe η^5 -oxocyclohexadiényle chélate **5** (300 MHz, 298K, CD_2Cl_2)

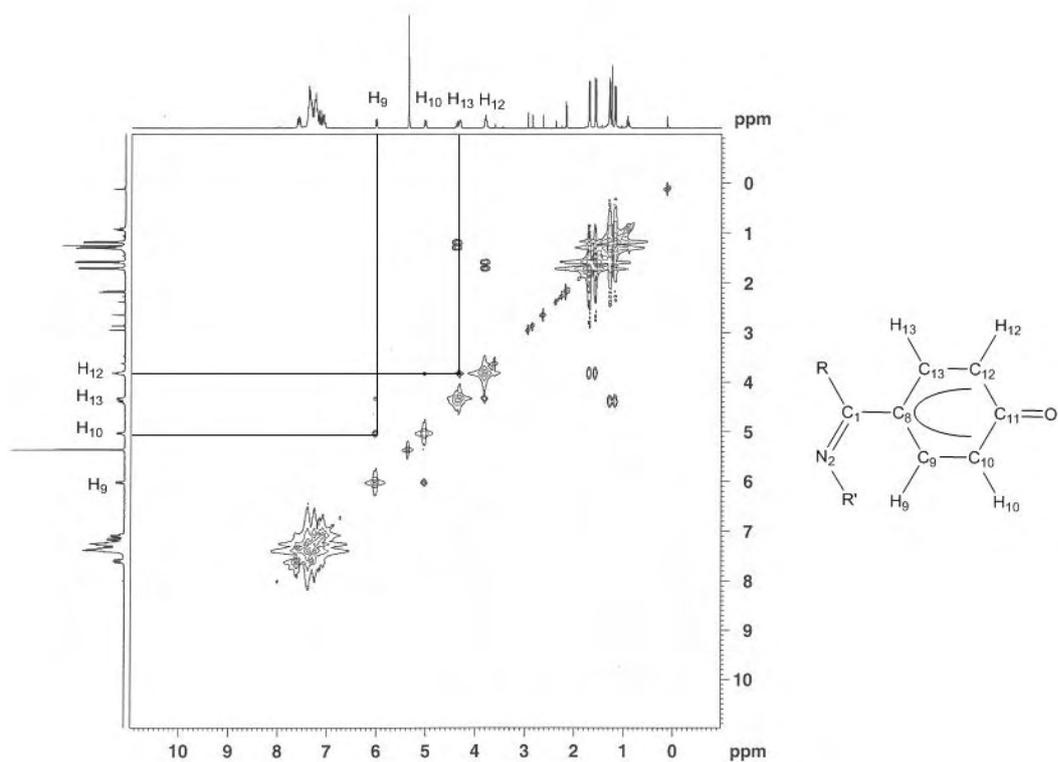


Figure 10 Spectre RMN COSY ^1H - ^1H du complexe η^5 -oxocyclohexadiényle chélate **5** (300 MHz, 298K, CD_2Cl_2)

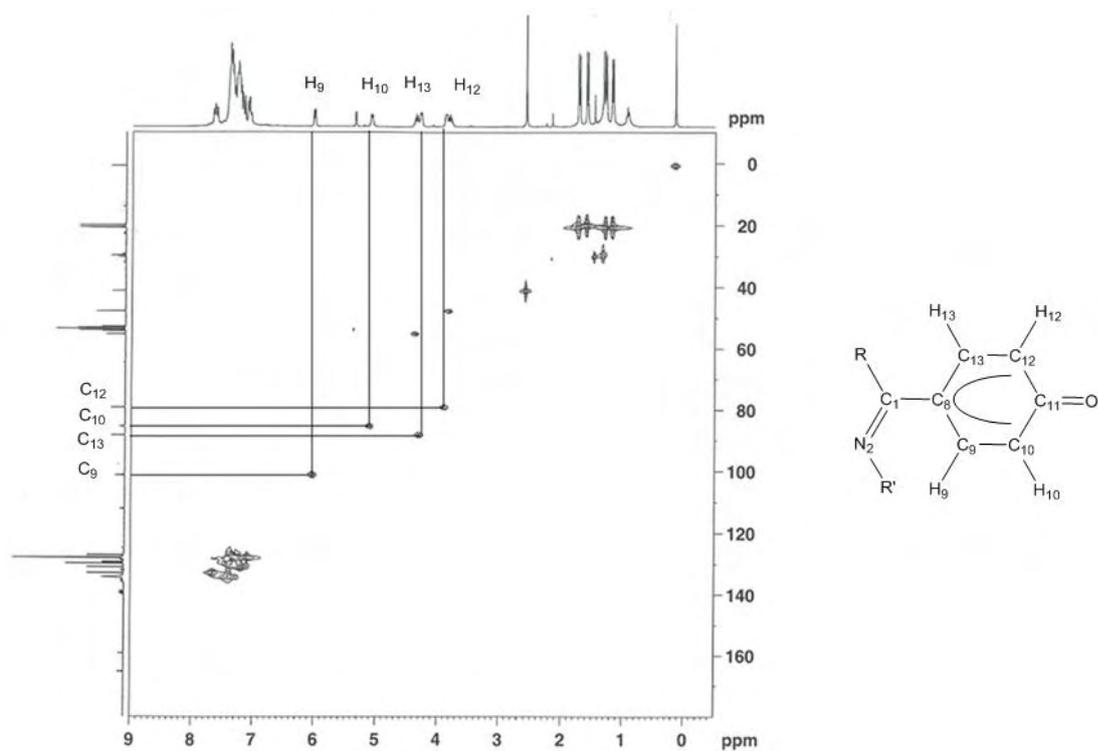


Figure 11 Spectre RMN HSQC ^1H - ^{13}C du complexe η^5 -oxocyclohexadiényle chélate **5** (300 MHz, 298 K, CD_2Cl_2)

Les protons du cycle $\eta^5\text{-C}_6\text{H}_4\text{O}$, H_9 , H_{10} , H_{13} et H_{12} , dans le complexe **5** sont observés en RMN ^1H respectivement à 6,03 ; 5,10 ; 4,29 et 3,88 ppm. Ces valeurs sont comparables avec celles reportées dans la littérature pour les complexes de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle « en tabouret de piano » de la catégorie **C2** (cf chapitre I partie III.2.a.ii). Les déplacements chimiques reportés en RMN ^1H pour ces protons sont compris entre 3,77 et 5,62 ppm. Il est très intéressant de remarquer le déplacement significatif du proton H_{12} vers les basses fréquences à 3,88 ppm. Cette valeur est très similaire avec le déplacement chimique observé pour deux protons du cycle η^5 -oxocyclohexadiényle dans le complexe **LIII** de la catégorie **C2**. Ce complexe **LIII** a été synthétisé par Fogg et collaborateurs^[9d] et il est le seul à présenter un ligand chlorure parmi l'ensemble des complexes ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle « en tabouret de piano » décrit dans la littérature.^[8-9] Ce complexe **LIII** révèle le déplacement RMN ^1H le plus blindé par comparaison à l'ensemble des complexes η^5 -oxocyclohexadiényles. Ceci est vraisemblablement dû à l'effet électronique à travers l'espace des doublets libres de l'atome de chlore coordonné au métal.

Dans le spectre RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, le signal RMN de l'atome de carbone C_{11} lié à l'atome d'oxygène dans le cycle $\eta^5\text{-C}_6\text{H}_4\text{O}$ du complexe **5** est observé à 159,1 ppm sous forme d'un singulet. Ce signal est déplacé d'une valeur de l'ordre de 14 ppm vers les champs faibles après passage de l'arène du mode de coordination η^6 dans le complexe **4** au mode de coordination η^5 dans le complexe **5**. En effet, l'atome de carbone de la fonction carbonyle $\text{C}=\text{O}$ dans le complexe η^5 -oxocyclohexadiényle **5** possède une charge partielle δ^+ plus prononcée que dans le cas du carbone de la fonction éther silylé $\text{C}-\text{OSi}$ dans le complexe **4**. Pour cette raison, le signal du CO en RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ est déplacé vers les champs faibles dans le cas de la coordination η^5 -oxocyclohexadiényle. Les autres atomes de carbone du cycle $\eta^5\text{-C}_6\text{H}_4\text{O}$ dans le complexe **5** $\text{C}_8\text{-C}_{10}$ et C_{12} , C_{13} sont observés en RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ respectivement à 112,0 ; 101,1 ; 85,3 ; 79,1 et 88,2 ppm. Le déplacement de ces carbones vers les basses fréquences est lié à la coordination de l'arène au métal. Le déplacement chimique du carbone de la fonction carbonyle $\text{C}=\text{O}$ dans le complexe **5** est observé à 159,1 ppm. On peut noter que cette valeur se situe en dehors de l'intervalle de valeurs compris entre 162,0 et 169,9 ppm et reportées dans la littérature pour les complexes de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle « en tabouret de piano » de la catégorie **C2** (cf chapitre I partie III.2.a). Les valeurs des déplacements chimiques des atomes de carbones du fragment pentadiényle dans le complexe **5** sont comparables avec ceux reportées dans la littérature pour les complexes de la catégorie **C2**, ces valeurs sont comprises entre 61,3 et 101,4 ppm.

Tous les protons et carbones du ligand η^5 -oxocyclohexadiényle ont été identifiés et sont chimiquement inéquivalents. Cette caractéristique indique que le métal dans le complexe **5** est chiral.

Nous allons poursuivre la caractérisation du complexe de ruthénium(II) chélate η^5 -oxocyclohexadiényle **5** avec l'étude cristallographique de sa structure.

II.5.b. Etude cristallographique du complexe de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle- κ^1 -*P-N*-phosphinoamidine chélate **5**

Le complexe **5** cristallise dans le système monoclinique, groupe spatial P 1 21/c 1 avec $a = 18,3414$ (4) Å, $b = 11,3506$ (3) Å, $c = 18,2756$ (5) Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 97,724$ (2) °, $\gamma = 90^\circ$, $V = 3770,20$ (17) Å³, ρ (calc.) = 1,413 g/cm³.

La figure 12 représente la structure moléculaire du composé **5** à l'état solide déterminée par diffraction des rayons X sur les mono-cristaux obtenus par diffusion lente du pentane dans une solution concentrée du complexe **5** dans l'acétone à température ambiante. Les paramètres géométriques de ce produit sont rassemblés en annexe (Annexe 2). Les principales longueurs de liaisons et les angles les plus caractéristiques sont présentés dans le tableau 4 et sont discutés ci-dessous.

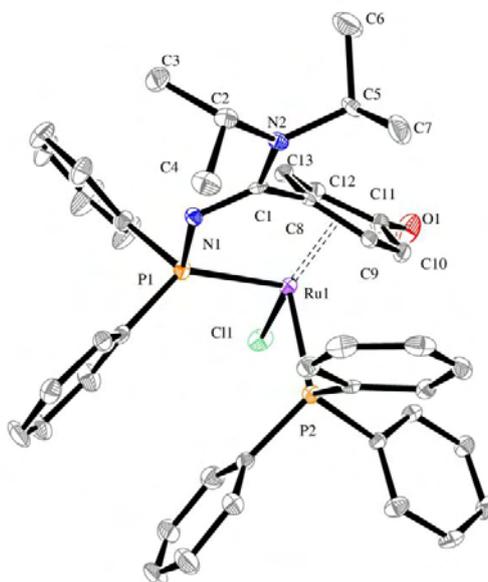


Figure 12 Structure moléculaire du complexe de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle- κ^1 -*P-N*-phosphinoamidine chélate **5** (les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté).

Tableau 4 Distances interatomiques (Å) et angles de liaisons (°) les plus caractéristiques du complexe de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle- κ^1 -*P-N*-phosphinoamidine chélate **5**

Distances (Å)					
Ru1-C8	2,113(3)	C8-C9	1,417(4)	N1-P1	1,696(2)
Ru1-C9	2,164(3)	C8-C13	1,421(4)	N1-C1	1,326(3)
Ru1-C10	2,334(3)	C9-C10	1,420(4)	N2-C1	1,347(4)
Ru1-C11	2,572(3)	C10-C11	1,439(4)	C11-O1	1,246(3)
Ru1-C12	2,326(3)	C11-C12	1,468(4)		
Ru1-C13	2,239(3)	C12-C13	1,381(4)		

Angles(°)					
N1-C1-N2	121,7(3)	N1-P1-Ru1	106,68(9)	P1-Ru-P2	96,99(4)
C1-N1-P1	114,3(2)	P1-Ru-C11	103,42(3)	C11-Ru-P2	88,46(4)

L'analyse cristallographique sur monocristal montre que le complexe **5** possède une géométrie de coordination octaédrique déformée.

La distance C11-O d'une valeur de 1,246(3) Å est en accord avec le caractère double de la liaison. En effet, cette valeur est très proche de la longueur de liaison CO de 1,22 Å dans une benzoquinone par comparaison avec la longueur de liaison CO 1,36 Å dans le phénol. Cette distance C11-O est comparable avec les distances analogues précédemment reportées pour les complexes de ruthénium(II) « en tabouret de piano » η^5 -oxocyclohexadiényle **XLVII**^[9c] et **LIII**^[9d] de la catégorie **C2**. Dans ces complexes, la distance C11-O est respectivement égale à 1,249 et 1,248 Å.

Les liaisons C11-C10 (1,439(4) Å) et C11-C12 (1,439(4) Å) sont plus longues que le reste des liaisons C-C du cycle. Ceci confirme la nature pentadiényle du fragment du cycle formé par les carbones C8-C10, C12 et C13.

La liaison Ru-C11 égale à 2,572(3) Å est plus longue que les liaisons établies entre le ruthénium et les autres atomes du cycle. Les valeurs de celles-ci sont comprises entre 2,113(3) et 2,334(3) Å.

L'atome de carbone C11 et l'atome d'oxygène O1 se positionnent à des distances **d1** et **d2** égales respectivement à 0,158 et 0,300 Å en dehors du plan défini par le fragment pentadiényle (C8-C10, C12, C13).

Les distances **d1** et **d2** sont légèrement plus élevées pour les complexes **XLVII** et **LIII**. Dans le complexe **XLVII**, **d1** et **d2** sont égales respectivement à 0,191 et 0,419 Å. Dans le complexe **LIII**, **d1** et **d2** sont égales respectivement à 0,202 et 0,419 Å. L'angle α entre le plan défini par le fragment pentadiényle et celui défini par les atomes C10-C12 et O est égal à 8,78°. Dans les complexes **XLVII** et **LIII**, cet angle α est légèrement plus élevé. Il est égal respectivement à 11,84 et 11,99°.

Après chélation, nous observons l'élargissement significatif de la liaison N1-C1 qui évolue de 1,290(5) Å dans le complexe **2** à 1,326(3) Å dans le complexe **5** ainsi que la contraction des angles de liaison C1-N1-P1 et N1-P1-Ru1 qui évoluent respectivement de 131,2(2)° à 114,3(2)° et de 115,36(12)° à 106,68(9). L'angle de liaison N1-C1-N2 est comparable avec celui observé pour le complexe **2**. Le ligand *N*-phosphinoamidine modifie sa structure à la manière d'un ligand adaptatif capable de faire évoluer dans une large gamme sa structure moléculaire selon les modes de coordination : κ^1 -P et κ^1 -P- η^5 -C₆H₄O.

Le complexe **5** est le premier complexe η^5 -oxocyclohexadiényle chélate dont la structure est caractérisée et qui peut être stocké à l'air à température ambiante durant des mois sans que l'on puisse observer la moindre décomposition.

II.6. Récapitulatif de la voie A de synthèse du complexe de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle- κ^1 -*P-N*-phosphinoamidine chélate **5**

La voie **A** décrit la synthèse du complexe de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle- κ^1 -*P-N*-phosphinoamidine chélate **5**. À partir du complexe linéaire **2**, le complexe linéaire **3** est formé par abstraction de l'atome de chlore en présence du ligand PPh₃. Ce complexe **3** évolue à température ambiante en solution dans le dichlorométhane pendant 72 h et conduit, après substitution du *p*-cymène par l'arène du ligand amidine, à la formation du complexe chélate η^6 -siloxybenzène **4**. Ce complexe subit une coupure de la liaison éther silylé après passage sur colonne de gel de silice et conduit à la formation du premier complexe chélate η^5 -oxocyclohexadiényle **5**. À partir du complexe **2**, le rendement global en complexe **5** obtenu par cette voie de synthèse **A** est de 40% (Schéma 1).

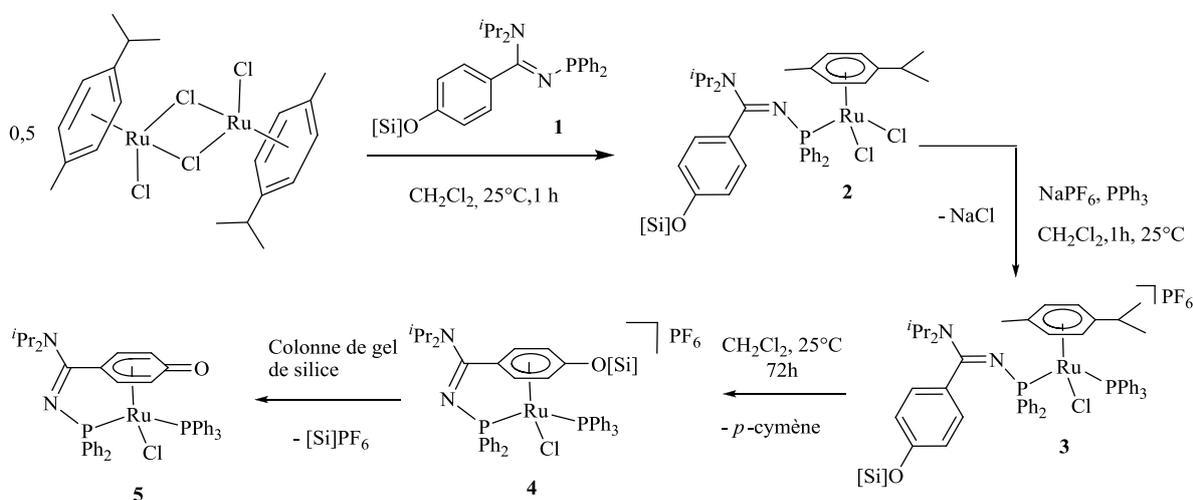


Schéma 1 Voie A de synthèse du complexe de ruthénium(II) η^5 -cyclohexadiényle- κ^1 -*P-N*-phosphinoamidine chélate **5** ([Si] = SiMe₂^tBu)

Après avoir décrit la préparation du premier complexe η^5 -oxocyclohexadiényle chélate **5** dont la structure par diffraction des rayons X a été déterminée, nous allons présenter une autre voie possible pour préparer ce même complexe chélate **5**.

III Voie B de synthèse du complexe de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle- κ^1 -*P-N*-phosphinoamidine chélate **5**

La voie **B** de synthèse du complexe de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle- κ^1 -*P-N*-phosphinoamidine chélate **5** est représentée dans le schéma 7. Cette voie **B** comporte 5 étapes de synthèse. La synthèse du complexe **2** en nécessite deux. Nous avons décrit ces deux premières étapes

dans les parties II.1 et II.2 de ce chapitre. Nous allons maintenant procéder directement à la description de la troisième étape de la voie **B** qui concerne la synthèse du complexe linéaire acétonitrile **6**.

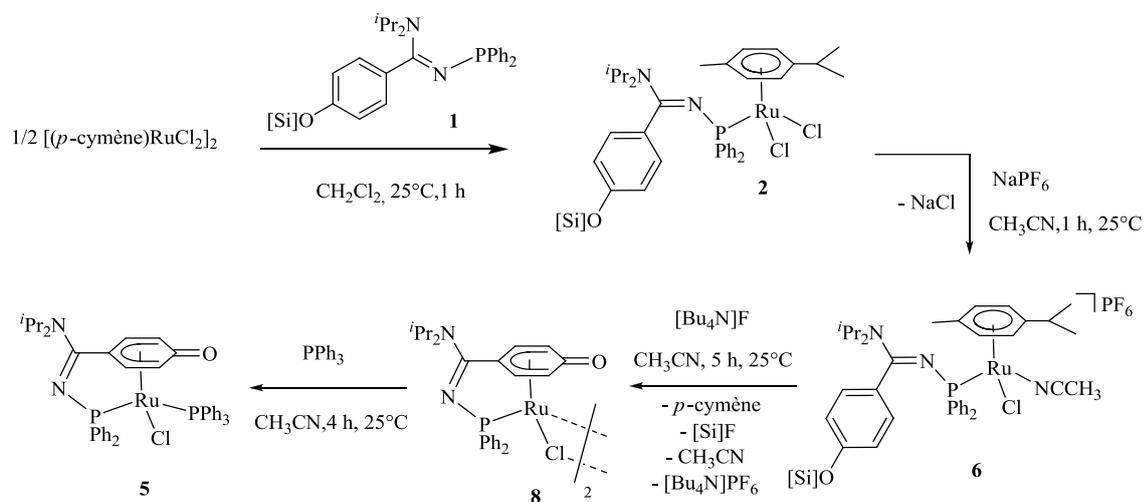


Schéma 7 Voie **B** de synthèse du complexe de ruthénium(II) η^5 -cyclohexadiényle- κ^1 -*P-N*-phosphinoamidine chélate **5** ([Si] = SiMe₂^{*t*}Bu)

III.1. Synthèse du complexe de ruthénium(II) κ^1 -*P-N*-phosphinoamidine acétonitrile linéaire



L'ajout d'un équivalent de sel d'hexafluorophosphate de sodium sur le complexe **2** en solution dans l'acétonitrile conduit après une heure de réaction à la formation du complexe acétonitrile linéaire **6** (Schéma 8). L'abstraction du ligand chlorure par le sel NaPF₆ libère un site de coordination qu'occupe une molécule d'acétonitrile et permet la formation du complexe cationique solvate **6**. Le complexe **6** est isolé avec 95% de rendement après extraction dans le dichlorométhane pour éliminer les sels.

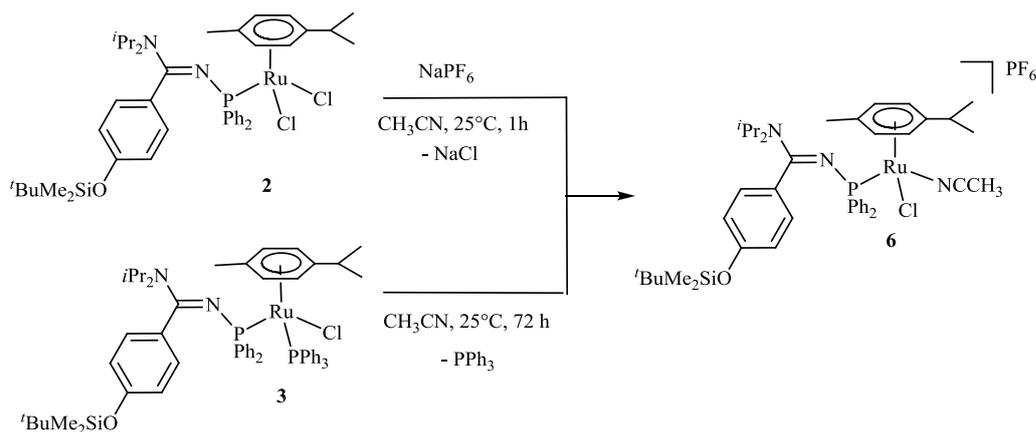


Schéma 8 Synthèse du complexe de ruthénium(II) κ^1 -*P-N*-phosphinoamidine acétonitrile linéaire **6** à partir des complexes **2** et **3**

L'analyse par spectroscopie de masse du complexe **6** révèle la présence de l'ion issu de la décoordination de la molécule d'acétonitrile $[M-CH_3CN]^+$ à m/z 789.

Le spectre infrarouge du complexe **6** révèle une bande de vibration à 1259 cm^{-1} caractéristique de la vibration d'élongation ν (C-O). Cette bande se situe à la même fréquence que pour le complexe **2**. Les bandes d'absorption à 1547 et 1504 cm^{-1} sont relatives aux vibrations d'élongation des doubles liaisons ν (C=C) des cycles aromatiques. Les bandes d'absorptions à 1574 cm^{-1} et 831 cm^{-1} correspondent respectivement à la vibration d'élongation de la liaison ν (C=N) de la fonction amidine^[2] et la vibration d'élongation ν (P-F) du contre-anion PF_6^- .

Le spectre $^{31}P\{^1H\}$ du complexe **6** révèle un signal singulet large situé à $50,0\text{ ppm}$ correspondant au déplacement chimique du phosphore de la fonction amidine et un signal correspondant au contre-anion PF_6^- . Le signal RMN du ligand *N*-phosphinoamidine dans le complexe **6** est similaire à celui observé pour le complexe **2**, on peut noter qu'il est simplement déplacé vers les hautes fréquences d'environ 5 ppm .

Une expérience RMN $^{31}P\{^1H\}$ à température variable a été réalisée sur le complexe **6** dans le but d'affiner son signal (Figure 13). Il est possible de postuler que l'abaissement de la température entraîne le blocage de la rotation de différentes liaisons dans le complexe **6** comme celle par exemple de la liaison Ru-P mais également autour de la liaison O-Si. On peut remarquer lors de l'abaissement de température l'apparition d'un signal à $44,4\text{ ppm}$. Il n'a pas été possible de proposer une structure pour ce composé.

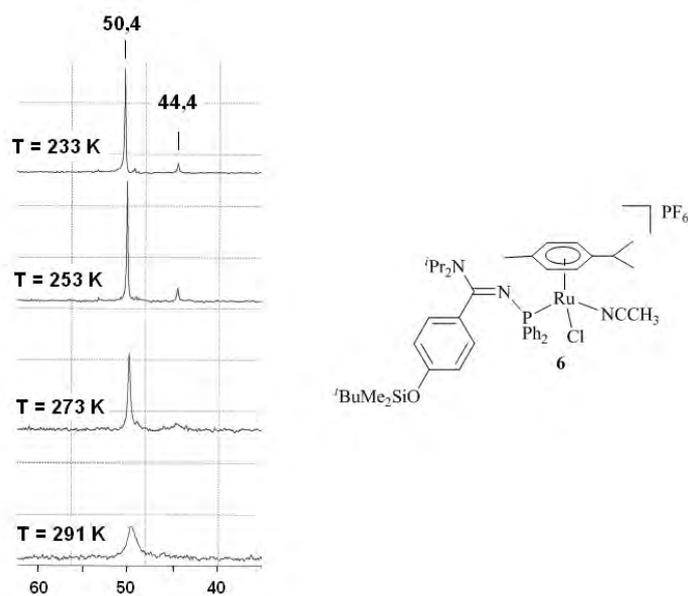


Figure 13 Spectre RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ à température variable du complexe de ruthénium(II) κ^1 -*P-N*-phosphinoamidine acétonitrile linéaire **6**

En RMN ^{13}C , les déplacements chimiques des carbones de la fonction amidine $>\text{N}-\text{C}(\text{Ar})=\text{N}-$ et de la liaison éther silylé $\text{C}-\text{O}-\text{Si}$ dans le complexe **6** sont observés respectivement à 165,4 et 155,0 ppm sous forme de deux signaux singulets.

Les déplacements chimiques en RMN ^{15}N , ^{13}C et ^1H de la molécule d'acétonitrile coordonnée au métal dans le complexe **6** sont représentés dans le tableau 5. Les déplacements correspondants de l'acétonitrile libre sont indiqués à titre de comparaison.

Tableau 5 Déplacements chimiques en RMN ^{15}N , ^{13}C et ^1H (ppm) de la molécule d'acétonitrile dans le complexe de ruthénium(II) κ^1 -*P-N*-phosphinoamidine acétonitrile linéaire **6** et de la molécule d'acétonitrile libre

RMN	^{15}N	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$		^1H
	<u>CH₃CN</u>	<u>CH₃CN</u>	CH ₃ <u>CN</u>	<u>CH₃CN</u>
CH₃CN	-136,0	0,43	117,0	1,66
6	-215,0	4,19	126,84	2,25

Le signal de la molécule d'acétonitrile en RMN ^{15}N dans le complexe **6** est significativement déplacé vers les basses fréquences après coordination au ruthénium. En revanche les signaux RMN des autres noyaux de la molécule sont déplacés vers les hautes fréquences.

Une expérience RMN DOSY^[14] (Diffusion Ordered SpectroscopY) est effectuée dans le dichlorométhane deutéré pour confirmer de manière définitive la coordination de la molécule d'acétonitrile sur le métal. Les résultats démontrent que la molécule d'acétonitrile coordonnée (D (CH₃CN) = 8,7.10⁻¹⁰ m²/s) diffuse à une vitesse similaire à celle du complexe **6** (D (**6**) = 8,5.10⁻¹⁰ m²/s). Le complexe acétonitrile linéaire **6** a été parfaitement caractérisé et l'ensemble des analyses confirme la structure proposée. Ce complexe **6** est stable en solution dans l'acétonitrile pendant plusieurs jours. Il est intéressant de souligner que la formation du complexe acétonitrile **6** a été observée après dissolution du complexe κ^1 -*P-N*-phosphinoamidine linéaire **3** dans l'acétonitrile à l'issue d'une période d'environ 72 h. Dans ce cas, la synthèse du complexe **6** intervient par substitution du ligand PPh₃ par une molécule d'acétonitrile (Schéma 8). Nous pouvons déduire d'après ces résultats que la liaison Ru-P dans le complexe **3** est labile.

Il est à noter qu'il est important de réaliser la réaction décrite précédemment dans des conditions anhydres strictes. Dans le cas contraire, on observe la formation d'un produit secondaire dont le déplacement chimique en RMN ³¹P{¹H} est situé à 81,2 ppm sous forme d'un singulet large. Ce produit secondaire correspond au complexe κ^1 -*P-N*-phosphinoamidine aqua linéaire **7** (Schéma 9). Il n'a pas été possible de séparer le complexe **7** du mélange réactionnel car les deux espèces **6** et **7** présentent le même profil de solubilité. Les essais de séparation sur colonne de silice conduisent à la décomposition des deux complexes **6** et **7**.

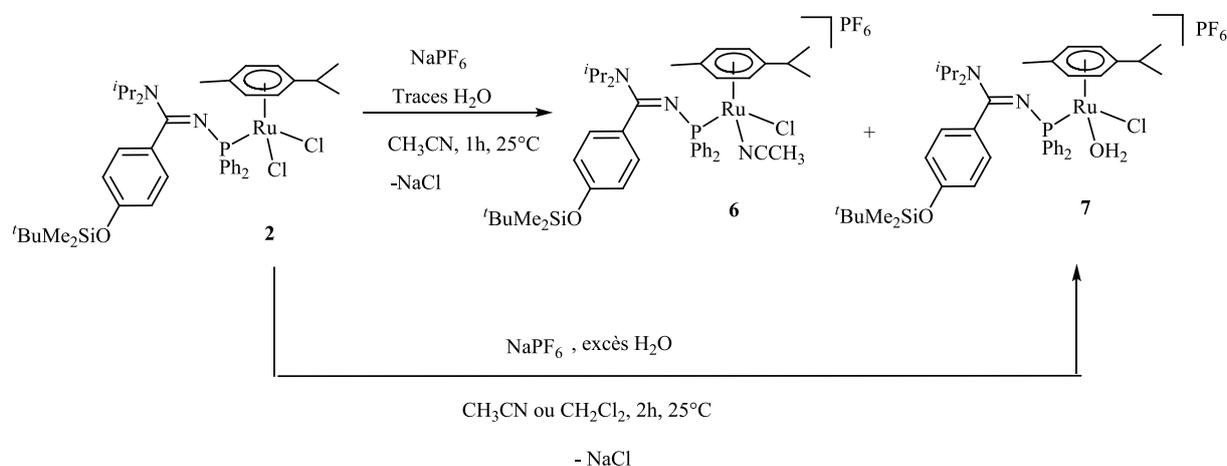


Schéma 9 Formation du complexe κ^1 -*P-N*-phosphinoamidine aqua linéaire **7**

L'ajout intentionnel d'un excès d'eau au complexe **2** en solution dans l'acétonitrile suivi par l'addition du sel NaPF₆ conduit après 1 h de réaction à la formation sélective et quantitative du complexe aqua linéaire **7** (Schéma 9).

Le complexe de ruthénium(II) κ^1 -*P-N*-phosphinoamidine aqua linéaire {RuCl(H₂O)[κ^1 -P(Ph₂)N=C(N^{*i*}Pr₂)(^{*t*}BuMe₂SiOC₆H₄)]}(PF₆) **7** a été caractérisé par spectroscopie de masse, spectroscopie infrarouge et par RMN.

L'analyse par spectroscopie de masse du complexe **7** révèle la présence de l'ion issu de la décoordination de la molécule d'eau $[M-H_2O]^+$ à m/z 789 et aussi celui issu de la décoordination de la molécule d'eau et du ligand chlorure $[M-H_2O-Cl]^+$ à m/z 753.

Le spectre infra rouge du complexe **7** révèle une bande de vibration intense correspondant à la vibration d'élongation ν (C-O-Si) vers 1278 cm^{-1} . Cette bande a subi un déplacement hypsochrome par rapport au complexe de départ **2**. La bande de vibration intense à 831 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation ν (P-F).

Le spectre $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ du complexe **7** révèle un signal singulet large situé à 81,2 ppm correspondant au déplacement chimique du phosphore de la fonction amidine. Nous observons également les signaux caractéristiques du contre-anion PF_6^- . Il est à remarquer que l'on observe par rapport au complexe de départ **2** ($\delta^{31}\text{P}$ 45,4 ppm), un déplacement très important du signal RMN du ligand amidine vers les hautes fréquences, de l'ordre de 40 ppm.

Une expérience RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ à température variable a été réalisée sur le complexe **7** (Figure 14). À $T=233\text{K}$, on observe deux signaux fins distincts à 81,5 et 81,4 ppm. Ces deux composés correspondent à deux isomères du complexe aqua **7a** et **7b**. Nous n'avons pas identifié la structure de ces deux isomères. Comme nous l'avons déjà précisé, l'abaissement de la température peut entraîner le ralentissement de la rotation autour de différentes liaisons mais dans ce cas précis il est également envisageable de proposer des interactions de type hydrogène, intra ou intermoléculaire, entre la molécule d'eau coordonnée au métal et l'atome de chlore adjacent par exemple.

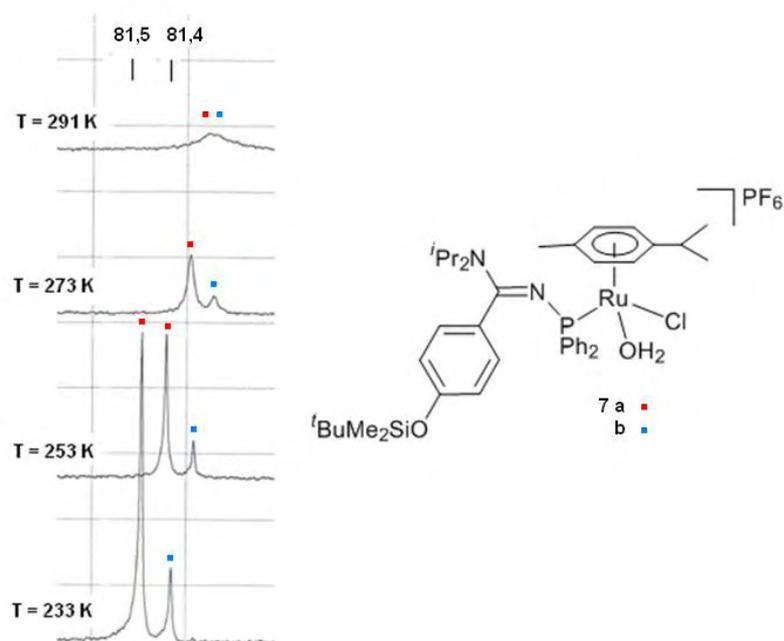


Figure 14 Spectre RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ du complexe de ruthénium(II) κ^1 -*P-N*-phosphinoamidine aqua linéaire **7** à différentes températures.

L'analyse des spectres RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ et ^1H confirme bien la présence du ligand *p*-cymène sur le centre métallique. Le fragment amidine est coordonné sur le métal par l'intermédiaire de l'atome de phosphore, il n'y a pas de chélation dans ce complexe. Les données RMN ^1H révèlent également une corrélation dans l'espace entre un proton appartenant à un substituant phényle de l'atome de phosphore et deux autres protons de l'arène liée au carbone de la fonction amidine. Les déplacements chimiques des carbones de la fonction amidine $>\text{N}-\text{C}(\text{Ar})=\text{N}-$ et du carbone de la liaison C-O-Si sont observés respectivement à 166,6 et 157,8 ppm sous forme de deux signaux singulets. L'ensemble de ces analyses montrent que la structure de la molécule est non chélate. Malgré toutes les expériences menées en RMN ^1H que ce soit à température ambiante ou bien à basse température, le déplacement chimique de la molécule d'eau coordonnée au métal n'a pas pu être observé.

La synthèse du complexe **7** peut être réalisée avec un excès d'eau indifféremment dans le dichlorométhane ou dans l'acétonitrile (Schéma 9).

L'étape suivante consiste en l'addition du fluorure de tetrabutylammonium sur le complexe linéaire acétonitrile **6** en vue d'induire la rupture de la liaison O-Si.

III.2. Synthèse du complexe dimère de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle- κ^1 -*P-N*-phosphinoamidine chélate $\{[\text{RuCl}(\eta^5\text{-}\kappa^1\text{-OC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{N}^i\text{Pr}_2)=\text{N-PPh}_2)]_2\}$ **8**

L'ajout d'un équivalent du fluorure de tetrabutylammonium $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{F}$ en solution 1M dans le tétrahydrofurane sur le complexe κ^1 -*P-N*-phosphinoamidine acétonitrile linéaire **6** en solution dans l'acétonitrile à 25°C conduit après 5 h de réaction à la formation quantitative du complexe dimère **8** (Schéma 10). La purification du produit de la réaction se fait par une extraction dichlorométhane-eau.

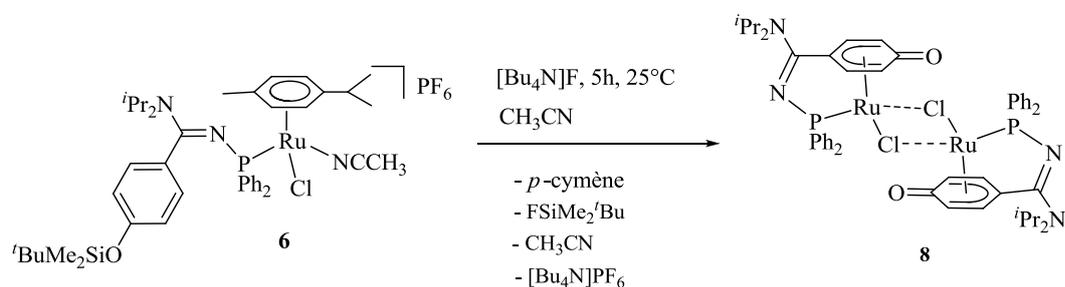


Schéma 10 Formation du complexe dimère de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle chélate **8** à partir du complexe de ruthénium(II) κ^1 -*P-N*-phosphinoamidine acétonitrile linéaire **6**

La rupture de la liaison O–Si induit la chélation du groupement arène du ligand amidine. Cette chélation intervient par substitution du ligand *p*-cymène par cet arène qui devient coordonné au métal en mode η^5 -oxocyclohexadiényle. La chélation est accompagnée par le départ du sel $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{PF}_6$ ainsi que de la molécule d'acétonitrile initialement liée au métal dans le complexe **6**. La libération d'un site de coordination favorise ainsi la formation du dimère **8**.

Une expérience RMN-DOSY^[15] (Diffusion Ordered SpectroscopY) est effectuée sur le complexe **8**. Les résultats démontrent que les signaux relatifs à l'acétonitrile ($D(\text{CH}_3\text{CN}) = 38.10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$) diffuse à une vitesse très supérieure à celle du complexe **8** ($D(\mathbf{8}) = 11.10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$) ; par voie de conséquence, la molécule d'acétonitrile n'est pas coordonnée au métal. Cela est très en faveur de la formation du dimère pour le complexe **8**.

Bien que la forme dimère dans laquelle les atomes de chlore pontent les deux fragments métalliques soit la plus favorable, nous ne pouvons pas exclure totalement l'isomère dimérique **8'** lié en κ^1 -O (Figure 15).

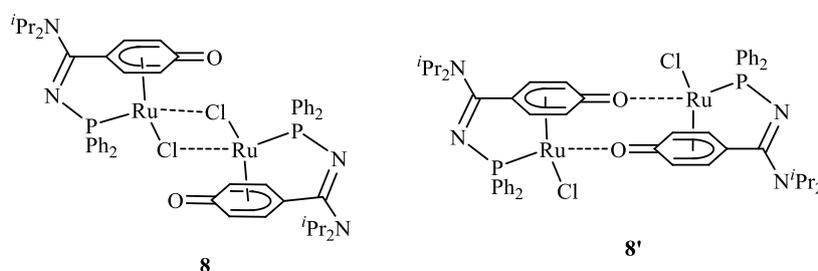


Figure 15 Isomères **8** et **8'** du complexe $\{[\text{RuCl}(\eta^5:\kappa^1\text{-OC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{N}^i\text{Pr}_2)=\text{N-PPh}_2)]_2\}$

L'analyse élémentaire des éléments carbone, proton et azote dans le complexe **8** donne des pourcentages très proches des valeurs théoriques. L'écart trouvé ne dépasse pas 2,7% pour chacun des trois éléments.

L'analyse par spectroscopie de masse confirme la nature dimère du complexe **8**. En effet, on observe une correspondance pic-à-pic entre le profil isotopique simulé et le profil intense enregistré et relatif au pic moléculaire $[\text{M}]^+ m/z 1080,1$ (Figure 16).

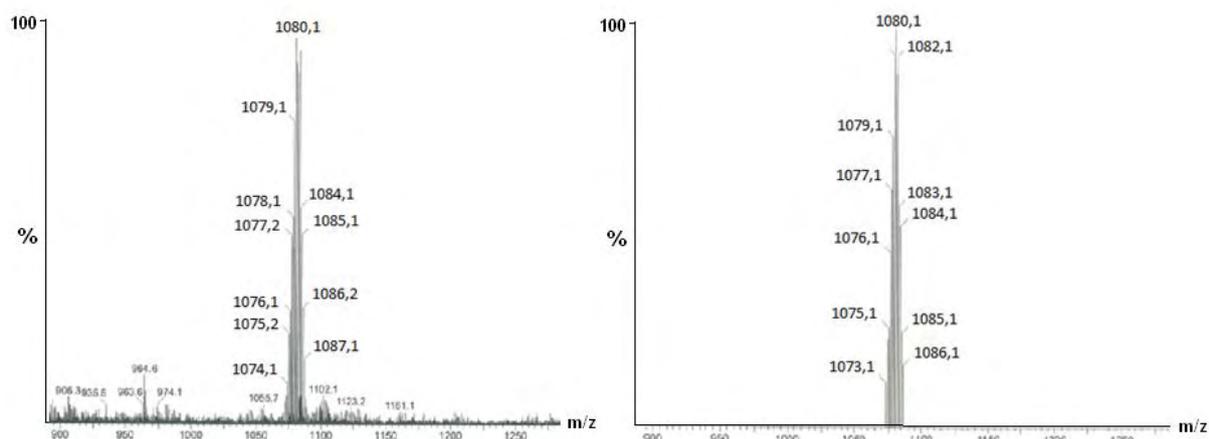


Figure 16 Profil expérimental (à gauche) et profil théorique (à droite) du complexe dimère de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle chélate $\{[\text{RuCl}(\eta^5\text{-}\kappa^1\text{-OC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{N}^i\text{Pr}_2)=\text{N-PPh}_2)_2]\}_2$ **8**

Le spectre infrarouge du complexe **5** révèle la disparition de la bande de vibration intense correspondant à la vibration d'élongation ν (C-O) se situant entre 1250 et 1280 cm^{-1} . Les bandes d'absorption larges et intenses à 1522 et 1540 cm^{-1} sont relatives aux vibrations d'élongation des doubles liaisons C=C du cycle dans le complexe **5** mais également à la vibration d'élongation ν (C=O) décrite dans la littérature dans cette zone pour les cycles η^5 -oxocyclohexadiényle.^{[9a,d],[10a]} L'élargissement de la bande observée dans cette zone est caractéristique des cycles η^5 -oxocyclohexadiényle par comparaison avec la bande liée uniquement aux doubles liaisons C=C dans les complexes de type η^6 -arène.^[13] La bande de vibration à 1574 cm^{-1} est caractéristique de la vibration d'élongation de la liaison C=N de la fonction amidine.^[2]

Les déplacements chimiques en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ et ^1H caractéristiques du complexe dimère de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle chélate **8** sont représentés dans le tableau 6. Pour comparaison, nous avons également présenté les déplacements chimiques du complexe η^5 -oxocyclohexadiényle chélate **5**, du complexe η^6 -siloxybenzène chélate **4** et du complexe κ^1 -*P-N*-phosphinoamidine acétonitrile linéaire **6**.

Tableau 6 Déplacements chimiques en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ et ^1H (ppm) et constantes de couplages (Hz) caractéristiques du complexe dimère η^5 -oxocyclohexadiényle chélate **8**, du complexe η^5 -oxocyclohexadiényle chélate **5**, du complexe η^6 -siloxybenzène chélate **4** et du complexe κ^1 -*P-N*-phosphinoamidine acétonitrile linéaire **6**. Le dimère **8** est symétrique, les données RMN sont relatives uniquement à une seule unité monomère.

	PN / PPh₃	C₆H₄O	CO	C=N
	$\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	$\delta^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	$\delta^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	$\delta^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$
	(mult, J_{PP})	(mult, J_{CP})	(mult, J_{CP})	(mult, J_{CP})
8	76,9 (s intense)	105,8 (d ; 8,8 ; $\underline{\text{C}}_{\text{p-co}}$) 89,2 (s ; $\underline{\text{C}}_{\text{m-co}}$) 86,2 (s ; $\underline{\text{C}}_{\text{m-co}}$) 82,8 (d ; 8,8 ; $\underline{\text{C}}_{\text{o-co}}$) 71,8 (d ; 8,8 ; $\underline{\text{C}}_{\text{o-co}}$)	5,44 (dd ; 5,0 ; $\underline{\text{CH}}_{\text{m-co}}$) 5,21 (dd ; 5,0 ; $\underline{\text{CH}}_{\text{m-co}}$) 4,62 (dd ; 5,0 ; $\underline{\text{CH}}_{\text{o-co}}$) 4,59 (dd ; 5,0 ; $\underline{\text{CH}}_{\text{o-co}}$)	159,9(s) 166,5 (d ; 15,1)
5	73,2 / 38,2 (d ; 43,7)	112,0 (dd ; 5,1 ; $\underline{\text{C}}_{\text{p-co}}$) 101,1 (d ; 6,7 ; $\underline{\text{C}}_{\text{m-co}}$) 88,2 (s ; $\underline{\text{C}}_{\text{m-co}}$) 85,3 (d ; 6,2 ; $\underline{\text{C}}_{\text{o-co}}$) 79,1 (d ; 5,1 ; $\underline{\text{C}}_{\text{o-co}}$)	6,03 (d ; 6,9 ; $\underline{\text{CH}}_{\text{m-co}}$) 5,10 (d ; 6,6 ; $\underline{\text{CH}}_{\text{o-co}}$) 4,29 (d ; 5,7 ; $\underline{\text{CH}}_{\text{m-co}}$) 3,88 (d ; 4,8 ; $\underline{\text{CH}}_{\text{o-co}}$)	159,1 (s) 165,1 (d ; 14,0)
4	70,3 / 36,0 (d ; 49,9)	114,6 (s) 97,0 (d ; 6,6) 95,4 (s) 85,9 (s) 79,6 (s)	6,62 (d ; 6,6) 6,03 (s) 5,26 (s) 3,37 (s)	144,7(s) 163,7 (dd ; 5,1)
6	50,0 (s large)	128,5 (s) 128,1 (s) 119,1 (s)	6,52 (m) 6,37 (m)	155,4 (s) 165,4 (s)

En RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, le déplacement chimique du phosphore de la fonction *N*-phosphinoamidine dans le complexe dimère chélate η^5 -oxocyclohexadiényle **8** est observé à 76,9 ppm sous forme d'un signal singulet fin et intense (Figure 17). Après chélation, le signal RMN est déplacé d'une manière

significative, de l'ordre de 30 ppm, vers les hautes fréquences par rapport au complexe linéaire de départ **6**. Cette zone de déplacement chimique est typique pour l'atome de phosphore du ligand amidine chélate. Ce déplacement est observé dans les complexes chélates η^5 -oxocyclohexadiényle- κ^1 -*P-N*-phosphinoamidine **5** et η^6 -siloxybenzène- κ^1 -*P-N*-phosphinoamidine **4** respectivement à 73,2 et 70,3 ppm.

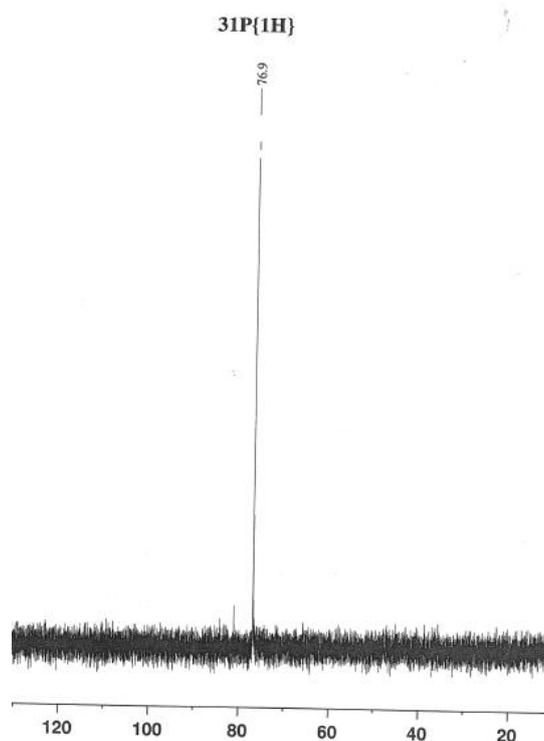


Figure 17 Spectre RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ du complexe dimère de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle- κ^1 -*P-N*-phosphinoamidine chélate **8** dans l'acétonitrile

De la même manière que pour le complexe **5**, nous avons effectué des expériences de RMN à deux dimensions pour identifier les déplacements chimiques des protons et des carbones du cycle η^5 -oxocyclohexadiényle du complexe **8**.

Les expériences RMN HSQC ^1H - ^{13}C (Heteronuclear Single Quantum Coherence) (Figure 20) et HMBC ^1H - ^{13}C (Heteronuclear Multiple Bond Correlation) (Figure 18) indiquent les corrélations respectivement en $^1J_{\text{CH}}$ et en $^{n>=1}J_{\text{CH}}$ entre les noyaux ^{13}C et ^1H . L'expérience RMN COSY ^1H - ^1H (CORrelation SpectroscopY) (Figure 19) indique les corrélations en $^{n>=1}J_{\text{HH}}$ entre les noyaux ^1H .

En suivant la même séquence que celle décrite dans le cas du complexe **5**, il a été possible d'attribuer tous les déplacements RMN des atomes du complexe dimère **8** (Cf figure 8).

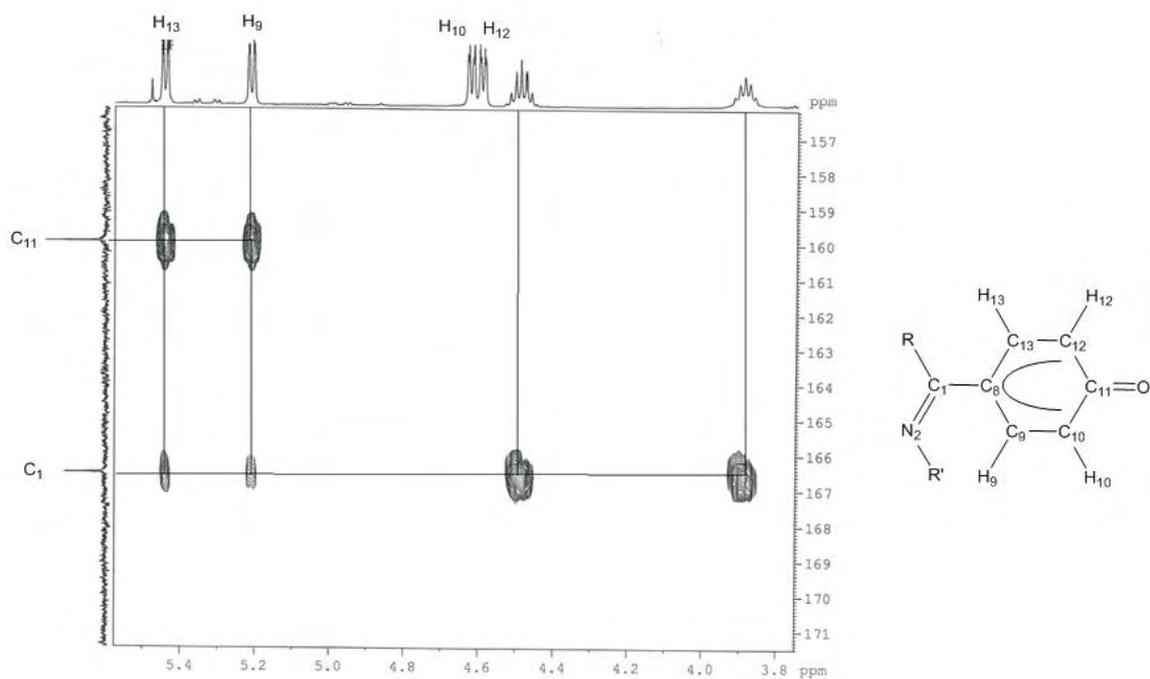


Figure 18 Spectre RMN HMBC ^1H - ^{13}C du complexe η^5 -oxocyclohexadiényle chélate **8** (500 MHz, 298K, CD_3N)

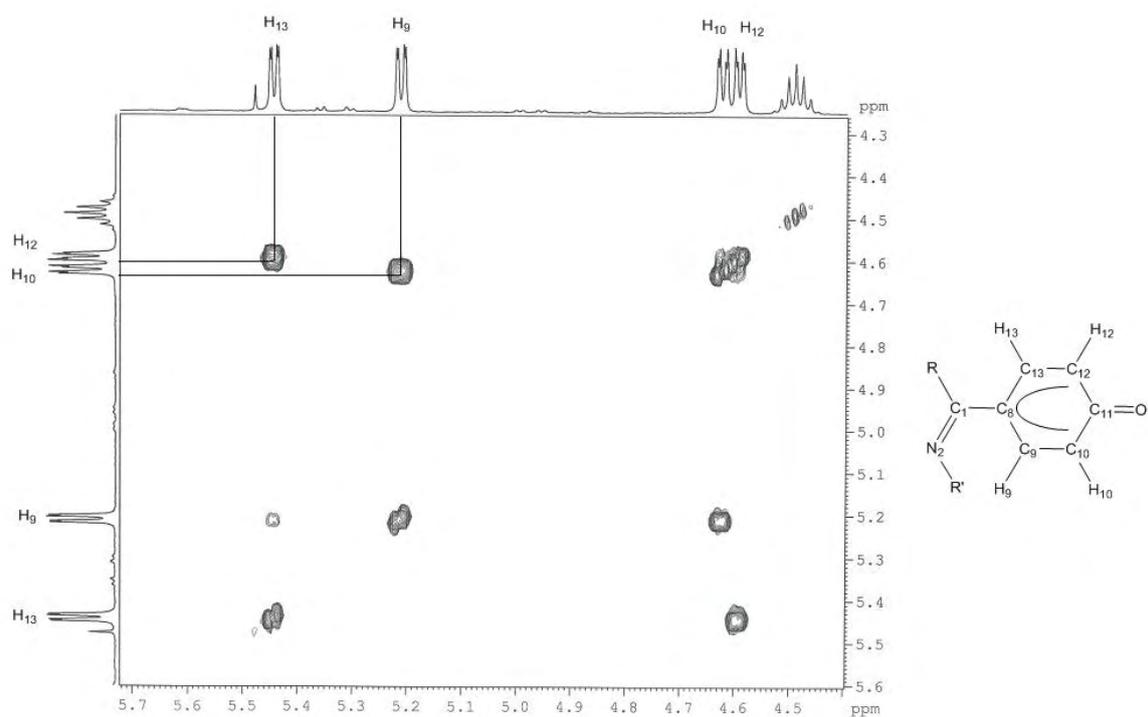


Figure 19 Spectre RMN COSY ^1H - ^1H du complexe η^5 -oxocyclohexadiényle chélate **8** (500 MHz, 298K, CD_3N)

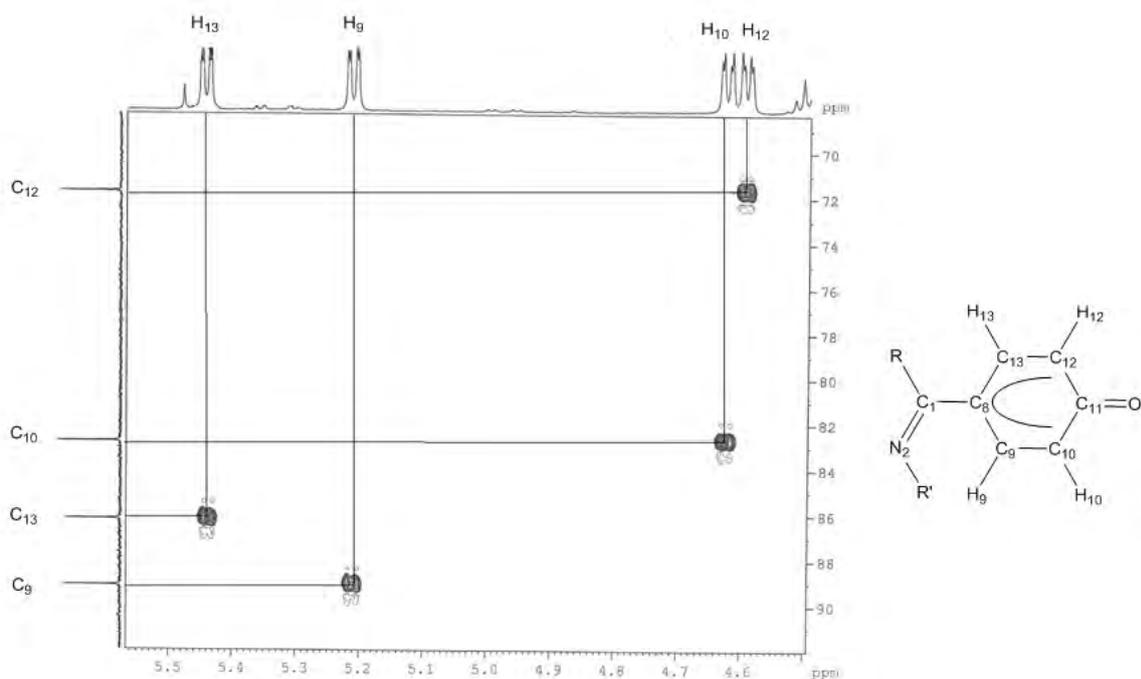


Figure 20 Spectre RMN HSQC ^1H - ^{13}C du complexe η^5 -oxocyclohexadiényle chélate **8** (500 MHz, 298 K, CD_3CN)

Les protons du cycle η^5 - $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$, H_{13} , H_9 , H_{10} et H_{12} , dans le complexe **8** sont observés en RMN ^1H respectivement à 5,44 ; 5,21 ; 4,62 et 4,59 ppm. Les déplacements des protons de cet arène dans le complexe linéaire **6** sont observés à 6,52 et 6,37 ppm sous forme de deux multiplets. Ces protons sont déplacés vers les champs magnétiques forts après coordination du cycle au ruthénium dans le complexe dimère chélate **8** par rapport au complexe linéaire **6**.

Les déplacements chimiques des atomes de carbone de l'arène lié au carbone de la fonction amidine dans le complexe linéaire **6** sont compris entre 119,1 et 155,4 ppm. Ces signaux ont subi un déplacement vers les champs magnétiques forts après coordination du cycle au centre métallique dans le complexe **8**. En effet, dans le spectre RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, six résonances sont observées pour le cycle η^5 - $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$. Le signal singulet déblindé situé à 159,9 ppm correspond au carbone lié à l'atome d'oxygène C_{11} . Le déplacement RMN de ce carbone est similaire à celui décrit pour le complexe monomère η^5 -oxocyclohexadiényle **5** dont la valeur est égale à 159,1 ppm. En revanche le déplacement chimique de ce carbone dans le complexe η^6 -siloxybenzène **4** est observé à 144,7 ppm. L'atome de carbone de la fonction carbonyle possède une charge partielle δ^+ plus prononcée que dans le cas d'un carbone d'une fonction éther. Pour cette raison, le signal RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de l'atome de carbone CO est déplacé vers les champs faibles dans le cas de la coordination η^5 -oxocyclohexadiényle que l'on trouve dans les complexes **5** et **8**. Ces observations sont en faveur de la présence de ponts chlorures dans le complexe

dimère **8**. En effet, l'existence d'une interaction entre l'atome d'oxygène du cycle η^5 -oxocyclohexadiényle et le centre métallique comme le représente l'isomère dimérique **8'** lié en κ^1 -O (Figure 15) aurait comme effet le déplacement vers les champs magnétiques forts du signal RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ du carbone lié à l'oxygène.

Les autres atomes de carbone du cycle η^5 - $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$, C_{12} , C_{10} , C_{13} , C_9 et C_8 , dans le complexe **5** sont observés en RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ respectivement à 71,8 ; 82,8 ; 86,2 ; 89,2 et 105,8 ppm. Le déplacement des signaux RMN de ces carbones vers les champs forts est lié à la coordination du cycle au métal.

Malheureusement, il n'a pas été possible d'obtenir des cristaux pour l'étude par diffraction des rayons X du complexe **8**. Des études théoriques ont alors été menées sur les deux isomères **8** et **8'** pour tenter de mieux décrire la structure de ces complexes. Les paramètres géométriques du fragment monométallique $[\text{Ru}(\text{OC}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{N}^i\text{Pr}_2)=\text{N}-\text{PPh}_2)\text{Cl}]$ dans chacun des isomères **8** et **8'** sont très similaires à ceux enregistrés pour le complexe **5**. Les calculs DFT révèlent deux minima sur les surfaces d'énergie de potentiel des deux isomères **8** et **8'**. La comparaison des deux minima démontre que l'isomère **8** est plus stable que **8'**, la différence de stabilité est de 13 kcal.mol⁻¹. On peut donc raisonnablement conclure que l'isomère **8** est très favorisé. Ceci est en accord avec les données expérimentales enregistrées pour ce complexe **8** (cf Annexe 3).

Il est à noter que le spectre RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ du complexe dimère **8** en solution dans le dichlorométhane révèle la présence de deux signaux situés à 76,2 et 80,6 ppm. Si l'on solubilise maintenant le complexe **8** dans le toluène, on observe alors trois signaux majoritaires à 76,9, 78,0 et 76,6 ppm (Figure 21). De toute évidence ces déplacements correspondent à des isomères de conformation, leur formation dépend donc de la nature du solvant utilisé. Il n'a pas été possible d'identifier la nature de ces isomères par simple analyse RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ et ^1H du mélange réactionnel. Les essais de séparation de ces isomères n'ont pas abouti.



Figure 21 Spectre RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ du complexe dimère de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle chélate **8** dans le toluène (à gauche) et dans le dichlorométhane (à droite).

Nous allons poursuivre par l'étude de la réactivité du complexe dimère de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle chélate **8** vis à vis l'ajout du ligand triphénylphosphine PPh_3 .

III.3. Addition de PPh_3 sur le complexe dimère η^5 -oxocyclohexadiényle chélate **8**: Formation du complexe de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle chélate **5**

Le complexe dimère η^5 -oxocyclohexadiényle chélate **8** réagit quantitativement avec un équivalent du ligand triphénylphosphine PPh_3 pour former le complexe η^5 -oxocyclohexadiényle chélate **5** isolé avec 80% de rendement (Schéma 11).

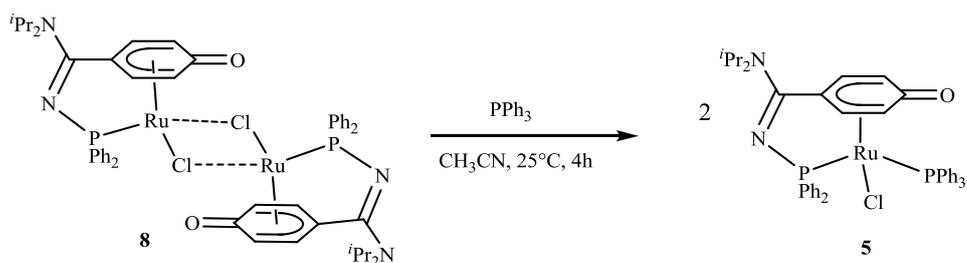


Schéma 11 Formation du complexe de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle chélate **5** à partir du complexe dimère **8**

Les analyses démontrent que l'on retrouve bien le même complexe de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle- κ^1 -*P-N*-phosphinoamidine chélate **5** synthétisé par la voie **A**.

III.4. Récapitulatif de la voie **B** de synthèse du complexe de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle- κ^1 -*P-N*-phosphinoamidine chélate **5**

La voie **B** décrit la synthèse du complexe de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle κ^1 -*P-N*-phosphinoamidine chélate **5**. À partir du complexe linéaire **2**, le complexe linéaire acétonitrile **6** est formé par abstraction du ligand chlorure dans le solvant acétonitrile. Le complexe **6** réagit avec le fluorure de tetrabutylammonium pour donner le complexe dimère η^5 -oxocyclohexadiényle chélate **8**. La rupture de la liaison O–Si induit la chélation du groupement arène du ligand amidine. Cette chélation intervient par substitution du ligand *p*-cymène par cet arène qui devient coordonné au métal en mode η^5 -oxocyclohexadiényle. La chélation est accompagnée par le départ du sel $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{PF}_6$ ainsi que de la molécule d'acétonitrile initialement liée au métal dans le complexe **6**. La libération d'un site de coordination favorise ainsi la formation du dimère **8**. Le complexe dimère **8** réagit ensuite avec le ligand PPh_3 pour former le complexe η^5 -oxocyclohexadiényle chélate **5**. À partir du complexe **2**, le rendement global obtenu en suivant cette voie de synthèse est égal à 65% (Schéma 7).

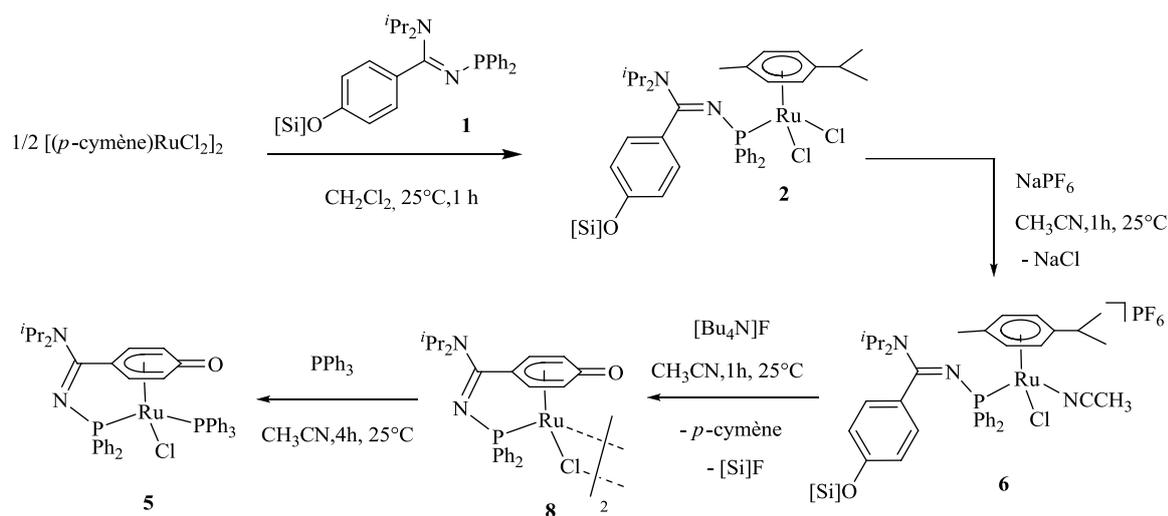


Schéma 7 Récapitulatif de la voie **B** de synthèse du complexe de ruthénium(II) η^5 -cyclohexadiényle κ^1 -*P-N*-phosphinoamidine chélate **5** ([Si] = SiⁱBuMe₂)

Après avoir décrit deux voies de synthèse possibles **A** et **B** du premier complexe η^5 -oxocyclohexadiényle chélate **5** dont la structure par diffraction des rayons X a été déterminée, nous allons à présent décrire une voie directe de synthèse **C** de ce même complexe chélate **5** à partir du complexe **2**.

IV Voie C de synthèse du complexe de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle- κ^1 -*P-N*-phosphinoamidine chélate **5**

Le complexe **2** réagit quantitativement avec un équivalent du sel de fluorure de césium CsF suivi par l'addition d'un équivalent du ligand triphénylphosphine PPh₃ pour former par une synthèse directe et avec un rendement isolé de 80%, le complexe η^5 -oxocyclohexadiényle chélate **5** (Schéma 12). Il est à noter que la synthèse du complexe **2** nécessite 2 étapes que nous avons décrit dans les parties II.1 et II.2 de ce chapitre.

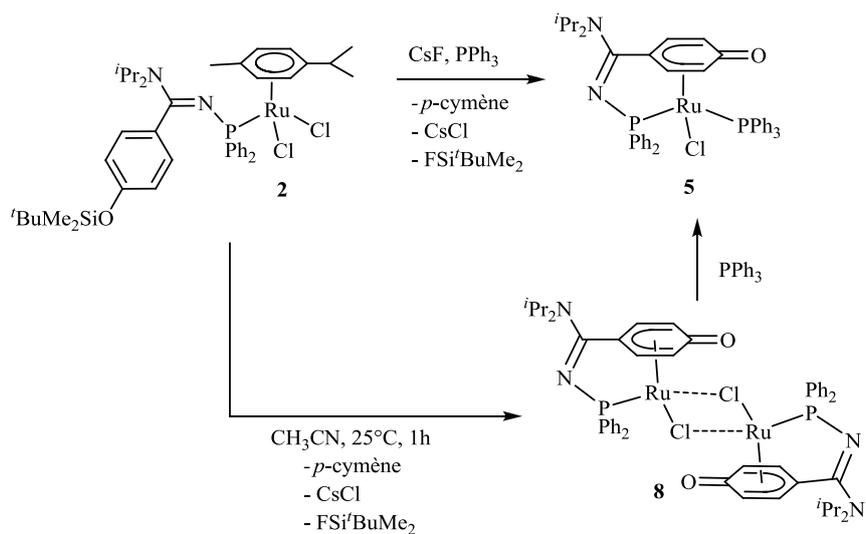


Schéma 12 Synthèse directe du complexe η^5 -oxocyclohexadiényle chélate **5** à partir du complexe κ^1 -*P-N*-phosphinoamidine linéaire **2**

Cette voie **C** révèle que le sel de fluorure de césium CsF intervient dans la rupture de la liaison éther silylé mais également dans la réaction d'abstraction de l'un des deux atomes de chlore dans le complexe **2**.

Les analyses démontrent que l'on retrouve bien le même complexe de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle κ^1 -*P-N*-phosphinoamidine chélate **5** synthétisé par la voie **A** et **B**. Lorsque la réaction sur le complexe **2** est effectuée sans addition de PPh₃, nous observons la formation quantitative du complexe dimère **8**.

V Conclusion et perspectives

Nous avons développé dans ce chapitre une synthèse directe, rapide et efficace du premier complexe de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle «en tabouret de piano» chélate **5** dont la structure est caractérisée par diffraction des rayons X. Nous avons aussi étudié la réactivité des complexes de ruthénium(II) linéaire vis-à-vis l'ajout simultané et/ou séquentiel du sel abstracteur de chlore NaPF_6 , des agents fluorures CsF et TBAF et du ligand triphénylphosphine PPh_3 . L'importance du rôle de solvant dans ces réactions a été relevée.

Les composés obtenus ont été entièrement caractérisés par spectroscopie de masse, infrarouge et RMN multinoyaux. L'obtention du complexe dimère de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle «en tabouret de piano» chélate **8** ouvre de réelles perspectives pour la suite de notre travail car celui-ci représente le point de départ pour la synthèse de complexes monomères de ruthénium(II) chélates incorporants différents ligands de notre choix. Nous étudierons la réactivité de la liaison C-O sur le cycle η^5 -oxocyclohexadiényle de ces complexes vis-à-vis d'agents électrophiles différents ainsi que la réactivité de ces complexes vis-à-vis des réactifs hydruro.

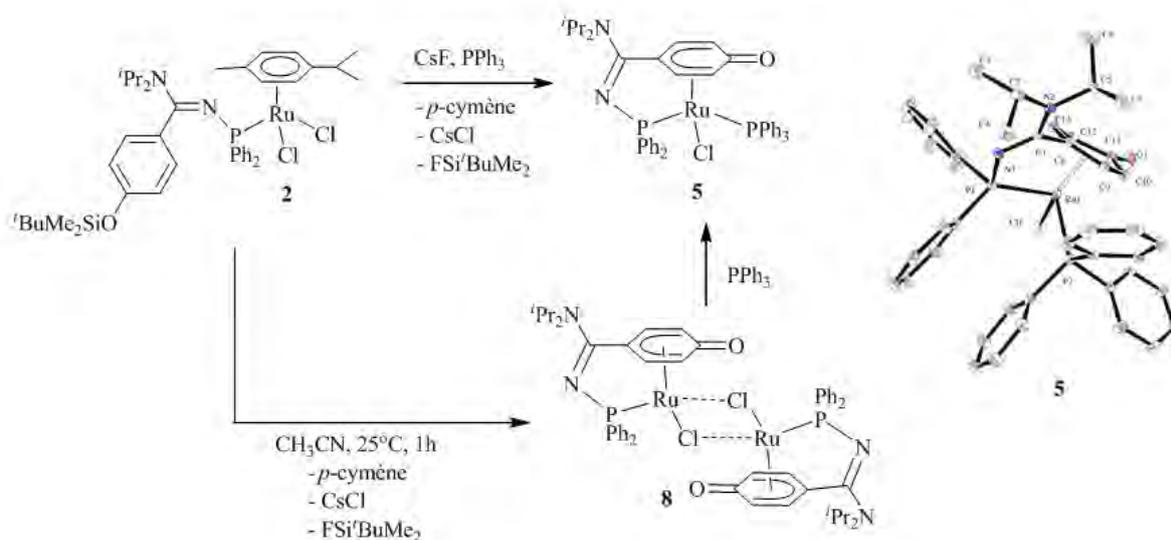
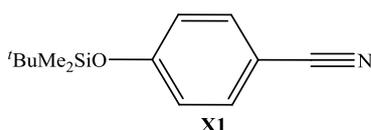


Schéma 12 Synthèse directe du complexe η^5 -oxocyclohexadiényle chélate **5** à partir du complexe κ^1 -*P-N*-phosphinoamidine linéaire **2**

VI Partie expérimentale

Les informations générales des conditions expérimentales sont présentées en annexes (Annexe 1).

Synthèse du 4-*tert*-butyldiméthylsiloxybenzonitrile **X1**



À une solution de 4-cyanophénol (2,000 g ; 16,790 mmol) dans 100 mL de THF est additionné à température ambiante le *tert*-butyldiméthylchlorosilane $\text{}^t\text{BuMe}_2\text{SiCl}$ (3,020 g ; 20,148 mmol ; 1,2 éq) et l'imidazole (2,915 g ; 41,975 mmol ; 2,5 éq). Le mélange est ensuite chauffé à reflux pendant 18 h. Après retour à la température ambiante, les sels sont séparés du mélange réactionnel par filtration et la solution obtenue est évaporée. Le résidu est purifié par chromatographie sur une courte colonne de gel de silice (10 cm), le produit est élué avec le mélange de solvant pentane/diéthyléther : 95/5. Après séchage sous vide, le composé **X1** est isolé sous forme d'une poudre blanche (Masse obtenue = 3,135 g ; Masse molaire = 233,38 g/mol).

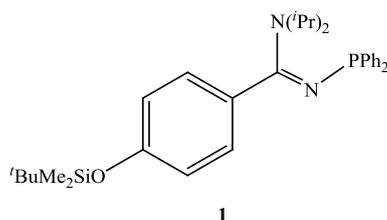
Rendement : 80%

RMN ^1H (300,1 MHz ; CDCl_3) : δ = 7,56 (d ; $^3J_{\text{HH}} = 9,0$ Hz ; 2H ; C_6H_4) ; 6,90 (d ; $^3J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz ; 2H ; C_6H_4) ; 1,00 (s ; 9H ; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ; 0,26 (s ; 6H ; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100,6 MHz ; CD_2Cl_2) : δ = 158,1 (s ; C_N) ppm ; 132,4 (s ; $\text{C}_{\text{III6}}\text{H}_4\text{O}$) ; 119,3 (s ; $\text{C}_{\text{III6}}\text{H}_4\text{O}$) ; 117,6 (s ; $\text{C}_{\text{IV6}}\text{H}_4\text{O}$) ; 103,1 (s ; $\text{C}_{\text{IV6}}\text{H}_4\text{O}$) ; 23,9 (s ; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ; 26,6 (s ; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ; -6,0 (s ; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

RMN ^{29}Si dept ^1H (59,6 MHz ; CDCl_3) : δ = 23,3 ppm.

Synthèse du ligand *N*-phosphinoamidine **1**



À une solution de diisopropylamine dans 5 ml de THF (0,145 g ; 1,400 mmol ; 1,1 éq) est additionné, à 0°C, le ⁿbutyllithium en solution 2,5 M dans l'hexane (0,571 ml ; 1,400 mmol ; 1,1 éq). Le mélange réactionnel est laissé sous agitation pendant 10 min à 0°C. Il est ensuite additionnée au 4-*tert*-butyldiméthylsiloxybenzonnitrile **X1** (0,297 g ; 1,300 mmol ; 1 éq) en solution dans 5 ml de THF refroidie à -40°C. Le mélange de couleur Jaune-brun est laissé sous agitation pendant 1 h à -40°C. La diphenylchlorophosphine Ph₂PCl (0,282 g ; 1,300 mmol ; 1 éq) est ensuite additionnée au mélange réactionnel à -40°C et le mélange est laissé sous agitation pendant 30 min supplémentaires à la même température. Après évaporation du solvant THF, le produit est extrait avec 2x20 mL de pentane et séché sous vide. Le composé **1** est obtenu sous forme d'une huile jaune sensible à l'air et l'eau avec une pureté de 85% (Masse obtenue = 0,595 g ; Masse molaire = 518,75 g/mol).

Rendement : 75%.

RMN ³¹P{¹H} (121,5 MHz ; C₆D₆) : δ = 42,6 ppm.

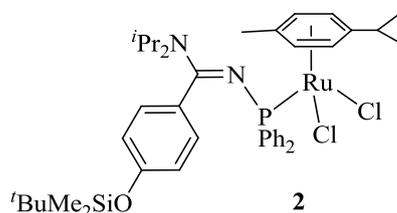
RMN ¹H (300,1 MHz ; CD₂Cl₂) : δ = 7,53–7,47 (m ; 4H ; C₆H₅) ; 7,28–7,19 (m ; 8H ; C₆H₄O et C₆H₅) ; 6,74 (m ; 2H ; C₆H₄O) ; 3,69 (m ; 2H ; CH(CH₃)₂) ; 1,75 (d ; ³J_{H-H} = 6,0 Hz ; 6H ; CH(CH₃)₂) ; 1,10 (d ; ³J_{H-H} = 6,6 Hz ; 6H ; CH(CH₃)₂) ; 1,01 (s ; 9H ; C(CH₃)₃) ; 0,25 (s ; 6H ; Si(CH₃)₂) ppm.

RMN ¹³C{¹H} (100,6 MHz ; CD₂Cl₂) : δ = 166,7 (d ; J_{CP} = 28,8 Hz ; CN) ; 155,4 (COSi) ; 146,6-127,9 (C₆H₅) ; 127,7 (C_{o-CO}) ; 124,2 (C_{p-CO}) ; 119,8 (C_{m-CO}) ; 48,6 (s ; CH(CH₃)₂) ; 25,7 (s ; C(CH₃)₃) ; 20,9 (s ; CH(CH₃)₂) ; -4,4 (s ; Si(CH₃)₂) ppm.

RMN ²⁹Si dept ¹H (59,6 MHz ; CDCl₃) : δ = 21,1 ppm.

Masse (DCI/CH₄, mode positif) : m/z = 519 [M+H]⁺.

Synthèse du complexe de ruthénium(II) κ¹-*P-N*- phosphinoamidine linéaire **2**



À une solution du complexe dimère [(*p*-cymène)RuCl₂]₂ (0,306 g ; 0,500 mmol) dans 5 mL de dichlorométhane est additionné à température ambiante le ligand *N*-phosphinoamidine **1** (0,519 g ; 1,000 mmol ; 2,0 éq) en solution dans 5 mL de dichlorométhane. La solution, de couleur rouge-orange, est maintenue sous agitation pendant 1 h à température ambiante. Après évaporation du

solvant, le résidu est lavé avec 2 x 15 mL d'éther puis séché sous vide. Le produit est isolé sous forme d'une poudre orange. Les monocristaux du complexe sont obtenus par diffusion lente du pentane dans une solution concentrée de **2** dans l'acétone (Masse obtenue = 0,750 g ; Masse molaire = 824,94 g/mol).

Rendement : 91%

RMN $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ (121,5 MHz ; CD_2Cl_2) : $\delta = 45,0$ (s ; PPh_3) ppm.

RMN ^1H (300,1 MHz ; CD_2Cl_2) : $\delta = 7,72\text{-}7,66$ (m ; 4H ; C_6H_5) ; $7,28\text{-}7,10$ (m ; 6H ; C_6H_5) ; $6,74$ (d ; $^3J_{\text{HH}} = 8,4$ Hz ; 2H ; $\text{CH}_{\text{o-CO}}$) ; $6,32$ (d ; $^3J_{\text{HH}} = 8,4$ Hz ; 2H ; $\text{CH}_{\text{m-CO}}$) ; $5,27$ (d ; $^3J_{\text{HH}} = 5,7$ Hz ; 2H ; CHCCH_3) ; $5,22$ (d ; $^3J_{\text{HH}} = 5,7$ Hz ; 2H ; $\text{CHC}(\text{iPr})$) ; $3,49$ (m ; 1H ; NCH) ; $2,85$ (sept ; $^3J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz ; 1H ; NCH) ; $1,86$ (s ; 6H ; $\text{CCH}(\text{CH}_3)_2$) ; $1,69$ (s ; 3H ; CCH_3) ; $1,08$ (d ; $^3J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz ; 6H ; $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$) ; $1,01$ (d ; $^3J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz ; 6H ; $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$) ; $0,97$ (s ; 9H ; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ; $0,21$ (s ; 6H ; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

RMN $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ (75,5 MHz ; CD_2Cl_2) : $\delta = 164,5$ (s ; $\text{C}=\text{N}$) ; $155,0$ (s ; $\text{C}=\text{O}$) ; $140,6$ (d ; $J_{\text{CP}} = 47,5$ Hz ; C_6H_5) ; $133,3$ (d ; $J_{\text{CP}} = 9,7$ Hz ; C_6H_5) ; $129,2$ (s ; $\text{C}_{\text{o-CO}}$) ; $128,9$ (s ; C_6H_5) ; $128,7$ (d ; $J_{\text{C-P}} = 2,3$ Hz ; $\text{C}_{\text{p-CO}}$) ; $128,1$ (s ; C_6H_5) ; $126,5$ (d ; $J_{\text{C-P}} = 9,6$ Hz ; C_6H_5) ; $125,2$ (s ; C_6H_5) ; $118,8$ (s ; $\text{C}_{\text{m-CO}}$) ; $107,0$ (s ; $\text{CC}(\text{iPr})$) ; $93,1$ (s ; CCH_3) ; $92,0$ (d ; $J_{\text{CP}} = 4,8$ Hz ; CHCCH_3) ; $85,8$ (d ; $J_{\text{CP}} = 6,3$ Hz ; $\text{CHC}(\text{iPr})$) ; $46,8$ (s ; NCH) ; $29,6$ (s ; $\text{CCH}(\text{CH}_3)_2$) ; $25,3$ (s ; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ; $21,6$ (s ; $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$) ; $20,7$ (s ; $\text{CCH}(\text{CH}_3)_2$) ; $17,0$ (s ; CCH_3) ; $-4,7$ (s ; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

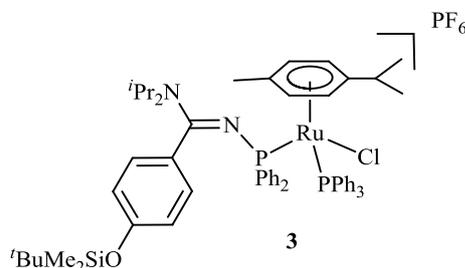
RMN ^{29}Si dept ^1H (59,6 MHz ; CDCl_3) : $\delta = 20,7$ (s) ppm.

Masse (DCI/ CH_4 , mode positif) : $m/z = 789$ [M - Cl] $^+$; 655 [M - *p*-cymène - Cl] $^+$.

IR (ATR) : $\nu = 696$; 838 ; 916 ; 1253 ; 1334 ; 1433 ; 1504 ; 1543 ; 1574 ; 1605 ; 2928 ; 2956 ; 3045cm^{-1}

Température de décomposition : 165°C

Synthèse du complexe de ruthénium(II) κ^1 -*P-N*-phosphinoamidine linéaire **3**



À une solution de **2** (0,200 g ; 0,237 mmol) dans 10 mL de dichlorométhane, est ajouté à température ambiante, le ligand triphénylphosphine PPh_3 (0,062 g ; 0,237 mmol ; 1 équ) suivi par l'hexafluorophosphate de sodium NaPF_6 (0,040 g ; 0,237 mmol ; 1 équ). Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation pendant 1 h à température ambiante. Les sels sont séparés par filtration et la

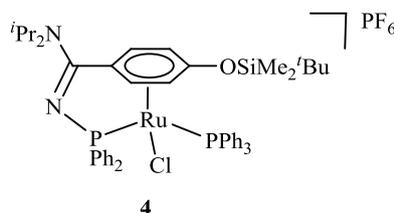
solution obtenue est évaporée. Le résidu est dissout dans un volume minimal de toluène et le produit est séparé par précipitation dans le pentane. Cette opération est renouvelée deux fois. Après séchage sous vide, le produit **3** est obtenu sous forme d'une poudre orange avec une pureté de 80% (Masse obtenue = 0,248 g ; Masse molaire = 1196,74 g/mol).

Rendement : 70%

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121,5 MHz ; CDCl_3) : $\delta = 42,8$ (s large ; Ph_2PN) ; $23,5$ (d, $J_{\text{PP}} = 50,8$ Hz, PPh_3) ; $-144,7$ (sept ; $^1J_{\text{PF}} = 711,0$ Hz ; PF_6) ppm

Masse (ESI, mode positif) : $m/z = 1051$ $[\text{M}]^+$; 917 $[\text{M} - p\text{-cymène}]^+$; 789 $[\text{M} - \text{PPh}_3]^+$; 655 $[\text{M} - \text{PPh}_3 - p\text{-cymène}]^+$.

Synthèse du complexe de ruthénium(II) η^6 -siloxybenzène- κ^1 -*P-N*-phosphinoamidine chélate **4**



À une solution du complexe **2** (0,200 g ; 0,237 mmol) dans 10 ml de dichlorométhane, est ajouté à température ambiante, le ligand triphénylphosphine PPh_3 (0,062 g ; 0,237 mmol ; 1 éq) suivi par l'hexafluorophosphate de sodium NaPF_6 (0,040 g ; 0,237 mmol ; 1,0 éq). Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation pendant 72 h à 25°C . Après séparation des sels par filtration et évaporation du solvant, le résidu est purifié sur colonne de silice neutralisée par la triéthylamine NEt_3 . La neutralisation est effectuée par addition de la silice et la NEt_3 dans le mélange de solvant pentane/acétone ; les proportions sont : 45% acétone ; 50% pentane ; 5% NEt_3 . Le mélange est agité pendant 1 h à 25°C . Ce même mélange de solvant est utilisé pour éluer les produits sur la colonne. Le produit **4** est isolé sous forme d'une poudre orange (Masse obtenue = 0,176 g ; Masse molaire = 1062,52 g/mol).

Rendement : 70%

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121,5 MHz ; CD_2Cl_2) : $\delta = 70,3$ (d ; $^2J_{\text{PP}} = 49,4$ Hz ; PPh_2N) ; $36,0$ (d ; $^2J_{\text{PP}} = 49,4$ Hz ; PPh_3) ; $-144,7$ (sept ; $^1J_{\text{PF}} = 711,0$ Hz ; PF_6) ppm.

RMN ^1H (500,3 MHz ; CD_2Cl_2) : $\delta = 6,98$ - $8,85$ (m ; 5H ; C_6H_5) ; $6,30$ (s large ; $^3J_{\text{HH}} = 6,6$ Hz ; 1H ; $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$) ; $6,03$ (d ; $^3J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz ; 1H ; $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$) ; $5,00$ (s large ; 1H ; $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$) ; $4,00$ (sept ; $^3J_{\text{HH}} = 5,0$ Hz ; 1H ; NCH) ; $3,83$ (sept ; $^3J_{\text{HH}} = 5,0$ Hz ; 1H ; NCH) ; $3,51$ (s large ; 1H ; $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$) ; $1,86$ (d ; $^3J_{\text{HH}} = 5,0$ Hz ; 3H ; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ; $1,63$ (d ; $^3J_{\text{HH}} = 5,0$ Hz ; 3H ; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ; $1,17$ (d ; $^3J_{\text{HH}} = 5,0$ Hz ; 3H

; CH(CH₃)₂); 1,01 (d ; ³J_{HH} = 5,0 Hz ; 3H ; CH(CH₃)₂); 0,97 (s ; 9H ; C(CH₃)₃); 0,32 (s ; 6H ; Si(CH₃)₂) ppm.

RMN ¹³C{¹H} (125,8 MHz; CD₂Cl₂) : δ = 163,8 (d ; J_{CP} = 14,1 Hz ; C=N) ; 144,7 (s ; CO) ; 144,9-127,9 (C₆H₅) ; 113,1 (d ; J_{CP} = 7,2 Hz ; CC=N) ; 97,7 (d ; J_{CP} = 7,8 Hz ; C_{(III)6}H₄O) ; 95,1 (d ; J_{CP} = 8,1 Hz ; C_{(III)6}H₄O) ; 86,8 (s ; C_{(III)6}H₄O) ; 78,8 (d ; J_{CP} = 8,5 Hz ; C_{(III)6}H₄O) ; 55,9 (s ; NCH) ; 48,1 (s ; NCH) ; 29,3 (s ; C(CH₃)₃) ; 20,4 (s ; CH(CH₃)₂) ; 20,3 (s ; CH(CH₃)₂) ; 20,2 (s ; CH(CH₃)₂) ; 18,1 (s ; C(CH₃)₃) ; -4,69 (s ; Si(CH₃)₂) ; -5,44 (s ; Si(CH₃)₂) ppm.

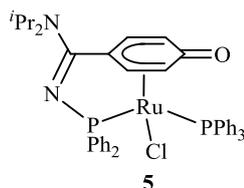
RMN ²⁹Si dept ¹H (99,4 MHz ; CD₂Cl₂) : δ = 23,4 (s) ppm.

Masse (FAB, mode positif) : m/z = 917 [M]⁺ ; 882 [M - Cl]⁺.

IR (ATR) : ν = 693 ; 835 ; 1033 ; 1094 ; 1153 ; 1209 ; 1547 ; 1574 ; 2965 ; 3050 cm⁻¹

Température de décomposition : 165°C

Synthèse du complexe de ruthénium(II) η⁵-oxocyclohexadiényle-κ¹-P-N-phosphinoamidine chélate **5**



À une solution de **2** (0,100 g ; 0,121 mmol) dans 5 mL d'acétonitrile est ajouté, à température ambiante, le fluorure de césium CsF (0,018 mg ; 0,121 mmol ; 1,0 éq). Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation pendant 1 h à température ambiante. Le ligand triphénylphosphine est ensuite ajouté (0,032 g ; 0,121 mmol ; 1 éq) et le mélange réactionnel est laissé sous agitation pendant 4 h à température ambiante. Après évaporation du solvant, le produit est extrait avec 2x5 mL de dichlorométhane refroidi à 0°C. Le produit est ensuite purifié sur colonne de gel de silice : les impuretés sont éluées en premier lieu avec le mélange de solvant acétone/pentane : 1/1 suivi par le produit **5** avec le mélange méthanol/acétone : 15/85. Après séchage sous vide, Le produit **5** est isolé sous forme d'une poudre orange foncé stable à l'air et à l'eau (Masse obtenue = 0,078 g ; Masse molaire = 802,28 g/mol). La cristallisation est effectuée par diffusion lente du pentane dans une solution concentrée du complexe **5** dans l'acétone à température ambiante.

Rendement : 80%.

RMN ³¹P{¹H} (121,5 MHz ; CD₂Cl₂) : δ = 73,2 (d ; ²J_{PP} = 43,7 Hz ; PPh₂N) ; 38,2 (d ; ²J_{PP} = 43,7 Hz ; PPh₃) ppm.

RMN ¹H (400,1 MHz ; CD₂Cl₂) : δ = 7,69-6,95 (m ; 25H ; C₆H₅) ; 6,03 (d ; ³J_{HH} = 6,9 Hz ; 1H ; CH_{m-CO}) ; 5,10 (d ; ³J_{HH} = 6,6 Hz ; 1H ; CH_{o-CO}) ; 4,37 (sept ; ³J_{HH} = 5,7 Hz ; 1H ; NCH) ; 4,29 (d ;

$^3J_{\text{HH}} = 5,7 \text{ Hz}$; 1H ; $\underline{\text{C}}_{\text{H}_m\text{-CO}}$; 3,88 (d ; $^3J_{\text{HH}} = 4,8 \text{ Hz}$; 1H ; $\underline{\text{C}}_{\text{H}_o\text{-CO}}$) ; 3,82 (sept ; $^3J_{\text{HH}} = 6,6 \text{ Hz}$; 1H ; NCH) ; 1,72 (d ; $^3J_{\text{HH}} = 6,6 \text{ Hz}$; 3H ; $\text{CH}(\underline{\text{C}}_{\text{H}_3})_2$) ; 1,59 (d ; $^3J_{\text{HH}} = 6,6 \text{ Hz}$; 3H ; $\text{CH}(\underline{\text{C}}_{\text{H}_3})_2$) ; 1,28 (d ; $^3J_{\text{HH}} = 6,6 \text{ Hz}$; 3H ; $\text{CH}(\underline{\text{C}}_{\text{H}_3})_2$) ; 1,18 (d ; $^3J_{\text{HH}} = 6,6 \text{ Hz}$; 3H ; $\text{CH}(\underline{\text{C}}_{\text{H}_3})_2$) ppm.

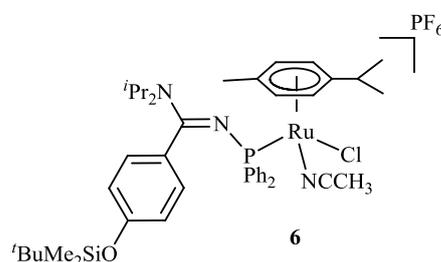
RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75,5 MHz ; CD_2Cl_2) : $\delta = 165,1$ (d ; $J_{\text{C-P}} = 14,0 \text{ Hz}$; $\underline{\text{C}}=\text{N}$) ; 159,1 (s ; $\underline{\text{C}}\text{O}$) ; 139,3 (d ; $J_{\text{C-P}} = 6,7 \text{ Hz}$; $\underline{\text{C}}_6\text{H}_5$) ; 139,0 (d ; $J_{\text{C-P}} = 6,7 \text{ Hz}$; $\underline{\text{C}}_6\text{H}_5$) ; 135,3 (d ; $J_{\text{C-P}} = 6,7 \text{ Hz}$; $\underline{\text{C}}_6\text{H}_5$) ; 134,2 (d ; $J_{\text{C-P}} = 6,7 \text{ Hz}$; $\underline{\text{C}}_6\text{H}_5$) ; 132,8 (d ; $J_{\text{C-P}} = 10,3 \text{ Hz}$; $\underline{\text{C}}_6\text{H}_5$) ; 130,9 (d ; $J_{\text{C-P}} = 11,0 \text{ Hz}$; $\underline{\text{C}}_6\text{H}_5$) ; 129,8 (d ; $J_{\text{C-P}} = 2,2 \text{ Hz}$; $\underline{\text{C}}_6\text{H}_5$) ; 129,4 (d ; $J_{\text{C-P}} = 2,4 \text{ Hz}$; $\underline{\text{C}}_6\text{H}_5$) ; 129,3 (d ; $J_{\text{C-P}} = 2,5 \text{ Hz}$; $\underline{\text{C}}_6\text{H}_5$) ; 128,0 (d ; $J_{\text{C-P}} = 9,9 \text{ Hz}$; $\underline{\text{C}}_6\text{H}_5$) ; 127,9 (d ; $J_{\text{C-P}} = 10,3 \text{ Hz}$; $\underline{\text{C}}_6\text{H}_5$) ; 127,1 (d ; $J_{\text{C-P}} = 10,3 \text{ Hz}$; $\underline{\text{C}}_6\text{H}_5$) ; 112,0 (dd ; $J_{\text{C-P}} = 5,1 \text{ Hz}$; $\underline{\text{C}}_{p\text{-CO}}$) ; 101,1 (d ; $J_{\text{C-P}} = 6,7 \text{ Hz}$; $\underline{\text{C}}_{m\text{-CO}}$) ; 88,2 (s ; $\underline{\text{C}}_{m\text{-CO}}$) ; 85,3 (d ; $J_{\text{C-P}} = 6,2 \text{ Hz}$; $\underline{\text{C}}_{o\text{-CO}}$) ; 79,1 (d ; $J_{\text{C-P}} = 5,1 \text{ Hz}$; $\underline{\text{C}}_{o\text{-CO}}$) ; 55,2 (s ; NCH) ; 47,7 (s ; NCH) ; 20,7 (s ; $\text{CH}(\underline{\text{C}}_{\text{H}_3})_2$) ; 20,6 (s ; $\text{CH}(\underline{\text{C}}_{\text{H}_3})_2$) ; 20,5 (s ; $\text{CH}(\underline{\text{C}}_{\text{H}_3})_2$) ; 20,0 (s ; $\text{CH}(\underline{\text{C}}_{\text{H}_3})_2$) ppm.

Masse (DCI/ CH_4 , mode positif) : $m/z = 803$ $[\text{M} + \text{H}]^+$; 769 $[\text{M} + \text{H} - \text{Cl}]^+$

IR (ATR) : $\nu = 690$; 741 ; 1092 ; 1433 ; 1480 ; 1542 ; 1572 ; 2968 ; 3052 cm^{-1}

Température de décomposition : 185°C

Synthèse du complexe de ruthénium(II) κ^1 -*P-N*-phosphinoamidine acétonitrile linéaire **6**



À une solution du complexe **2** (0,200 g ; 0,242 mmol) dans 10 mL d'acétonitrile, est additionné à température ambiante, l'hexafluorophosphate de sodium NaPF_6 (0,041 g ; 0,242 mmol ; 1,0 éq). Le mélange est laissé sous agitation pendant 1 h à température ambiante. Le solvant CH_3CN est ensuite évaporé et le produit est extrait avec 10 mL de dichlorométhane puis séché sous vide. Le produit **6** est isolé sous forme d'une poudre jaune-orange (Masse obtenue = 0,224 g ; Masse molaire = 975,50 g/mol).

Rendement : 95%

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121,5 MHz ; CD_2Cl_2) : $\delta = 50,0$ (s large) ppm ; -144,7 (sept ; $^1J_{\text{PF}} = 711,0 \text{ Hz}$; $\underline{\text{PF}}_6$) ppm.

RMN ^1H (300,1 MHz ; CD_2Cl_2) : $\delta = 7,73$ -7,17 (m ; 10H ; $\underline{\text{C}}_6\text{H}_5$) ; 6,52 (d ; $^3J_{\text{HH}} = 6,0 \text{ Hz}$; 2H ; $\underline{\text{C}}_{\text{H}_o\text{-CO}}$) ; 6,37 (m ; 2H ; $\underline{\text{C}}_{\text{H}_m\text{-CO}}$) ; 5,60 (d ; $^3J_{\text{HH}} = 6,0 \text{ Hz}$; 1H ; $\text{CH}_{p\text{-cymène}}$) ; 5,41 (d ; $^3J_{\text{HH}} = 6,0 \text{ Hz}$; 1H ; $\text{CH}_{p\text{-cymène}}$) ; 5,34 (s ; 2H ; $\text{CH}_{p\text{-cymène}}$) ; 3,41 (s ; 1H ; NCH) ; 2,38 (sept ; $^3J_{\text{HH}} = 6,0 \text{ Hz}$; 1H ;

CCH(CH₃)₂) ; 2,25 (s ; 3H ; CH₃CN) ; 1,88 (s ; 3H ; CCH₃) ; 1,77 (m ; 6H ; CCH(CH₃)₂) ; 0,97-1,10 (m ; 12H ; NCH(CH₃)₂) ; 0,97 (s ; 9H ; C(CH₃)₃) ; 0,17 (d ; ³J_{HH} = 3,0 Hz ; Si(CH₃)₂) ppm.

RMN ¹³C {¹H} (75,5 MHz ; CD₂Cl₂) : δ = 165,4 (s ; C=N) ; 155,4 (s ; CO) ; 139,4 (d ; J_{CP} = 51,4 Hz ; C₆H₅) ; 130,2 (d ; J_{CP} = 2,5 Hz ; C₆H₅) ; 129,8 (d ; J_{CP} = 2,5 Hz ; C₆H₅) ; 129,1-128,5 (C₆H₅) ; 128,5 (s ; C_o-CO) ; 128,1 (s ; C_p-CO) ; 126,8 (s ; CH₃CN) ; 119,1 (s ; C_m-CO) ; 111,7 (s ; CC(ⁱPr)) ; 99,0 (s ; CCH₃) ; 93,6 (s ; CH_p-cymène) ; 91,4 (d ; J_{CP} = 3,9 Hz ; CH_p-cymène) ; 90,7 (d ; J_{CP} = 5,6 Hz ; CH_p-cymène) ; 87,2 (s ; CH_p-cymène) ; 47,3 (s ; NCH) ; 30,5 (s ; CCH(CH₃)₂) ; 25,3 (s ; C(CH₃)₃) ; 21,7 (d ; J_{CP} = 3,9 Hz ; NCH(CH₃)₂) ; 20,3 (s ; CCH(CH₃)₂) ; 17,6 (s ; CH₃ p-cymène) ; 4,2 (s ; CH₃CN) ; -4,7 (d ; J_{CP} = 4,8 Hz ; Si(CH₃)₂) ppm.

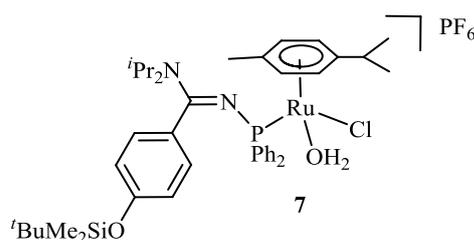
RMN ¹⁵N (50,7 MHz ; CD₃CN) : δ = -230,0 (C=N) ; -215,0 (CH₃CN) ppm.

Masse (FAB, mode positif) : m/z = 789 [M - CH₃CN]⁺.

IR (ATR) : 696 ; 742 ; 781 ; 831 ; 903 ; 1259 ; 1504 ; 1538 ; 2931 ; 2960 cm⁻¹.

Température de décomposition : 113°C

Synthèse du complexe de ruthénium(II) κ¹-P-N-phosphinoamidine aqua linéaire 7



À une solution du complexe 2 (0,100 g ; 0,121 mmol) dans 5 mL de dichlorométhane, est ajouté à température ambiante 0,5 ml d'eau suivi par l'hexafluorophosphate de sodium NaPF₆ (0,020 g ; 0,121 mmol ; 1,0 éq). Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation pendant 1 h à température ambiante. Les sels sont séparés par filtration et la solution obtenue est ensuite évaporée. Après séchage sous vide, le produit 7 est isolé sous forme d'une poudre orange (Masse obtenue = 0,109 g ; Masse molaire = 952,25 g/mol).

Rendement : 95%.

RMN ³¹P{¹H} (121,5 MHz ; CD₂Cl₂) : δ = 81,2 (s large ; Ph₂PN) ; -144,7 (sept ; ¹J_{PF} = 711,0 Hz ; PF₆) ppm.

RMN ¹H (300,1 MHz ; CD₂Cl₂) : δ = 7,65 (m ; 4H ; CH_o-CP) ; 7,60 (m ; 6H ; CH_p-CP) ; 7,52 (m ; 6H ; CH_m-CP) ; 6,28 (d ; ³J_{HH} = 8,4 Hz ; 2H ; CH_o-CO) ; 6,17 (d ; ³J_{HH} = 8,4 Hz ; 2H ; CH_m-CO) ; 5,28 (d ; ³J_{HH} = 5,4 Hz ; 2H ; CHCCH₃) ; 5,11 (d ; ³J_{HH} = 6,0 Hz ; 2H ; CHC(ⁱPr)) ; 4,16 (m ; 1H ; NCH) ; 3,42 (m ; 1H ; NCH) ; 2,46 (sept ; ³J_{HH} = 6,9 Hz ; 1H ; CCH(CH₃)₂) ; 1,87 (s ; 3H ; CH₃) ; 1,87 (d ;

$^3J_{\text{HH}} = 6,9 \text{ Hz}$; 6H ; NCH(CH₃)₂) ; 1,07 (d ; $^3J_{\text{HH}} = 6,9 \text{ Hz}$; 6H ; NCH(CH₃)₂) ; 0,96 (s ; 9H ; C(CH₃)₃) ; 0,55 (s ; 6H ; CH(CH₃)₂) ; 0,22 (s ; 6H ; Si(CH₃)₂) ppm.

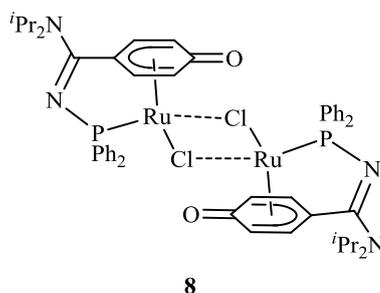
RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75,5 MHz ; CD₂Cl₂) : $\delta = 166,6$ (s ; C=N) ; 157,8 (s ; CO) ; 125,3 -131,6 (C₆H₅) ; 127,3 (s ; C_{m-CO}) ; 120,2 (s ; C_{o-CO}) ; 119,3 (s ; C_{p-CO}) ; 109,6 (s ; CCH(CH₃)₂) ; 93,8 (s ; CCH₃) ; 93,0 (d ; $J_{\text{C-P}} = 4,8 \text{ Hz}$; CHCCH₃) ; 86,7 (d ; $J_{\text{C-P}} = 6,3 \text{ Hz}$; CHC(ⁱPr)) ; 57,4 (s ; NCH) ; 49,9 (s ; NCH) ; 30,3 (s ; CCH(CH₃)₂) ; 25,2 (s ; C(CH₃)₃) ; 20,3 (s ; CCH(CH₃)₂) ; 19,7 (s ; NCH(CH₃)₂) ; 19,3 (s ; NCH(CH₃)₂) ; 18,0 (s ; C(CH₃)₃) ; 17,2 (s ; CH₃) ; -4,6 (s ; Si(CH₃)₂) ppm.

Masse (ESI, mode positif) : $m/z = 789$ [M - H₂O]⁺ ; 753 [M - H₂O - Cl]⁺

IR (ATR) : $\nu = 831$; 910 ; 1099 ; 1261 ; 1278 ; 1420 ; 1562 ; 1604 ; 2958 cm⁻¹

Température de décomposition : 127°C

Synthèse du complexe dimère de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle- κ^1 -*P-N*-phosphinoamidine chélate **8**



À une solution du complexe **2** (0,100 g ; 0,121 mmol) dans 5 mL d'acétonitrile est ajouté, à température ambiante, le fluorure de césium CsF (0,018 g ; 0,121 mmol ; 1,0 éq). Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation pendant 1 h à température ambiante. La couleur de la solution initialement orange devient plus foncée. Après évaporation du solvant, le produit est extrait avec 2x5 mL de dichlorométhane refroidi à 0°C. Le résidu est ensuite dissout dans un volume minimal de dichlorométhane et le produit est purifié par précipitation dans le diéther. Après séchage sous vide, le produit **8** est isolé sous forme d'une poudre jaune (Masse obtenue = 0,052 g ; Masse molaire = 1080,13 g/mol).

Rendement : 80%

Le dimère **8** est symétrique, les données RMN sont relatives uniquement à une seule unité monomère.

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (202,5 MHz ; CD₃CN) : $\delta = 76,9$ (s) ppm.

RMN ^1H (500,1 MHz ; CD₃CN) : $\delta = 7,94$ (m ; 2H ; CH_{o-CP(I)}) ; 7,61 (m ; 2H ; CH_{o-CP(II)}) ; 7,42 (m ; 6H ; C₆H₅) ; 5,44 (dd ; $^3J_{\text{HH}} = 5,0 \text{ Hz}$; 1H ; CH_{m-CO}) ; 5,21 (dd ; $^3J_{\text{HH}} = 5,0 \text{ Hz}$; 1H ; CH_m).

CO) ; 4,62 (dd ; $^3J_{\text{HH}} = 5,0$ Hz ; 1H ; $\underline{\text{CH}}_{\text{o-CO}}$) ; 4,59 (dd ; $^3J_{\text{HH}} = 5,0$ Hz ; 1H ; $\underline{\text{CH}}_{\text{o-CO}}$) ; 4,49 (sept ; $^3J_{\text{HH}} = 5,0$ Hz ; 1H ; $\underline{\text{NCH}}$) ; 3,89 (sept ; $^3J_{\text{HH}} = 10,0$ Hz ; 1H ; $\underline{\text{NCH}}$) ; 1,66 (d ; $^3J_{\text{HH}} = 5,0$ Hz ; 3H ; $\text{CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$) ; 1,62 (d ; $^3J_{\text{HH}} = 5,0$ Hz ; 3H ; $\text{CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$) ; 1,28 (d ; $^3J_{\text{HH}} = 10$ Hz ; 3H ; $\text{CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$) ; 1,23 (d ; $^3J_{\text{HH}} = 5,0$ Hz ; 3H ; $\text{CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$) ppm.

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (125,8 MHz ; CD_3CN) : $\delta = 166,5$ (d ; $J_{\text{CP}} = 15,1$ Hz ; $\underline{\text{N=C}}$) ; 159,9 (s ; $\underline{\text{CO}}$) ; 139,9 (d ; $J_{\text{CP}} = 50,3$ Hz ; $\underline{\text{CP}}_{\text{(I)}}$) ; 138,0 (d ; $J_{\text{CP}} = 53,6$ Hz ; $\underline{\text{CP}}_{\text{(II)}}$) ; 131,8 (d ; $J_{\text{CP}} = 11,3$ Hz ; $\underline{\text{C}}_{\text{o-CP(I)}}$) ; 130,4 (d ; $J_{\text{CP}} = 11,3$ Hz ; $\underline{\text{C}}_{\text{o-CP(II)}}$) ; 130,2 (d ; $J_{\text{CP}} = 2,5$ Hz ; $\underline{\text{C}}_{\text{p-CP(I)}}$) ; 129,6 (d ; $J_{\text{CP}} = 2,5$ Hz ; $\underline{\text{C}}_{\text{p-CP(II)}}$) ; 128,1 (d ; $J_{\text{CP}} = 13,8$ Hz ; $\underline{\text{C}}_{\text{m-CP(II)}}$) ; 128,0 (d ; $J_{\text{CP}} = 13,8$ Hz ; $\underline{\text{C}}_{\text{m-CP(I)}}$) ; 105,8 (d ; $J_{\text{CP}} = 8,8$ Hz ; $\underline{\text{C}}_{\text{p-CO}}$) ; 89,2 (s ; $\underline{\text{C}}_{\text{m-CO}}$) ; 86,2 (s ; $\underline{\text{C}}_{\text{m-CO}}$) ; 82,8 (d ; $J_{\text{CP}} = 1,2$ Hz ; $\underline{\text{C}}_{\text{o-CO}}$) ; 71,8 (d ; $J_{\text{CP}} = 13,8$ Hz ; $\underline{\text{C}}_{\text{o-CO}}$) ; 55,2 (s ; $\underline{\text{NCH}}$) ; 47,5 (s ; $\underline{\text{NCH}}$) ; 19,8 (s ; $\text{CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$) ; 19,6 (s ; $\text{CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$) ; 19,5 (s ; $\text{CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$) ppm.

Masse (ESI, mode positif) : $m/z = 1080$ [M]⁺

IR (ATR) : $\nu = 697$; 1153 ; 1369 ; 1434 ; 1522 ; 1540 ; 1573 ; 2969 cm^{-1}

Température de décomposition : 180°C

Analyse élémentaire : Calculé pour $\text{C}_{50}\text{H}_{56}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_2\text{P}_2\text{Ru}_2$ (1080,13 g/mol) : C : 55,61 ; H : 5,23 ; N : 5,19. Obtenu : C : 54,11 ; H : 5,32 ; N : 5,26.

VII Références bibliographiques

- (1) (a) Paul D. Smith et Anthony H. Wright, *J. Org. Chem.*, **1998**, 559, 141. (b) F. Simal, D. Jan, A. Demonceau, A. F. Noels, *Tetrahedron Letters*, **1999**, 40, 1653. (c) P. H. Dixneuf, *Chem., Eur. J.*, **2000**, 10, 1847. (d) M. A. Bennett, A. J. Edwards, J. R. Harper, T. Khimyak, A. C. Willis, *Journal of Organometallic Chemistry*, **2001**, 629, 7. (e) B. Cetinkaya, S. Demir, I. Ozdemir, L. Toupet, D. Sémeril, C. Bruneau, P. Dixneuf, *New Journal of Chemistry*, **2001**, 25, 519. (f) S. Jung, K. Ilg, C. D. Brandt, J. Wolf, H. Werner, *Journal of Chemical Society, Dalton Transaction*, **2002**, 318. (g) B. Cetinkaya, S. Demir, I. Ozdemir, L. Toupet, D. Sémeril, C. Bruneau, P. Dixneuf, *Chemistry an european journal*, **2003**, 9, 2323. (h) K. Umezawa-vizzini, I. Y. Guzman-Jimenez, K. H. Whitmire, T. R. Lee, *Organometallics*, **2003**, 22, 3059 (i) I. Ozdemir, S. Demir, B. Cetinkaya, L. Toupet, R. Castarlenas, C. Fischmeister, P. Dixneuf, *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2007**, 2862. (j) M. Melchart, A. Habtemariam, O. Novakova, S. A. Moggach, F. P. A. Fabbiani, S. Parsons, V. Brabec, P. J. Sadler, *Inorganic Chemistry*, **2007**, 46, 8950 (k) M. J. L. Tshan, G. Suss-Fink, F. Chérioux, B. Therrien, *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2007**, 3091. (l) A. M. Pizarro, M. Melchart, A. Habtemariam, L. Salassas, F. P. A. Fabbiani, S. Parsons, P. J. Sadler, *Inorganic Chemistry*, **2010**, 49, 3310.
- (2) D. Arquier, L. Vendier, K. Miqueu, J.M. Sotiropoulos, S. Bastin, A. Igau, *Organometallics*, **2009**, 28, 4945.
- (3) (a) B. Therrien, T. R. Ward, M. Pilkington, C. Hoffmann, F. Gilardoni, J. Weber, *Organometallics*, **1998**, 17, 330. (b) A. F. Noels, *J. Org. Chem.*, **2000**, 606, 55 (c) B. Rieger, *J. Mol. Cat. A : Chemical*, **2000**, 160, 23 (d) R. Hermatschweiler, P. S. Pregosin, A. Albinati, S. Rizzato, *Inorganica Chimica Acta*, **2003**, 354, 90. (e) J. W. Faller et D. G. D'Alliessi, *Organometallics*, **2003**, 22, 2749. (f) P. Pinto, G. Marconi, F. W. Heinemann, U. Zennek, *Organometallics*, **2004**, 23, 374. (g) P. Pinto, A. W. Gotz, G. Marconi, B. A. Hess, A. Marinetti, H. Baier, F. W. Heinemann, U. Zennek, *Organometallics*, **2006**, 25, 2607 (h) D. Huber, P. G. A. Kumar, P. S. Pregosin, I. S. Mikhel, A. Mezzetti, *Helvetica Chimica Acta*, **2006**, 89, 1696. (i) J. W. Faller, P. P. Fontaine, *Journal of Organometallic Chemistry*, **2007**, 692, 976. (j) J. W. Faller, P. P. Fontaine, *Organometallics*, **2007**, 26, 1738. (k) H. Karabiyik, R. Kilinçarslan, M. Aygun, B. Cetinkaya, S. Garcia-Granda, *Solid State Science*, **2008**, 10, 104. (l) I. Weber, F. W. Heinemann, W. Bauer, S. Superchi, A. Zahl, D. Richter, U. Zennek, *Organometallics*, **2008**, 27, 4116. (m) R. Aznar, G. Muller, D. Sainz, M. Font-Bardia, X. Solans, *Organometallics*, **2008**, 27, 1967. (n) F. Nicks, R. Aznar, D. Sainz, G. Muller, A. Demonceau, *European Journal of Organic Chemistry*, **2009**, 5020.
- (4) (a) B. Therrien et T. R. Ward, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, 3, 405. (b) B. Therrien et T. R. Ward, *Angew. Organometallics.*, **1999**, 18, 1565. (c) Y. Miyaki, T. Onishi, H. Kurosawa, *Inorganica Chimica Acta*, **2000**, 369, 300. (d) G. Marconi, H. Baier, F. W. Heinemann, P. Pinto, H. Pritzkow,

- U. Zennek, *Inorganica Chimica Acta*, **2003**, 352, 188. (e) C. Scolaro, T. J. Geldbach, S. Rochas, A. Dorcier, C. Gossens, A. Bergamo, M. Cocchietto, I. Travernelli, G. Sava, U. Rothlisberger, P. Dyson, *Organometallics*, **2006**, 25, 756. (f) T. J. Geldbach, G. Laurencyzy, R. Scopelliti, P. Dyson, *Organometallics*, **2006**, 25, 733. (g) J. Hannedouche, G. J. Clarkson, M. Wills, *Journal of American Chemical Society*, **2004**, 126, 986. (h) A. M. Hayes, D. J. Morris, G. J. Clarkson, M. Wills, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 7318. (i) F. K. Cheung, A. M. Hayes, J. Hannedouche, A. S. Y. Yim, M. Wills, *J. Org. Chem.*, **2005**, 70, 3188. (j) D. J. Morris, A. M. Hayes, M. Wills, *Journal of Organic Chemistry*, **2006**, 71, 7035. (k) F. Kei Cheung, A. M. Hayes, D. J. Morris, M. Wills, *Organic Biomolecular Chemistry*, **2007**, 5, 1093. (l) F. K. Cheung, C. Lin, F. Minissi, A. L. Crivillé, M. A. Graham, D. J. Fox, M. Wills, *Organic Letters*, **2007**, 22, 4659. (m) F. K. Cheung, M. A. Graham, F. Minissi, M. Wills, *Organometallics*, **2007**, 26, 5346.
- (5) (a) M. A. Bennett, L. Y. Goh, Anthony C. Willis, *Journal of Chemical Society, Chemical Communication*, **1992**, 1180. (b) K. Y. Ghebreyessus, J. H. Nelson, *Organometallics*, **2000**, 19, 3387. (c) J. H. Nelson, K. Y. Ghebreyessus, V. C. Cook, A. J. Edwards, W. Wielandt, S. B. Wild, A.C. Willis, *Organometallics*, **2002**, 21, 1727. (d) R. M. Bellabarba, G. C. Saunders, S. Scott, *Inorganic Chemistry Communication*, **2002**, 5, 15.
- (6) (a) C. J. D. Reijer, H. Ruegger, P. Pregosin, *Organometallics*, **1998**, 17, 5213. (b) C. J. D. Reijer, M. Worle, P. Pregosin, *Organometallics*, **2000**, 19, 309. (c) J. L. Snelgrove, J. C. Conrad, M. D. Eelman, M. M. Moriarty, G. P. A. Yap, D. E. Fogg, *Organometallics*, **2005**, 24, 103.
- (7) (a) Y. Miyaki, T. Onishi, S. Ogoshi, H. Kurosawa, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 616, 135. (b) A. B. Chaplin, P. J. Dyson, *Organometallics*, **2007**, 26, 2447. (c) R. Kitaura, Y. Miyaki, T. Onishi, H. Kurosawa, *Inorganica Chimica Acta*, **2002**, 334, 142.
- (8) D'autres dénominations ont été trouvées dans la littérature comme η^5 -phenoxo et η^5 -cyclohexadiényle.
- (9) (a) D. J. Cole-Hamilton, R. J. Young, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1976**, 1995. (b) K. Abdur-Rashid, T. Fedorkiw, A. J. Lough, R. H. Morris, *Organometallics*, **2004**, 23, 86. (c) M. C. MacInnis, R. McDonald, M. J. Ferguson, S. Tobisch, L. Turculet, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 13622. (d) J.L. Snelgrove, J.C. Conrad, G.P.A. Yap, D.E. Fogg, *Inorganica Chimica Acta*, **2003**, 345, 268.
- (10) (a) R. Obeso Rosete, D. J. Cole-Hamilton, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1979**, 1618 (b) M. L. Christ, S. Sabo-Etienne, G. Chung, B. Chaudret, *Inorganic Chemistry* **1994**, 33, 5316. (c) J. N. Coalter, J. C. Huffman, W. E. Streib, K. G. Caulton, *Inorganic Chemistry*, **2000**, 39, 3757. (d) G. Ferrando-Miguel, P. Wu, J. C. Huffman, K. G. Caulton, *New journal of Chemistry*, **2005**, 29, 193.
- (11) Il est à noter que les complexes chélates incorporant le ligand aryloxyde bidente O-MOP ayant un mode de coordination $\eta^1:\eta^6$ ont été identifiés; cf ref 5c.
- (12) E. Rivard, A. J. Lough, T. Chivers, I. Manners, *Inorganic Chemistry*, **2004**, 43, 802.

- (13) (a) R. Aznar, G. Muller, D. Sainz, M. Font-Bardia, X. Solans, *Organometallics* 2008, 27, 9, 1967.
(b) U. Koelle, C. Weischadel, U. Englert, *Journal of Organometallic Chemistry*, **1995**, 490, 101.
(c) D. Braga, A. Abati, L. Scaccianoce, B. F. G. Johnson, F. Grepioni, *Solid State Science*, **2001**, 3, 783. (d) D. Vichard, M. Gruselle, H. El-Amouri, G. Jaouen, J. Vaissermann, *Organometallics*, **1992**, 11, 976
- (14) L'expérience RMN DOSY est effectuée dans le CD_2Cl_2 à 25°C, la concentration de l'échantillon est de 0,01 mol⁻¹.
- (15) L'expérience RMN DOSY est effectuée dans le CD_3CN à 25°C, la concentration de l'échantillon est de 0,04 mol⁻¹.

CHAPITRE III

**EXTENSION DE LA SYNTHÈSE DES
COMPLEXES DE RUTHÉNIUM(II) η^5 -
OXOCYCLOHEXADIÈNYLE CHÉLATES ET
ÉTUDE DE LEURS RÉACTIVITÉS**

I Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons décrit une synthèse directe, rapide et efficace du premier complexe de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle- κ^1 -*P-N*-phosphinoamidine « en tabouret de piano » chélate **5** dont la structure a été caractérisée par diffraction des rayons X. Cette synthèse consiste en la formation du complexe dimère de ruthénium(II) à 18 électrons η^5 -oxocyclohexadiényle chélate $\{\text{RuCl}[\eta^5:\kappa^1-(\text{OC}_6\text{H}_4)\text{C}(\text{N}^i\text{Pr}_2)=\text{N-PPh}_2]_2\}$ **8** par ajout du sel de fluorure de césium CsF sur le complexe de ruthénium(II) κ^1 -*P-N*-phosphinoamidine linéaire **2**. L'ajout du ligand triphénylphosphine PPh₃ sur ce complexe dimère **8** conduit à la formation du complexe η^5 -oxocyclohexadiényle chélate $\{\text{RuCl}(\text{Ph}_3\text{P})[\eta^5:\kappa^1-(\text{OC}_6\text{H}_4)\text{C}(\text{N}^i\text{Pr}_2)=\text{N-PPh}_2]\}$ **5**. Dans ce chapitre, nous allons décrire dans un premier temps les différents complexes de formule générale $\{\text{RuCl}(\text{L})[\eta^5:\kappa^1-(\text{OC}_6\text{H}_4)\text{C}(\text{N}^i\text{Pr}_2)=\text{N-PPh}_2]\}$ obtenus par ajout de nouveaux ligands de type L autre que la triphénylphosphine PPh₃ sur le complexe dimère **8**. Ces ligands sont de type phosphine comme la diphenylphosphine PPh₂PH, la 3,5-diaza-1-azonia-7-phosphaadamantane (PTA) et la 2-hydroxyéthylidiphénylphosphine Ph₂P(CH₂)₂OH. Nous avons également préparé un complexe dans lequel nous avons incorporé un ligand amine, la (*S*)-benzylamine NHC*(CH₃)Ph. Dans un second temps, nous allons présenter la réactivité de cette famille de complexes de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle « en tabouret de piano » chélates **5** et **8-12** vis-à-vis des alkyltriflates ROTf (R = Me, (CH₂)₂Br, (CH₂)₃Br ; Tf = SO₂CF₃), de l'acide chlorhydrique, du sel d'hexafluorure de thallium TlPF₆ et de l'hydrure de sodium. Nous décrirons également les différentes tentatives de synthèse du complexe de ruthénium(II) double chélate.

II Coordination de ligands de type L sur le dimère **8**

Le complexe de ruthénium(II) κ^1 -*P-N*-phosphinoamidine linéaire **2** réagit quantitativement avec un équivalent du sel de fluorure de césium CsF à température ambiante dans le solvant acétonitrile pour former le complexe dimère η^5 -oxocyclohexadiényle chélate **8**. L'ajout de ligands de type L avec L = PPh₃, Ph₂PH, PTA (PTA = 3,5-diaza-1-azonia-7-phosphaadamantane), PPh₂(CH₂)₂OH et NHC*(CH₃)Ph sur le complexe dimère **8** conduit à la formation d'une famille de complexes η^5 -oxocyclohexadiényle chélates $\{\text{RuCl}(\text{L})[\eta^5:\kappa^1-(\text{OC}_6\text{H}_4)\text{C}(\text{N}^i\text{Pr}_2)=\text{N-PPh}_2]\}$ (Schéma 1) avec des rendements isolés compris entre 40 et 80%.

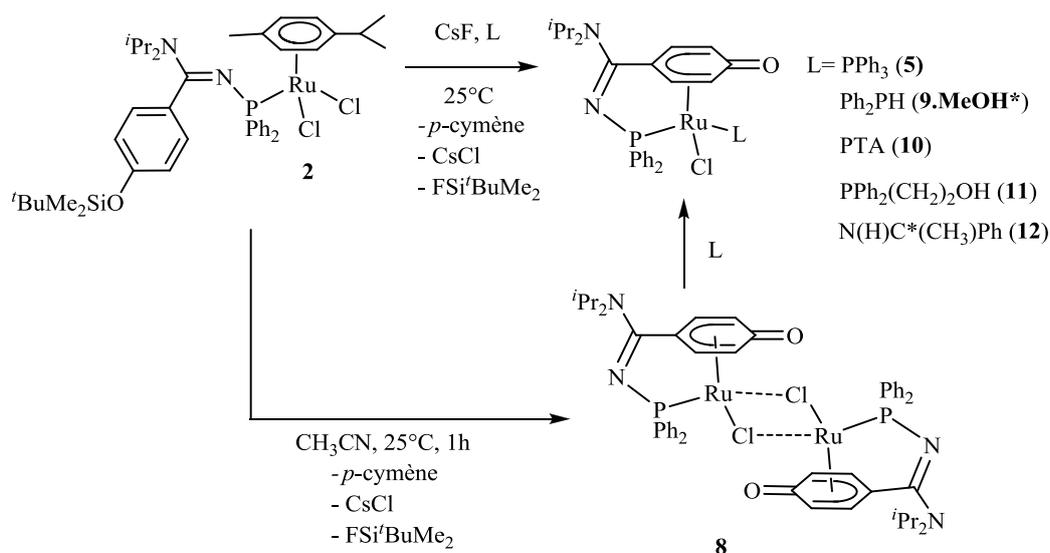


Schéma 1 Synthèse des complexes de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle- κ^1 -*P-N*-phosphinoamidine « en tabouret de piano » chélates **5**, **9-12**. * Il est à noter qu'il existe dans le complexe **9.MeOH** une interaction de type hydrogène entre l'oxygène du cycle η^5 -oxocyclohexadiényle et le proton OH d'une molécule de méthanol que nous n'avons pas présentée dans le schéma ci-dessus pour plus de clarté.

Nous allons maintenant décrire de manière plus détaillée la synthèse et la caractérisation de chacun de ces complexes **9.MeOH-12**. Il est à noter que le complexe **5** a été entièrement décrit dans le chapitre précédent partie II.5.

Nous allons commencer par l'étude de la coordination de la phosphine secondaire Ph_2PH sur le complexe dimère **8**. Nous verrons un peu plus tard dans la partie III.1.c de ce chapitre qu'il est possible de réaliser sur cette phosphine coordonnée au métal des réactions de déprotonation donnant accès à des complexes originaux.

II.1. Synthèse du complexe de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle- κ^1 -*P-N*-phosphinoamidine « en tabouret de piano » chélate $\{\text{RuCl}(\text{Ph}_2\text{PH})[\eta^5:\kappa^1\text{-(OC}_6\text{H}_4\text{)C(N}^i\text{Pr}_2\text{)=N-PPh}_2]\cdot(\text{MeOH})\}$ **9**•MeOH

L'ajout d'un équivalent du sel de fluorure de césium CsF sur le complexe **2** en solution dans l'acétonitrile suivi de l'ajout d'un excès, de 4 à 6 équivalents, de diphénylphosphine Ph_2PH dans le dichlorométhane conduit au produit attendu $\{\text{RuCl}(\text{Ph}_2\text{PH})[\eta^5:\kappa^1\text{-(OC}_6\text{H}_4\text{)C(N}^i\text{Pr}_2\text{)=N-PPh}_2]\}$ **9**. La

purification par chromatographie sur colonne de gel de silice du complexe **9** nécessite l'utilisation du méthanol comme éluant. Ceci a conduit à la création d'une liaison hydrogène entre le proton de la fonction alcool de la molécule de méthanol et l'oxygène du cycle η^5 -oxocyclohexadiényle du complexe **9** et l'obtention du complexe **9.MeOH** avec un rendement isolé de 66% (Schéma 2).

Il est à noter que si la réaction est menée avec une quantité stœchiométrique de Ph_2PH , la formation du complexe attendu est beaucoup plus lente et le rendement est faible. Dans les conditions expérimentales utilisées, le complexe **9** après 48 h en solution dans le mélange réactionnel évolue pour donner une multitude de signaux en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ compris entre 10 et 100 ppm. Pour cette raison, il est nécessaire d'évaporer les volatiles et de poursuivre immédiatement après le processus de purification pour isoler le complexe **9**. Après purification, le complexe **9.MeOH** est parfaitement stable en solution et à l'état solide durant plusieurs semaines.

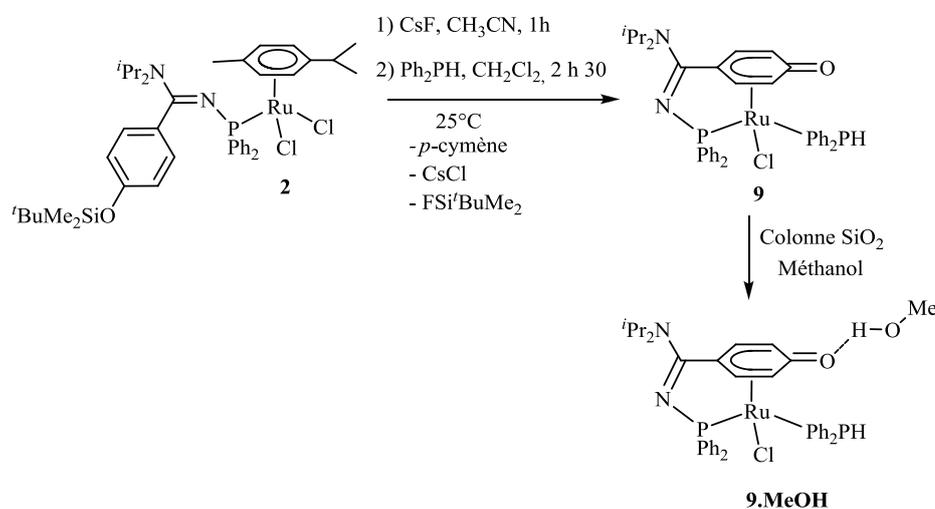


Schéma 2 Synthèse du complexe de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle- κ^1 -*P-N*-phosphinoamidine « en tabouret de piano » chélate **9.MeOH**

Il est important de relever que la réaction menée dans l'acétonitrile ne conduit pas au complexe **9** mais à d'autres produits que nous n'avons pas identifiés.

L'analyse par spectroscopie de masse révèle le pic d'ion moléculaire du composé **9** $[\text{M}+\text{H}]^+$ situé à m/z 727.

Le spectre infrarouge du composé **9.MeOH** révèle une bande de vibration large et intense à 1540 cm^{-1} relative aux vibrations d'élongation des doubles liaisons ν ($\text{C}=\text{C}$) du cycle mais également aux vibrations d'élongation ν ($\text{C}=\text{O}$) décrites dans la littérature dans cette zone pour les cycles η^5 -oxocyclohexadiényle.^[1] L'élargissement de la bande observée dans cette zone est caractéristique des cycles η^5 -oxocyclohexadiényle par comparaison avec la bande liée uniquement aux doubles liaisons

C=C dans les complexes de type η^6 -arène.^[2] La bande de vibration à 1572 cm^{-1} est caractéristique de la vibration d'élongation de la liaison C=N de la fonction amidine.^[3]

Les déplacements chimiques en RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ et ^1H de la molécule de méthanol coordonnée dans le complexe **9.MeOH** sont représentés dans le tableau 1. Les déplacements correspondants du méthanol sont indiqués à titre de comparaison.

Tableau 1 Déplacement chimique en RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ et ^1H (ppm) de la molécule de méthanol dans le complexe η^5 -oxocyclohexadiényle **9.MeOH** et de la molécule de méthanol dans le CD_2Cl_2

RMN	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	^1H
	<u>CH₃OH</u>	<u>CH₃OH</u>
		<u>CH₃OH</u>
9	29,1	2,64
		1,24 (large)
MeOH	50,4	3,42
		1,09

Nous remarquons que les signaux RMN de l'atome de carbone et des protons du méthyle CH_3 dans le méthanol ont été déplacés vers les champs forts après établissement de la liaison hydrogène avec l'oxygène du cycle η^5 -oxocyclohexadiényle. En revanche, le proton OH a été légèrement déplacé vers les champs faibles. Notre étude bibliographique sur les complexes de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle « en tabouret de piano » nous a permis de classer l'ensemble des complexes décrits dans la littérature en deux catégories **C1** et **C2**. La première catégorie **C1** rassemble les complexes qui présentent en solution et à l'état solide une interaction de type hydrogène avec l'atome d'oxygène du cycle η^5 -oxocyclohexadiényle. La deuxième catégorie **C2** rassemble les complexes qui ne présentent pas une interaction de type hydrogène au niveau du cycle η^5 -oxocyclohexadiényle (cf Chapitre 1 partie III.2). Dans la catégorie **C1**, nous trouvons les complexes **LIIa** et **LIIb** synthétisés par Fogg et collaborateurs en 2003.^[1c] Dans le complexe **LIIb**, l'interaction hydrogène est établie avec le proton d'une molécule de p - $^t\text{BuC}_6\text{H}_4\text{OH}$. Le déplacement chimique en RMN ^1H de ce proton OH est observé à 9,2 ppm sous forme d'un signal singulet large. Dans le complexe **LIIa**, l'interaction hydrogène est établie avec le proton d'une molécule de phénol. Le déplacement chimique en RMN ^1H de ce proton OH est observé à 9,0 ppm sous forme d'un signal singulet large. Ce signal est déplacé vers les champs faibles de l'ordre de 3,6 ppm après établissement de la liaison hydrogène (δ ^1H (OH) dans le phénol libre est égal à 5,35 ppm). En revanche, dans le complexe **XXXVII.2PhOH** synthétisé par Wilkinson et collaborateurs en 1976^[1a] et qui présente deux molécules de phénol en interaction avec l'oxygène du cycle η^5 -oxocyclohexadiényle, le déplacement chimique des deux protons est observé à 1,13 ppm. Il est observé à 2,85 ppm dans la molécule **XXXVII.PhOH. 0,5 C₆H₅Me** décrite par ces mêmes auteurs.^[1a] Dans ces deux complexes **XXXVII.2PhOH** et **XXXVII.PhOH. 0,5 C₆H₅Me**, les signaux proton OH sont déplacés vers les champs forts de l'ordre de 4,2 et 2,5 ppm respectivement après établissement de la liaison hydrogène. Dans le complexe η^5 -oxocyclohexadiényle

XXXVII.MeOH reporté par ces mêmes auteurs,^[1a] le proton OH dans la molécule de méthanol n'a pas été observé en RMN ¹H et le déplacement chimique du groupement méthyle de la molécule de méthanol en RMN ¹H est égal à 6,40 ppm. Contrairement à ce que nous observons pour le complexe **9.MeOH**, les signaux protons du méthyle sont déplacés vers les champs faibles de l'ordre de 3,0 ppm dans ce complexe **XXXVII.MeOH**.

Les déplacements chimiques en RMN ³¹P{¹H}, ¹³C{¹H} et ¹H caractéristiques du complexe chélate η^5 -oxocyclohexadiényle **9.MeOH** sont représentés dans le tableau 2, les déplacements chimiques équivalents du complexe chélate η^5 -oxocyclohexadiényle **5** ainsi que le complexe linéaire **2** sont représentés à titre de comparaison.

Tableau 2 Déplacements chimiques en RMN ³¹P{¹H}, ¹³C{¹H} et ¹H (ppm) et constantes de couplages (Hz) caractéristiques du complexe de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle chélate **9.MeOH**, du complexe η^5 -oxocyclohexadiényle chélate **5** ainsi que le complexe linéaire **2**.

	PN / PC		C ₆ H ₄ O	CO	C=N
	$\delta^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ (mult ; J_{PP})	$\delta^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ (mult ; J_{CP})	$\delta^1\text{H}$ (mult ; J_{HH})	$\delta^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ (mult ; J_{CP})	$\delta^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ (mult ; J_{CP})
9. MeOH	74,0 / 34,2	105,7 (d ; 7,5)	5,90 (d ; 7,2)	156,2 (s)	165,3
	(d ; 53,4)	102,5 (d ; 7,5)	5,55 (d ; 7,2)		(d ; 14,9)
		94,8 (d ; 9,3)	4,84 (d ; 6,0)		
		85,5 (s)	4,35 (m)		
		74,9 (d ; 10,3)			
5	73,2 / 38,2	112,0 (dd ; 5,1 ; $\underline{\text{C}}_{\text{p-co}}$)	6,03 (d ; 6,9 ; $\underline{\text{C}}_{\text{H-m-co}}$)	159,1 (s)	165,1
	(d ; 43,7)	101,1 (d ; 6,7 ; $\underline{\text{C}}_{\text{m-co}}$)	5,10 (d ; 6,6 ; $\underline{\text{C}}_{\text{H-o-co}}$)		(d ; 14,0)
		88,2 (s ; $\underline{\text{C}}_{\text{m-co}}$)	4,29 (d ; 5,7 ; $\underline{\text{C}}_{\text{H-m-co}}$)		
		85,3 (d ; 6,2 ; $\underline{\text{C}}_{\text{o-co}}$)	3,88 (d ; 4,8 ; $\underline{\text{C}}_{\text{H-o-co}}$)		
		79,1 (d ; 5,1 ; $\underline{\text{C}}_{\text{o-co}}$)			
2	45,4	129,2 (s ; $\underline{\text{C}}_{\text{o-co}}$)	6,74 (d ; 8,4 ; $\underline{\text{C}}_{\text{H-o-co}}$)	155,0 (s)	164,5 (s)
	(s large)	128,7 (d ; 2,3 ; $\underline{\text{C}}_{\text{p-co}}$)	6,32 (d ; 8,4 ; $\underline{\text{C}}_{\text{H-m-co}}$)		
		118,8 (s ; $\text{C}_{\text{m-co}}$)			

Le spectre RMN ³¹P{¹H} du complexe η^5 -oxocyclohexadiényle chélate **9.MeOH** révèle deux doublets situés à 74,5 et 34,2 ppm correspondants respectivement aux déplacements chimiques des phosphores du ligand *N*-phosphinoamidine et du ligand Ph₂PH. Ces deux phosphores présentent une constante de

couplage ${}^2J_{PP}$ égale à 53,4 Hz. Elle est égale à 43,7 Hz dans le complexe **5** qui diffère du complexe **9.MeOH** par la présence d'un ligand PPh_3 à la place du Ph_2PH . Après chélation, le signal RMN ${}^{31}P\{^1H\}$ du ligand *N*-phosphinoamidine est déplacé d'une manière significative vers les hautes fréquences, de l'ordre de 30 ppm, par rapport au complexe linéaire **2** ($\delta^{31}P\{^1H\}$ 45,4 ppm). En RMN ${}^{31}P$, le signal de l'atome de phosphore du ligand PH_2PH apparaît sous forme d'un doublet dédoublé. La valeur du couplage ${}^1J_{PH}$ est égal à 390,4 Hz ; cette valeur est caractéristique des complexes incorporants des ligands phosphines secondaires.^[4] Le déplacement chimique du proton lié au phosphore en RMN ${}^1H\{^{31}P\}$ est observé à 6,12 ppm. Il est à noter que les signaux en RMN ${}^{31}P\{^1H\}$ des complexes **9** et **9.MeOH** sont quasi-identiques.

Les protons du cycle $\eta^5-C_6H_4O$ du complexe **9.MeOH** sont inéquivalents et résonnent entre 5,90 et 4,35 ppm. Les déplacements des protons de ce cycle dans le complexe linéaire **2** sont observés à 6,74 et 6,32 ppm sous forme de deux doublets. Ces protons sont déplacés vers les champs forts après coordination du cycle au ruthénium sur le complexe **9.MeOH** par rapport au complexe linéaire **2**.

L'ensemble des atomes de carbones de l'arène dans le complexe linéaire **2** résonnent sous forme de 4 signaux distincts en RMN ${}^{13}C\{^1H\}$. Deux signaux à 155,0 et 128,7 correspondant aux 2 carbones quaternaires. Les atomes de carbones situés en position ortho et méta par rapport à l'atome de carbone CO sont équivalents deux à deux et résonnent respectivement à 129,2 et 118,8 ppm. Après coordination du cycle au centre métallique dans le complexe **9.MeOH**, les signaux en RMN ${}^{13}C\{^1H\}$ de ces atomes de carbone ont subi un déplacement vers les champs forts. Dans le spectre RMN ${}^{13}C\{^1H\}$, six résonances sont observées pour le cycle η^5 -oxocyclohexadiényle. Le signal singulet déblindé situé à 156,2 ppm correspond au carbone lié à l'atome d'oxygène. Le déplacement RMN de ce carbone est similaire à celui décrit pour le complexe η^5 -oxocyclohexadiényle **5** dont la valeur est de 159,1 ppm. En revanche, le déplacement chimique de ce carbone dans le complexe η^6 -siloxybenzène **4** est observé à 144,7 ppm. L'atome de carbone de la fonction carbonyle possède une charge partielle δ^+ plus prononcée que dans le cas d'un carbone d'une fonction éther. Pour cette raison, le signal en RMN ${}^{13}C\{^1H\}$ de l'atome de carbone CO est déplacé vers les champs faibles dans le cas de la coordination η^5 -oxocyclohexadiényle que l'on trouve dans les complexes **5** et **9.MeOH**. Les autres atomes de carbone du cycle $\eta^5-C_6H_4O$ dans le complexe **9.MeOH** sont observés en RMN ${}^{13}C\{^1H\}$ entre 74,9 et 105,7 ppm.

Tous les protons et carbones du ligand η^5 -oxocyclohexadiényle ont été identifiés et sont chimiquement inéquivalents. Cette spécificité indique que le complexe **9.MeOH** est chiral.

Nous allons poursuivre par l'étude de la coordination du ligand 3,5-diaza-1-azonia-7-phosphaadamantane (PTA) sur le complexe dimère **8**. Nous avons sélectionné le ligand PTA car il est soluble dans l'eau et très souvent, il confère cette propriété aux complexes sur lesquels il est coordonné. Ceci est potentiellement très intéressant dans le contexte actuel de l'utilisation de solvant « vert » dans le cadre du développement durable.^[5]

II.2. Synthèse du complexe de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle- κ^1 -*P-N*-phosphinoamidine « en tabouret de piano » chélate {RuCl(PTA)[η^5 : κ^1 -(OC₆H₄)C(N^{*i*}Pr₂)=N-PPh₂]} **10**

L'ajout d'un équivalent du sel de fluorure de césium CsF sur le complexe **2** en solution dans l'acétonitrile suivi de l'addition stœchiométrique du ligand 3,5-diaza-1-azonia-7-phosphaadamantane (PTA) dans le dichlorométhane conduit au produit attendu {RuCl(PTA)[η^5 : κ^1 -(OC₆H₄)C(N^{*i*}Pr₂)=N-PPh₂]} **10**. Après purification par chromatographie sur colonne de gel de silice, le complexe η^5 -oxocyclohexadiényle chélate **10** est isolé avec un rendement de 40% (Schéma 3).

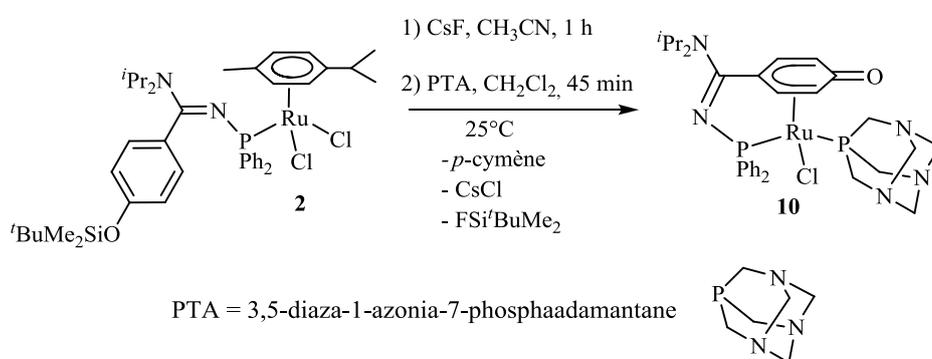


Schéma 3 Synthèse du complexe de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle- κ^1 -*P-N*-phosphinoamidine chélate **10**

Il est à noter que nous avons choisi d'arrêter la réaction après 45 minutes car après cette période de temps le complexe **10** évolue en solution pour donner un produit résonnant en RMN ³¹P{¹H} à -50 ppm que nous n'avons pas pu identifier. Ce produit se décompose sur colonne chromatographique de gel de silice.

L'objectif de la préparation du complexe **10** consistait à obtenir un produit soluble dans l'eau. Nos différents tests de solubilité confirment cette propriété.

L'analyse par spectroscopie de masse du complexe **10** révèle la présence du pic d'ion moléculaire [M+H]⁺ situé à m/z 698. Nous observons également le pic de l'ion issu de la décoordination du ligand chlorure [M+H-Cl]⁺ à m/z 662.

Le spectre infrarouge du complexe **10** révèle une bande de vibration large et intense à 1538 cm⁻¹ relative aux vibrations d'élongation des doubles liaisons C=C du cycle mais également à la vibration d'élongation ν (C=O) décrite dans la littérature dans cette zone pour les cycles η^5 -

oxocyclohexadiényle.^[1] L'élargissement de la bande observée dans cette zone est caractéristique des cycles η^5 -oxocyclohexadiényle par comparaison avec la bande liée uniquement aux doubles liaisons C=C dans les complexes de type η^6 -arène.^[2]

Les déplacements chimiques en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ et ^1H caractéristiques du complexe η^5 -oxocyclohexadiényle chélate **10** sont représentés dans le tableau 3, les déplacements chimiques équivalents du complexe η^5 -oxocyclohexadiényle chélate **5** et le complexe linéaire **2** sont représentés à titre de comparaison.

Tableau 3 Déplacements chimiques en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ et ^1H (ppm) et constantes de couplages (Hz) caractéristiques du complexe η^5 -oxocyclohexadiényle chélate **10**, du complexe η^5 -oxocyclohexadiényle chélate **5** ainsi que le complexe linéaire **2**.

	PN / PC	$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$	CO	C=N
	$\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (mult ; J_{PP})	$\delta^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (mult ; J_{CP})	$\delta^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (mult ; J_{CP})	$\delta^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (mult ; J_{CP})
		$\delta^1\text{H}$ (mult ; J_{HH})		
10	78,8 / -34,0 (d ; 46,5)	110,0 (d ; 9,2) 104,2 (d ; 10,3) 87,8 (d ; 9,2) 84,0 (s) 71,8 (d ; 12,1)	5,92 (d ; 6,9) 5,19 (d ; 6,9) 5,11 (d ; 5,1) 4,74 (d ; 5,1)	159,2 (s) 165,2 (d ; 22,5)
5	73,2 / 38,2 (d ; 43,7)	112,0 (dd ; 5,1 ; $\underline{\text{C}}_{p\text{-CO}}$) 101,1 (d ; 6,7 ; $\underline{\text{C}}_{m\text{-CO}}$) 88,2 (s ; $\underline{\text{C}}_{m\text{-CO}}$) 85,3 (d ; 6,2 ; $\underline{\text{C}}_{o\text{-CO}}$) 79,1 (d ; 5,1 ; $\underline{\text{C}}_{o\text{-CO}}$)	6,03 (d ; 6,9 ; $\underline{\text{C}}_{H_{m\text{-CO}}}$) 5,10 (d ; 6,6 ; $\underline{\text{C}}_{H_{o\text{-CO}}}$) 4,29 (d ; 5,7 ; $\underline{\text{C}}_{H_{m\text{-CO}}}$) 3,88 (d ; 4,8 ; $\underline{\text{C}}_{H_{o\text{-CO}}}$)	159,1 (s) 165,1 (d ; 14,0)
2	45,4 (s large)	129,2 (s ; $\underline{\text{C}}_{o\text{-CO}}$) 128,7 (d ; 2,3 ; $\underline{\text{C}}_{p\text{-CO}}$) 118,8 (s ; $\underline{\text{C}}_{m\text{-CO}}$)	6,74 (d ; 8,4 ; $\underline{\text{C}}_{H_{o\text{-CO}}}$) 6,32 (d ; 8,4 ; $\underline{\text{C}}_{H_{m\text{-CO}}}$)	155,0 (s) 164,5 (s)

Le spectre RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ du complexe η^5 -oxocyclohexadiényle chélate **10** révèle deux doublets situés à 78,8 et -34,0 ppm correspondants respectivement aux déplacements chimiques du ligand *N*-phosphinoamidine et du ligand PTA. Ces deux atomes de phosphore présentent une constante de couplage $^2J_{\text{PP}}$ égale à 46,5 Hz. Elle est égale à 43,7 Hz dans le complexe **5** qui diffère du complexe **10** par la présence d'un ligand PPh_3 à la place du PTA. Après chélation, le signal RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ du ligand

N-phosphinoamidine dans le complexe **10** est déplacé d'une manière significative vers les hautes fréquences, de l'ordre de 30 ppm, par rapport au complexe linéaire **2** ($\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ 45,4 ppm).

De la même manière que pour les complexes **5** et **9**, les protons du cycle $\eta^5\text{-C}_6\text{H}_4\text{O}$ du complexe **10** sont inéquivalents et résonnent dans le même intervalle de déplacements chimiques entre 5,92 et 4,74 ppm.

Après coordination du cycle au centre métallique dans le complexe **10**, les signaux en RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de ces atomes de carbone ont subi un déplacement vers les champs forts par rapport au complexe linéaire **2**. Six résonances sont observées pour le cycle η^5 -oxocyclohexadiényle. Le signal singulet déblindé situé à 159,2 ppm correspond au carbone lié à l'atome d'oxygène. Le déplacement RMN de ce carbone CO est très similaire à ceux que nous avons décrits pour les complexes η^5 -oxocyclohexadiényle **5** et **9.MeOH** dont les valeurs sont 159,1 et 159,2 respectivement. Les autres atomes de carbone du cycle $\eta^5\text{-C}_6\text{H}_4\text{O}$ dans le complexe **10** sont observés en RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ entre 71,8 et 110,0 ppm.

Tous les protons et carbones du ligand η^5 -oxocyclohexadiényle ont été identifiés et sont chimiquement inéquivalents. Cette spécificité indique que le complexe **10** est chiral.

Les déplacements chimiques en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ et ^1H du ligand PTA coordonné au centre métallique dans le complexe **10** sont représentés dans le tableau 4. Les déplacements correspondants à la molécule de PTA libre sont indiqués à titre de comparaison.

PTA = 3,5-diaza-1-azonia-7-phosphaadamantane



Tableau 4 Déplacement chimique en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ et ^1H (ppm) et constantes de couplages (Hz) du ligand PTA coordonné dans le complexe **10** et du PTA.

	P-CH₂-N			N-CH₂-N	
	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (mult ; J_{PP})	δ ^1H (mult ; int ; J_{PP})	δ $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (mult ; J_{PP})	δ ^1H (mult ; int ; J_{PP})	δ $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (mult ; J_{PP})
10	-34,0 (d ; 46,5)	4,44 (d ; 3H ; 12,6) 4,06 (d ; 3H ; 12,9)	73,1 (d ; 10,9)	4,13 (d ; 3H ; 15,9) 3,85 (d ; 3H ; 13,5)	52,8 (s)
PTA	-102,1 (s)	4,06 (d ; 6H ; 9,9)	-	4,58 (s ; 6H)	-

Dans la molécule de PTA, les six protons de type méthylène de l'entité P-CH₂-N sont équivalents et résonnent en RMN ^1H sous forme d'un doublet à 4,06 ppm. De même, les six protons de type méthylène de l'entité N-CH₂-N sont équivalents et résonnent en RMN ^1H sous forme d'un singulet à

4,58 ppm. Après coordination du PTA au métal dans le complexe **10**, les protons des groupements méthylène deviennent diastéréotopiques. Nous obtenons en RMN ^1H deux doublets pour chacune des entités P-CH₂-N et N-CH₂-N. Ces doublets intègrent pour 3 protons chacun.

Nous allons poursuivre par l'étude de la coordination du ligand 2-hydroxyéthylidiphénylphosphine PPh₂(CH₂)₂OH. Nous décrirons dans la partie III.1.c de ce chapitre les possibilités de réactivité de la fonction alcool portée par ce ligand phosphine.

II.3. Synthèse du complexe de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle- κ^1 -P-N-phosphinoamidine « en tabouret de piano » chélate $\{\text{RuCl}(\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_2\text{OH})[\eta^5:\kappa^1-(\text{OC}_6\text{H}_4)\text{C}(\text{N}^i\text{Pr}_2)=\text{N}-\text{PPh}_2]\}$ **11**

L'ajout d'un équivalent du sel de fluorure de césium CsF sur le complexe linéaire **2** en solution dans l'acétonitrile suivi de l'addition du ligand 2-hydroxyéthylidiphénylphosphine Ph₂P(CH₂)₂OH **X2** dans le dichlorométhane conduit après purification par chromatographie sur colonne de gel de silice à l'obtention du complexe η^5 -oxocyclohexadiényle chélate RuCl(PPh₂(CH₂)₂OH)[$\eta^5:\kappa^1$ -(OC₆H₄)C(N^{*i*}Pr₂)=N-PPh₂] sous la forme de deux espèces **11a** et **11b** dans un rapport de 70/30. Il n'a pas été possible de séparer ces deux espèces, le rendement global isolé pour **11a** et **11b** est de 50% (Schéma 4). Il est à noter que la 2-hydroxyéthylidiphénylphosphine Ph₂P(CH₂)₂OH **X2** a été préparée à partir de la diphénylphosphine Ph₂PH et du 2-bromoéthanol Br(CH₂)₂OH selon un mode opératoire décrit dans la littérature.^[6]

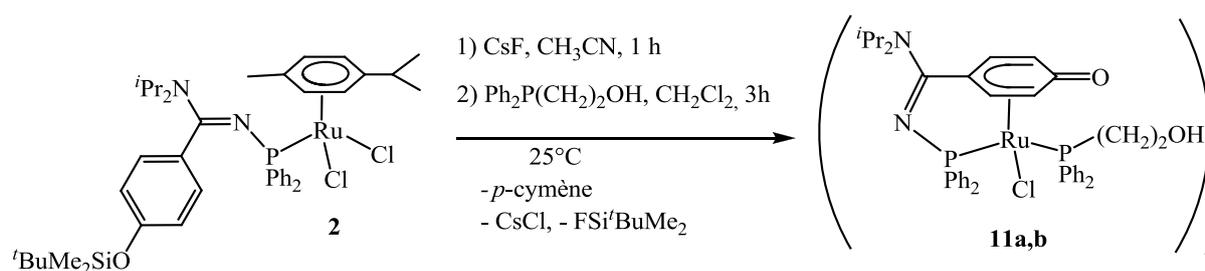


Schéma 4 Synthèse des complexes espèces de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle- κ^1 -P-N-phosphinoamidine chélates **11a** et **11b**

L'analyse par spectroscopie de masse du mélange des espèces **11a** et **11b** révèle la présence du pic de l'ion issu de la décoordination du ligand chlorure [M+H-Cl]⁺ à m/z 735.

On retrouve dans le spectre infrarouge des espèces **11a** et **11b** la bande de vibration large et intense à 1541 cm⁻¹ caractéristique des vibrations d'élongation des liaisons C=C et C=O des cycles η^5 -

oxocyclohexadiényle. Nous observons également deux bandes d'absorption à 1033 et 1095 cm^{-1} correspondants aux vibrations d'élongation de la liaison C-O du groupement fonctionnel alcool du ligand 2-hydroxyéthylidiphénylphosphine ($\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$). Les vibrations d'élongation de la liaison O-H de ce même groupement fonctionnel alcool apparaissent sur le spectre sous forme d'une bande de vibration large située vers 3339 cm^{-1} .

Le spectre RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ des espèces **11a** et **11b** (Tableau 5) révèle deux systèmes de deux doublets bien définis très proches situés à 74,1 et 21,6 ppm et 75,9 et 23,1 ppm avec une constante de couplage $^2J_{\text{PP}}$ identique de 38,5 Hz. Les déplacements les plus déblindés correspondent aux déplacements chimiques du ligand *N*-phosphinoamidine coordonné au métal ; ceux dans la zone de 20-25 ppm au ligand 2-hydroxyéthylidiphénylphosphine. La constante $^2J_{\text{PP}}$ est très proche de la valeur de celle enregistrée pour le complexe η^5 -oxocyclohexadiényle **5** ($^2J_{\text{PP}} = 43,7$ Hz) qui diffère du complexe **11** par la présence d'un ligand PPh_3 à la place du ligand 2-hydroxyéthylidiphénylphosphine. Après chélation, le signal RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ du ligand *N*-phosphinoamidine est déplacé d'une manière significative vers les hautes fréquences, de l'ordre de 30 ppm, par rapport au complexe linéaire **2** ($\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ 45,4 ppm).

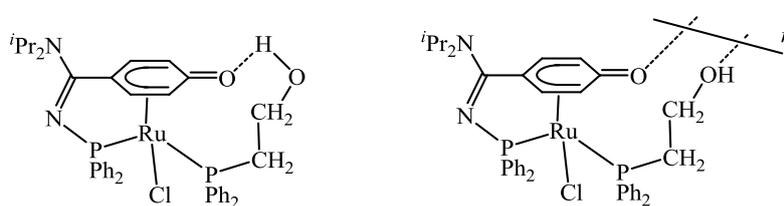
Les protons du cycle η^5 - $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$ de l'isomère **11a** sont observés entre 6,17 et 4,15 ppm et ceux de l'isomère **11b** sont observés entre 6,16 et 3,97 ppm (Tableau 5). Les déplacements des protons de ce cycle dans le complexe linéaire **2** sont observés à 6,74 et 6,32 ppm sous forme de deux doublets. Ces protons sont déplacés vers les champs forts après coordination du cycle au ruthénium dans les complexes **11a** et **11b** par rapport au complexe linéaire **2**.

L'ensemble des atomes de carbones de l'arène dans le complexe linéaire **2** résonnent sous forme de 4 signaux distincts en RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$; deux signaux à 155,0 et 128,7 ppm correspondant aux deux carbones quaternaires. Les atomes de carbones situés en position ortho et méta par rapport à l'atome de carbone CO sont équivalents deux à deux et résonnent respectivement à 129,2 et 118,8 ppm. Dans le spectre RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, six résonances sont observées pour le cycle η^5 -oxocyclohexadiényle de l'isomère **11a** ainsi que pour l'isomère **11b**. Le signal singulet déblindé, situé à 159,6 ppm dans l'isomère **11a** et à 159,8 pour **11b**, correspond au carbone lié à l'atome d'oxygène. Le déplacement RMN de ce carbone est similaire à celui observé pour le complexe monomère η^5 -oxocyclohexadiényle **5** dont la valeur est de 159,1 ppm. Les autres atomes de carbone du cycle η^5 - $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$ dans les complexes **11a** et **11b** sont observés en RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ dans une zone classique pour un cycle de type η^5 -oxocyclohexadiényle $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$. Tous les protons et carbones du ligand η^5 -oxocyclohexadiényle ont été identifiés et sont chimiquement inéquivalents. Cette spécificité indique que les espèces **11a** et **11b** sont chiraux (Tableau 5).

Dans la molécule **X2** libre, les deux protons de type méthylène de l'entité P- CH_2 - sont équivalents et résonnent en RMN ^1H sous forme d'un doublet à 2,40 ppm. De même, les deux protons de type méthylène de l'entité $-\text{CH}_2$ -OH sont équivalents et résonnent en RMN ^1H sous forme d'un doublet à 3,77 ppm. Après coordination du ligand **X2** au métal dans les complexes **11a** et **11b**, les protons des

groupements méthylène deviennent diastéréotopiques et résonnent en RMN ^1H sous forme de multiplets. Les déplacements chimiques en RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ des carbones du ligand **X2** coordonné au métal sont similaires à ceux relevés pour le ligand **X2** libre (Tableau 6).

Les différentes analyses menées sur les complexes **11a** et **11b** révèlent que la formule brute proposée pour ces composés est bien celle attendue $\{\text{RuCl}(\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_2\text{OH})[\eta^5:\kappa^1-(\text{OC}_6\text{H}_4)\text{C}(\text{N}^i\text{Pr}_2)=\text{N}-\text{PPh}_2)]\}$ en revanche, en solution, les différentes expériences RMN multinoyaux $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ et ^1H menées jusqu'à ce jour ne nous permettent pas de proposer une structure pour chacun de ces espèces. On peut néanmoins proposer que les espèces **11a** et **11b** font intervenir dans leur structure des interactions de type hydrogène intra- ou inter-moléculaire entre le proton hydroxy de la fonction alcool et l'atome d'oxygène du cycle η^5 -oxocyclohexadiényle (Figure 1).



11a,b

Figure 1. Proposition de structures pour les espèces $\{\text{RuCl}(\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_2\text{OH})[\eta^5:\kappa^1-(\text{OC}_6\text{H}_4)\text{C}(\text{N}^i\text{Pr}_2)=\text{N}-\text{PPh}_2)]\}$ **11a** et **11b**.

Il est à noter qu'en solution dans le brut réactionnel, les espèces **11a** et **11b** évoluent après 18 h à température ambiante vers la formation d'un nouveau complexe **11'**. Il a été possible de caractériser cette espèce **11'** par RMN (Tableau 5 et 6) et par spectroscopie de masse après purification par chromatographie sur colonne de gel de silice.

Ces différentes analyses menées sur ce complexe **11'** révèlent qu'il s'agit du complexe $\{\text{RuCl}(\kappa^1\text{-P}:\kappa^1\text{-O}-\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_2\text{O})[\eta^5:\kappa^1-(\text{OC}_6\text{H}_4)\text{C}(\text{N}^i\text{Pr}_2)=\text{N}-\text{PPh}_2)]\}$ dans lequel le ligand phosphine $\kappa^1\text{-P}:\kappa^1\text{-O}-\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_2\text{O}$ est coordonné au ruthénium d'une manière bidente. La formation du complexe **11'** intervient après départ de HCl à partir des espèces **11a** et **11b** (Schéma 5). Une telle élimination a déjà été rapportée sur un complexe de ruthénium placé en présence d'une phosphine alkyl hydroxy.^[7]

L'analyse par spectroscopie de masse du complexe **11'** révèle la présence d'un pic à m/z 735 correspondant à l'ion moléculaire $[\text{M}]^+$.

L'analyse en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ du complexe **11'** révèle la présence d'un système de deux doublets situés à 80,7 et 61,8 ppm et correspondants respectivement au ligand *N*-phosphinoamidine et au ligand $\kappa^1\text{-P}:\kappa^1\text{-O}-\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_2\text{O}$. Le signal RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de l'atome de phosphore $\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_2\text{O}$ a été déplacé d'une manière significative vers les champs faibles, de l'ordre de 40 ppm, après passage de ce ligand d'un mode de coordination monodente $\kappa^1\text{-P}$ dans les espèces **11a** et **11b** à un mode de coordination bidente $\kappa^1\text{-P}:\kappa^1\text{-O}$ dans le complexe **11'** et départ de HCl. La constante de couplage $^2J_{\text{PP}}$ des deux

signaux phosphore dans le complexe **11'** est égale à 41,4 Hz, sa valeur demeure quasi identique après évolution des deux espèces **11a,b**.

Les carbones et les protons du cycle η^5 -oxocyclohexadiényle ont été identifiés à l'exception du groupement CH situé en position ortho par rapport à l'atome de carbone CO. Les protons et les carbones du cycle η^5 -C₆H₄O de l'espèce **11'** sont observés en RMN dans une zone classique pour un cycle de type η^5 -oxocyclohexadiényle (Tableau 5).

Les signaux en RMN ¹H du groupement P-CH₂ ont été déplacés vers les champs forts, de l'ordre de 1 ppm, après passage du ligand PPh₂(CH₂)₂O d'un mode de coordination monodente κ^1 -P dans les espèces **11a** et **11b** à un mode de coordination bidente κ^1 -P: κ^1 -O dans le complexe **11'** et départ de HCl. Les signaux en RMN ¹³C{¹H} des atomes de carbones de ce ligand dans le complexe **11'** ont été légèrement déplacés vers les champs faibles par rapport au espèces **11a** et **11b** (Tableau 6).

En solution dans le dichlorométhane à température ambiante, le complexe **11'** évolue spontanément vers la formation d'une espèce **11''** qui résonne en RMN ³¹P{¹H} sous forme de deux doublets situés à 75,5 et 58,6 ppm avec une constante de couplage ²J_{PP} égale à 42,0 Hz. Le rapport d'intensité des espèces **11'** et **11''** dans le brut réactionnel évolue dans le temps à température ambiante en faveur de la formation de **11''**. La caractérisation in-situ de **11'** par RMN basse température indique qu'il s'agit de l'espèce obtenue par déshydrogénation du fragment -CH₂-CH₂- du ligand bidente κ^1 -P: κ^1 -O-PPh₂(CH₂)₂O (Schéma 5). Le signal RMN ³¹P{¹H} de l'atome de phosphore du ligand bidente κ^1 -P: κ^1 -O-PPh₂(CH₂)₂O et la constante de couplage ²J_{PP} demeurent quasi identiques après déshydrogénation du fragment -CH₂-CH₂-. Le signal RMN ³¹P{¹H} de l'atome de phosphore du ligand N-phosphinoamidine a été déplacé, de l'ordre de 5 ppm, vers les champs forts après déshydrogénation (Tableau 5).

Les protons et les carbones du cycle η^5 -C₆H₄O de l'espèce **11''** sont observés en RMN dans une zone classique pour un cycle de type η^5 -oxocyclohexadiényle (Tableau 5).

Les signaux en RMN ¹H de la fonction alcène PCH=CHO sont observés à champ fort à 4,52 et 7,47 ppm respectivement pour le proton du groupement PCH et celui du groupement CHO. De la même manière, les déplacements chimiques des atomes de carbone des groupements PCH et CHO sont observés à champ fort respectivement à 82,4 et 178,7 ppm (Tableau 6).

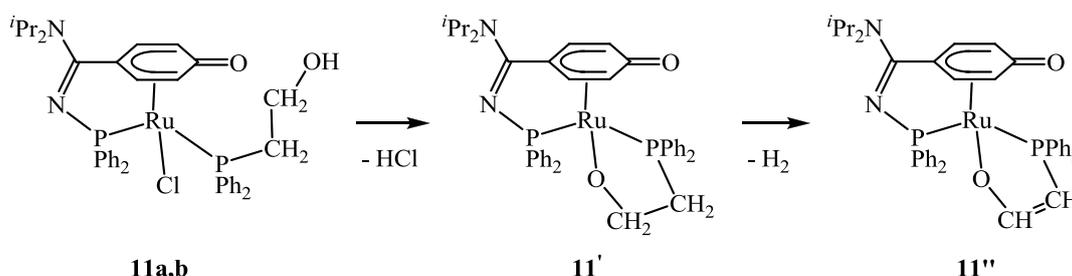


Schéma 5 Formation des complexes **11'** et **11''**

Tableau 5 Déplacements chimiques en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ et ^1H (ppm) et constantes de couplages (Hz) caractéristiques des espèces **11a** et **11b**, des complexes **11'**, **11''** et du complexe η^5 -oxocyclohexadiényle chélate **5**.

	PN / PC	$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$		CO	C=N
	$\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	$\delta^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	$\delta^1\text{H}$	$\delta^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	$\delta^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$
	(mult ; J_{PP})	(mult ; J_{CP})	(mult ; J_{HH})	(mult ; J_{CP})	(mult ; J_{CP})
11a*	74,1 (d ; 38,5)	113,6 ($\text{CH}_{\text{p-CO}}$) 102,8 ($\text{CH}_{\text{m-CO}}$) 89,2 ($\text{CH}_{\text{o-CO}}$) 79,3 ($\text{CH}_{\text{o-CO}}$) 79,5 ($\text{CH}_{\text{m-CO}}$)	6,17 ($\text{CH}_{\text{m-CO}}$) 4,97 ($\text{CH}_{\text{m-CO}}$) 4,46 ($\text{CH}_{\text{o-CO}}$) 4,15 ($\text{CH}_{\text{o-CO}}$)	159,6(s)	164,3
11b*	75,9 / 23,1 (d ; 38,5)	114,5 ($\text{CH}_{\text{p-CO}}$) 103,7 ($\text{CH}_{\text{m-CO}}$) 87,8 ($\text{CH}_{\text{o-CO}}$) 79,2 ($\text{CH}_{\text{o-CO}}$) 78,7 ($\text{CH}_{\text{m-CO}}$)	6,16 ($\text{CH}_{\text{m-CO}}$) 5,07 ($\text{CH}_{\text{m-CO}}$) 4,97 ($\text{CH}_{\text{o-CO}}$) 3,97 ($\text{CH}_{\text{o-CO}}$)	159,8 (s)	164,4
11'*	61,8 / 80,7 (d ; 41,4)	104,3 ($\text{CH}_{\text{p-CO}}$) 104,3 ($\text{CH}_{\text{m-CO}}$) 82,6 ($\text{CH}_{\text{m-CO}}$) 73,6 ($\text{CH}_{\text{o-CO}}$) -	6,17 ($\text{CH}_{\text{m-CO}}$) 5,19 ($\text{CH}_{\text{m-CO}}$) 4,06 ($\text{CH}_{\text{o-CO}}$) -	-	165,7
11''*	58,6 / 75,5 (d ; 42,0)	107,1 ($\text{CH}_{\text{p-CO}}$) 103,7 ($\text{CH}_{\text{o-CO}}$) 86,3 ($\text{CH}_{\text{m-CO}}$) 81,8 ($\text{CH}_{\text{m-CO}}$) 73,4 ($\text{CH}_{\text{o-CO}}$)	5,88 ($\text{CH}_{\text{o-CO}}$) 5,26 ($\text{CH}_{\text{m-CO}}$) 5,24 ($\text{CH}_{\text{m-CO}}$) 3,69 ($\text{CH}_{\text{o-CO}}$)	159,8	165,8
5	73,2 / 38,2 (d ; 43,7)	112,0 (dd ; 5,1 ; $\underline{\text{C}}_{\text{p-CO}}$) 101,1 (d ; 6,7 ; $\underline{\text{C}}_{\text{m-CO}}$) 88,2 (s ; $\underline{\text{C}}_{\text{m-CO}}$) 85,3 (d ; 6,2 ; $\underline{\text{C}}_{\text{o-CO}}$) 79,1 (d ; 5,1 ; $\underline{\text{C}}_{\text{o-CO}}$)	6,03 (d ; 6,9 ; $\text{CH}_{\text{m-CO}}$) 5,10 (d ; 6,6 ; $\text{CH}_{\text{o-CO}}$) 4,29 (d ; 5,7 ; $\text{CH}_{\text{m-CO}}$) 3,88 (d ; 4,8 ; $\text{CH}_{\text{o-CO}}$)	159,1 (s)	165,1 (d ; 14,0)

* Les multiplicités de ces signaux RMN n'ont pas pu être déterminées à cause de la complexité des spectres.

Tableau 6 Déplacement chimique en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ et ^1H (ppm) et constantes de couplages (Hz) du ligand 2-hydroxyéthylidiphénylphosphine coordonné dans les complexes **11a,b**, **11'** et **11''** et du ligand libre 2-hydroxyéthylidiphénylphosphine **X2**.

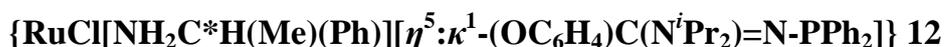
	P-CH ₂ -			-CH ₂ -OH	
	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (mult ; J_{PP})	δ ^1H (mult ; J_{HH})	δ $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (mult ; J_{CP})	δ ^1H (mult ; J_{HH})	δ $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (mult ; J_{CP})
11a	23,1 (d ; 38,5)	2,95 (m ; 1H) 2,60 (m ; 1H)	32,3 (d, 20,9)	3,69 (m ; 1H) 3,80 (m ; 1H)	58,7 (s)
11b	21,6 (d ; 38,5)	2,90 (m ; 1H) 2,68 (m ; 1H)	32,4 (d, 20,9)	3,76 (m ; H) 3,67 (m ; 1H)	58,9 (s)
11'	61,8 (d ; 41,4)	1,84 (m ; 1H) 1,71 (m ; 1H)	35,2 (s large)	3,53 (m ; H) 3,10 (m ; 1H)	68,4 (s)
11''*	58,6 (d, 42,0)	4,52 (1H)	82,4	7,47(1H)	178,7
X2	-24,5(s)	2,40 (t ; 2H ; 7,2)	32,1 (d ; 12,8)	3,77 (q ; 2H ; 7,6)	60,0 (d ; 22,6)

* Dans le cas du complexe **11''**, les fragments sont de type PCH= et =CH. Les multiplicités des signaux RMN n'ont pas pu être déterminées à cause de la complexité des spectres.

L'évolution des complexes **11a,b** pour donner en premier le complexe **11'** et ensuite par déshydrogénation le complexe **11''** est très originale et fera l'objet d'études ultérieures.

Nous allons poursuivre par l'étude de la coordination du ligand amine (S)-benzylamine $[\text{NH}_2\text{C}^*\text{H}(\text{Me})(\text{Ph})]$ sur le complexe dimère **8**.

II.4. Synthèse du complexe de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle- κ^1 -P-N-phosphinoamidine « en tabouret de piano » chélate



Le complexe **2** réagit quantitativement avec un équivalent du sel de fluorure de césium CsF suivi par l'addition d'un équivalent du ligand (S)-benzylamine $[\text{NH}_2\text{C}^*\text{H}(\text{Me})(\text{Ph})]$ pour former par une

synthèse directe et avec 75% de rendement isolé, le complexe η^5 -oxocyclohexadiényle chélate {RuCl(NH₂C*H(Me)(Ph))[η^5 : κ^1 -(OC₆H₄)C(N^{*i*}Pr₂)=N-PPh₂]} **12**. Le complexe **12** est obtenu sous forme d'un mélange diastéréoisomérique [R_{Ru} S] et [S_{Ru} S] (Schéma 6).

Les efforts entrepris pour séparer les deux diastéréoisomères [R_{Ru} S] et [S_{Ru} S] par chromatographie sur colonne de gel de silice mais également par chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC) n'ont pas aboutis.

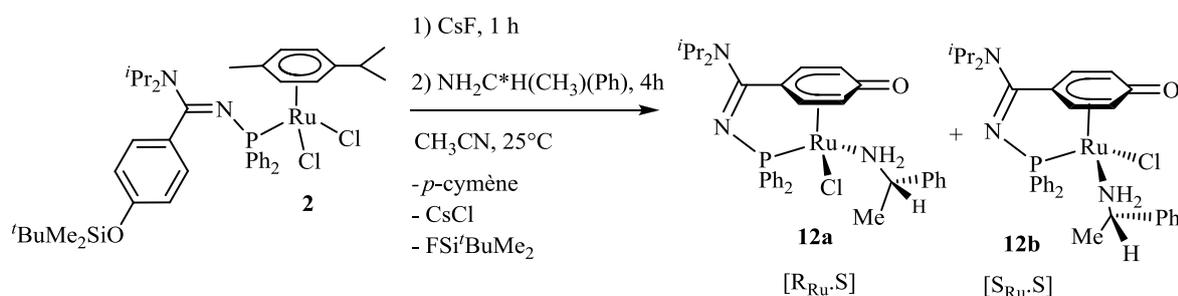


Schéma 6 Synthèse du complexe de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle- κ^1 -*P-N*-phosphinoamidine chélate **12**

L'analyse par spectroscopie de masse du complexe **12** révèle la présence du pic moléculaire [M + 2]⁺ à m/z 663 ainsi que l'ion issu de la décooordination du ligand (S)-benzylamine [M - NH₂C*H(Me)(Ph)] + 1]⁺ à m/z 541.

Le spectre infrarouge du complexe **12** révèle une bande de vibration large et intense à 1541 cm⁻¹ relative aux vibrations d'élongation des doubles liaisons C=C du cycle mais également à la vibration d'élongation ν (C=O) décrite dans la littérature dans cette zone pour les cycles η^5 -oxocyclohexadiényle.^[1] L'élargissement de la bande observée dans cette zone est caractéristique des cycles η^5 -oxocyclohexadiényle par comparaison avec la bande liée uniquement aux doubles liaisons C=C dans les complexes de type η^6 -arène.^[2] Les vibrations d'élongation des liaisons N-H du ligand (S)-benzylamine apparaissent sur le spectre sous forme de bandes d'absorption larges vers 2900 cm⁻¹.

Les déplacements chimiques en RMN ³¹P{¹H}, ¹³C{¹H} et ¹H caractéristiques des deux diastéréoisomères **12a** et **12b** du complexe η^5 -oxocyclohexadiényle chélate **12** sont représentés dans le tableau 7, les déplacements chimiques équivalents du complexe η^5 -oxocyclohexadiényle chélate **5** ainsi que le complexe linéaire **2** sont représentés à titre de comparaison.

Il est à noter que l'analyse RMN ne permet pas d'identifier le diastéréoisomère [R_{Ru} S] du diastéréoisomère [S_{Ru} S].

Tableau 7 Déplacements chimiques en RMN ³¹P{¹H}, ¹³C{¹H} et ¹H (ppm) et constantes de couplages (Hz) caractéristiques des deux diastéréoisomères **12a** et **12b**, du complexe η^5 -oxocyclohexadiényle chélate **5** ainsi que le complexe linéaire **2**.

	PN / PC		C ₆ H ₄ O	CO	C=N
	$\delta^{31}\text{P}\{\text{H}\}$	$\delta^{13}\text{C}\{\text{H}\}$	$\delta^1\text{H}$	$\delta^{13}\text{C}\{\text{H}\}$	$\delta^{13}\text{C}\{\text{H}\}$
	(mult ; J_{PP})	(mult ; J_{CP})	(mult ; J_{HH})	(mult ; J_{CP})	(mult ; J_{CP})
12a	75,7 (s)	104,3 (d ; 8,8) 87,0 (s) 82,7 (d ; 6,2) 70,9 (d ; 15,1) -	4,98 (m) 4,55 (m) 4,33 (m) -	158,3 (s)	166,8 (d ; 14,0)
12b	77,7 (s)	104,0 (d ; 8,8) 87,1 (s) 82,2 (s) 72,1 (d ; 15,1) -	5,05 (m) 4,98 (m) 4,90 (m) 4,80 (m)	158,7 (s)	167,0 (d ; 14,0)
5	73,2 / 38,2 (d ; 43,7)	112,0 (dd ; 5,1 ; $\underline{\text{C}}_{\text{p-CO}}$) 101,1 (d ; 6,7 ; $\underline{\text{C}}_{\text{m-CO}}$) 88,2 (s ; $\underline{\text{C}}_{\text{m-CO}}$) 85,3 (d ; 6,2 ; $\underline{\text{C}}_{\text{o-CO}}$) 79,1 (d ; 5,1 ; $\underline{\text{C}}_{\text{o-CO}}$)	6,03 (d ; 6,9 ; $\underline{\text{CH}}_{\text{m-CO}}$) 5,10 (d ; 6,6 ; $\underline{\text{CH}}_{\text{o-CO}}$) 4,29 (d ; 5,7 ; $\underline{\text{CH}}_{\text{m-CO}}$) 3,88 (d ; 4,8 ; $\underline{\text{CH}}_{\text{o-CO}}$)	159,1 (s)	165,1 (d ; 14,0)
2	45,4 (s large)	129,2 (s ; $\underline{\text{C}}_{\text{o-CO}}$) 128,7 (d ; 2,3 ; $\underline{\text{C}}_{\text{p-CO}}$) 118,8 (s ; $\text{C}_{\text{m-CO}}$)	6,74 (d ; 8,4 ; $\underline{\text{CH}}_{\text{o-CO}}$) 6,32 (d ; 8,4 ; $\underline{\text{CH}}_{\text{m-CO}}$)	155,0 (s)	164,5 (s)

Le spectre RMN $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ révèle deux singulets à 75,7 et 77,7 ppm correspondants aux déplacements chimiques du ligand *N*-phosphinoamidine respectivement dans les diastéréoisomères **12a** et **12b**. Après chélation, le signal RMN du ligand *N*-phosphinoamidine est déplacé d'une manière significative vers les hautes fréquences, de l'ordre de 30 ppm, par rapport aux complexe linéaire **2** ($\delta^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ 45,4 ppm).

De la même manière que pour les complexes **5**, **9.MeOH** et **10-11**, les protons du cycle $\eta^5\text{-C}_6\text{H}_4\text{O}$ du complexe **12** sont inéquivalents et résonnent entre 4,98 et 4,33 ppm pour le diastéréoisomère **12a** et entre 5,05 et 4,80 ppm pour le diastéréoisomère **12b**.

Après coordination du cycle au centre métallique dans les complexes **12a** et **12b**, les signaux en RMN $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ de ces atomes de carbone ont subi un déplacement vers les champs forts par rapport au complexe linéaire **2**. Dans le spectre RMN $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$, cinq résonances sont observées pour l' $\eta^5\text{-}$

oxocyclohexadiényle dans les diastéréoisomères **12a** et **12b**. Il n'a pas été possible de détecter le signal correspondant au sixième atome de carbone du cycle en raison de la complexité des signaux dans les différents spectres. Le signal singulet déblindé situé à 158,3 ppm pour **12a** et 158,7 ppm pour **12b** correspond au carbone lié à l'atome d'oxygène. Le déplacement RMN de ce carbone est similaire à celui décrit pour les complexes η^5 -oxocyclohexadiényle **5**, **9.MeOH** et **10-11** dont les valeurs sont compris entre 159,1 et 164,4 ppm. Les autres atomes de carbone du cycle η^5 -C₆H₄O dans le complexe **12a** sont observés en RMN ¹³C{¹H} entre 70,9 et 104,3 ppm et entre 72,1 et 104,0 ppm pour **12b**.

Après avoir décrit la synthèse et la caractérisation des complexes de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle « en tabouret de piano » **5** et **8-12**, nous allons poursuivre par l'étude de la réactivité de ces complexes.

III Etude de la réactivité des complexes de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle- κ^1 -*P-N*-phosphinoamidine « en tabouret de piano » chélates **5 et **8-12****

Dans la littérature, l'étude de la réactivité des complexes de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle « en tabouret de piano » chélates est très limitée. Les seuls exemples de réactivité décrits sont relatifs à l'ajout d'une source de chlorure^[1c] et l'ajout de dihydrogène.^[8] Nous allons maintenant étudier la réactivité de la famille des complexes de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle « en tabouret de piano » chélates **5** et **8-12** vis-à-vis des alkyltriflates ROTf (R =Me, (CH₂)₂Br, (CH₂)₃Br ; Tf = SO₂CF₃), de l'acide chlorhydrique, du sel d'hexafluorure de thallium TlPF₆ et vis-à-vis de l'hydruide de sodium. Nous allons décrire également les différents essais réalisés dans le but de former un complexe de ruthénium(II) double chélate.

III.1. Etude de la réactivité des complexes de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle chélates vis-à-vis des réactifs alkyltriflates ROTf

Dans la littérature, aucune réaction d'*O*-alkylation d'un complexe de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle « en tabouret de piano » n'a été reportée. Néanmoins, nous pouvons citer la réaction d'*O*-méthylation décrite par Mitsudo et collaborateurs^[9] en 2005 entre le complexe de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle « sandwich » **LXII** et le *p*-toluènesulfonate de méthyle (ou tosylate de méthyle). Cette réaction conduit à l'*O*-méthylation sélective du ligand η^5 -

oxocyclohexadiényle et la formation du complexe cationique η^6 -méthoxybenzène « sandwich » **LXIII** avec 74% de rendement isolé (Schéma 7).

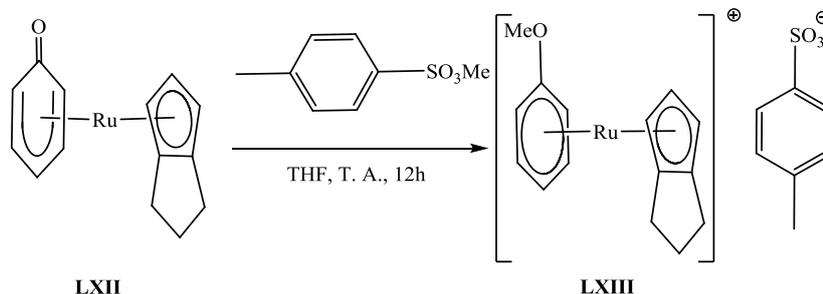


Schéma 7 Synthèse du complexe η^6 -méthoxybenzène « sandwich » **LXIII**

Avant de tester les réactifs alkyltriflates ROTf sur le complexe **5**, nous avons réalisé un test avec le réactif mésylate **X3** que nous avons préparé en suivant le mode opératoire décrit dans la littérature.^[10] L'addition de **X3** à une solution du complexe η^5 -oxocyclohexadiényle **5** en solution dans le dichlorométhane ne conduit à aucune réaction après une durée de 18 h à température ambiante. Le chauffage du mélange réactionnel dans le toluène à 80°C pendant 2 h conduit seulement à la décoordination partielle du ligand PPh₃ (Schéma 8).

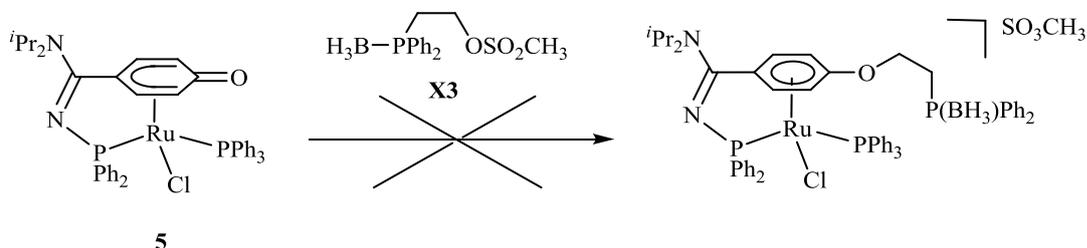


Schéma 8 Réactivité du complexe η^5 -oxocyclohexadiényle chélate **5** vis-à-vis du réactif mésylate **X3**

Nous avons décidé d'utiliser des réactifs électrophiles plus puissants que les réactifs mésylates. Les réactifs alkyltriflates se caractérisent par leur puissant pouvoir alkylant. Les alkyltriflates sélectionnés sont le méthyltriflate (Aldrich), le 2-bromoéthyltriflate **X4** et le 3-bromopropyltriflate **X5** que nous avons synthétisés à partir de l'anhydride triflique et des alcools correspondants, le 2-bromoéthanol et le 3-bromopropanol, selon un mode opératoire décrit dans la littérature.^[11] La présence de l'atome d'halogène Br en terminaison des chaînes alkyles nous permettra d'accéder à un autre type de réactivité que nous allons décrire un peu plus tard dans la partie III.1.c de ce chapitre.

Les complexes η^5 -oxocyclohexadiényle « en tabouret de piano » chélates **5**, **9.MeOH** et **12** réagissent quantitativement avec les réactifs alkyltriflates ROTf (R = Me, (CH₂)₂Br, (CH₂)₃Br ; Tf = SO₂CF₃) à

température ambiante pour former les complexes cationiques η^6 -alkoxy chélates **13-17** avec des rendements isolés compris entre 80 et 90%. L'*O*-alkylation sélective du ligand η^5 -oxocyclohexadiényle confirme le caractère nucléophile de l'atome d'oxygène sur ce cycle (Schéma 9).

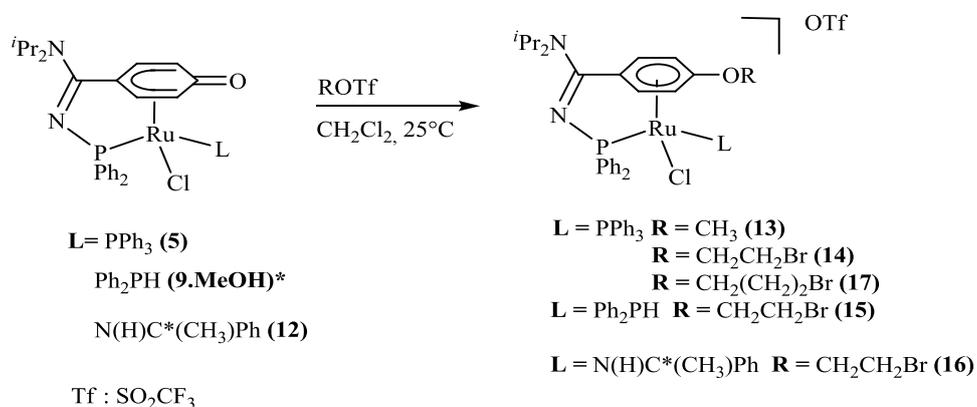


Schéma 9 Réactivité des complexes de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényles « en tabouret de piano » chélates **5**, **9.MeOH** et **12** vis-à-vis des réactifs alkyltriflates. * Il est à noter qu'il existe dans le complexe **9.MeOH** une interaction de type hydrogène entre l'oxygène du cycle η^5 -oxocyclohexadiényle et le proton OH d'une molécule de méthanol que nous n'avons pas présentée dans le schéma ci-dessus pour plus de clarté.

III.1.a. Etude de la réactivité du complexe **5** vis-à-vis du MeOTf : Synthèse du complexe de ruthénium(II) η^6 -méthoxybenzène- κ^1 -*P-N*-phosphinoamidine chélate



i. Synthèse et caractérisation du complexe **13**

L'ajout d'un équivalent de méthyltriflate sur le complexe **5** en solution dans le dichlorométhane conduit après 2 h de réaction à température ambiante suivi d'un lavage à l'éther à la formation du complexe de ruthénium(II) η^6 -méthoxybenzène- κ^1 -*P-N*-phosphinoamidine chélate **13** (ou η^6 -anisole) avec 90% de rendement (Schéma 10).

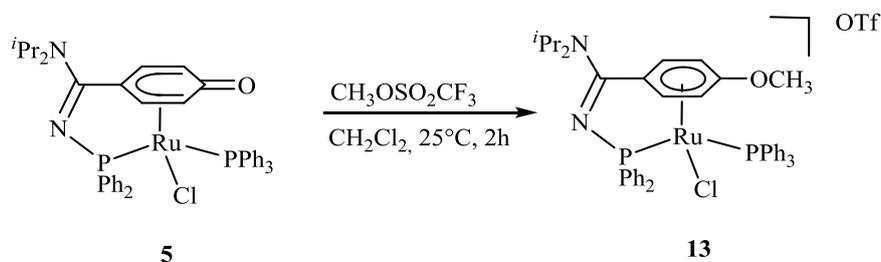


Schéma 10 Synthèse du complexe de ruthénium(II) η^6 -méthoxybenzène- κ^1 -*P-N*-phosphinoamidine « en tabouret de piano » chélate **13**

L'analyse par spectrométrie de masse révèle la présence du pic d'ion moléculaire du complexe **13** $[M]^+$ à m/z 817 ainsi que le pic de l'ion issu de la décoordination du ligand chlorure $[M-Cl]^+$ à m/z 782.

Le spectre infrarouge du complexe **13** révèle l'apparition d'une bande de vibration intense et large vers 1259 cm^{-1} correspondant à la vibration d'élongation de la liaison ν C-O. La bande de vibration intense située à 1548 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation des doubles liaisons C=C du cycle aromatique. La bande de vibration à 1576 cm^{-1} est caractéristique de la vibration d'élongation de la liaison C=N de la fonction amidine.^[31]

Les déplacements chimiques en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ et ^1H caractéristiques du complexe de ruthénium(II) η^6 -méthoxybenzène chélate **13** sont représentés dans le tableau 8. Les déplacements chimiques équivalents du complexe η^5 -oxocyclohexadiényle chélate **5** sont représentés à titre de comparaison.

Tableau 8 Déplacements chimiques en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ et ^1H (ppm) et constantes de couplages (Hz) caractéristiques du complexe η^6 -méthoxybenzène chélate **13** et du complexe η^5 -oxocyclohexadiényle chélate **5**.

	PN / PPh ₃		C ₆ H ₄ O	CO	C=N
	$\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	$\delta^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	$\delta^1\text{H}$	$\delta^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	$\delta^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$
	(mult ; J_{PP})	(mult ; J_{CP})	(mult ; J_{HH})	(mult ; J_{CP})	(mult ; J_{CP})
13	70,0 / 29,5	118,7 (s)	6,26 (m)	138,5 (s)	162,8
	(d ; 52,0)	96,0 (d ; 7,5)	6,19 (d ; 7,2)		(d ; 12,9)
		90,1 (d ; 7,4)	5,60 (m)		
		83,3 (s)	4,18 (m)		
		82,5 (d ; 5,9)			
5	73,2 / 38,2	112,0 (dd ; 5,1 ; $\underline{\text{C}}_{\text{p-co}}$)	6,03 (d ; 6,9 ; $\underline{\text{C}}_{\text{H}_{\text{m-co}}}$)	159,1 (s)	165,1
	(d ; 43,7)	101,1 (d ; 6,7 ; $\underline{\text{C}}_{\text{m-co}}$)	5,10 (d ; 6,6 ; $\underline{\text{C}}_{\text{H}_{\text{o-co}}}$)		(d ; 14,0)
		88,2 (s ; $\underline{\text{C}}_{\text{m-co}}$)	4,29 (d ; 5,7 ; $\underline{\text{C}}_{\text{H}_{\text{m-co}}}$)		
		85,3 (d ; 6,2 ; $\underline{\text{C}}_{\text{o-co}}$)	3,88 (d ; 4,8 ; $\underline{\text{C}}_{\text{H}_{\text{o-co}}}$)		
		79,1 (d ; 5,1 ; $\underline{\text{C}}_{\text{o-co}}$)			

Le spectre RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ du complexe **13** révèle deux doublets situé à 70,0 et 29,5 ppm correspondants respectivement aux déplacements chimiques du ligand *N*-phosphinoamidine et du

ligand PPh₃. Les deux signaux phosphores présentent une constante de couplage $^2J_{PP}$ égale à 52,0 Hz. Après l'*O*-méthylation du cycle η^5 -oxocyclohexadiényle, le signal RMN $^{31}P\{^1H\}$ du ligand *N*-phosphinoamidine demeure quasi identique et celui du ligand PPh₃ évolue légèrement de 9 ppm vers les basses fréquences. Le couplage $^2J_{PP}$ évolue d'une valeur de 43,7 Hz dans le complexe **5** à une valeur de 52,0 Hz dans le complexe **13** après le passage du cycle du mode de coordination η^5 dans le complexe **5** au mode de coordination η^6 dans le complexe **13**.

Les protons du cycle η^5 -oxocyclohexadiényle dans le complexe **5** sont observés en RMN 1H entre 3,88 et 6,03 ppm. Après *O*-méthylation, ils sont observés dans le complexe **13** entre 4,18 et 6,26 ppm. Dans le complexe **LXII**, les cinq protons du cycle sont observés entre 5,21 et 5,43 ppm. Après *O*-méthylation, ils sont observés dans le complexe **LXIII** entre 5,86 et 6,21 ppm. Nous pouvons déduire d'après ces valeurs qu'en RMN 1H l'*O*-méthylation des cycles η^5 -oxocyclohexadiényle produit un déplacement global des signaux du cycle vers les champs faibles.

Les protons du substituant méthoxy $-OCH_3$ de l'arène sont observés sous forme d'un signal singulet intense à 3,94 ppm. Ce signal RMN 1H est situé à 3,81 ppm dans le cas du complexe **LXIII**.

Le spectre HMBC 1H - ^{13}C (Heteronuclear Multiple Bond Correlation) révèle une corrélation entre ces protons CH_3 et le carbone quaternaire CO (Figure 2).

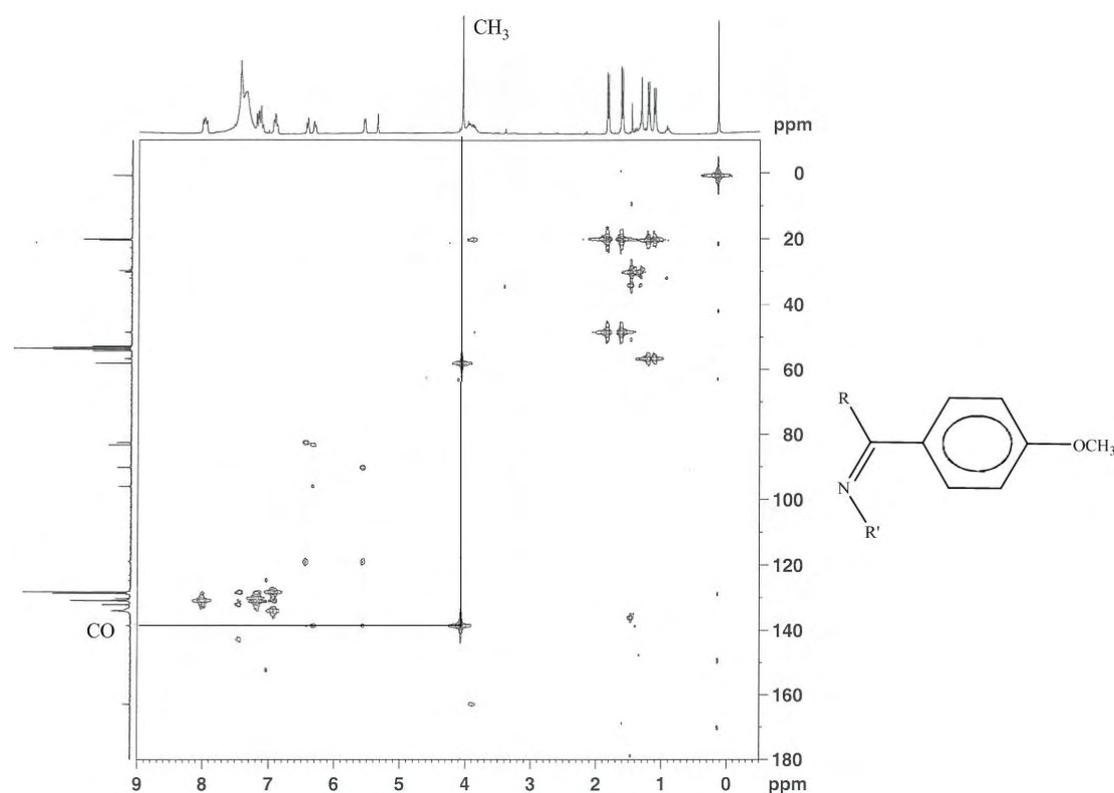


Figure 2 Spectre RMN HMBC 1H - ^{13}C du complexe η^6 -méthoxybenzène « en tabouret de piano » chélate **13** (300 MHz, 298K, CD_2Cl_2)

Le signal RMN du carbone CO dans le complexe η^5 -oxocyclohexadiényle ($\delta^{13}C\{^1H\}$ 159,1 ppm) a été déplacé d'une valeur de l'ordre de 21 ppm vers les champs forts après l'*O*-méthylation. Dans le

spectre RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ du complexe **13**, six résonances ont été observées pour l' η^6 -arène. Le signal singulet situé à 138,5 ppm correspond au carbone lié à l'atome d'oxygène COMe. Ce déplacement RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ est très similaire à celui reporté pour le carbone COMe du complexe **LXIII** dont la valeur est égale à 139,3 ppm. De la même manière, le signal RMN du carbone CO dans le complexe **LXII** a subi un déplacement vers les champs forts après *O*-méthylation d'une valeur de l'ordre de 11 ppm. L'atome de carbone de la fonction éther possède une charge partielle δ^+ moins prononcée que dans le cas d'un carbone d'une fonction carbonyle. Pour cette raison, le signal RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de l'atome de carbone CO est déplacé vers les champs forts.

Les autres signaux RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ du cycle η^6 -méthoxybenzène dans le complexe **13** sont situés entre 82,5 et 118,7 ppm. Ces signaux sont compris entre 79,1 et 112,0 dans le complexe **5**. De la même manière que pour les protons de ce même cycle, nous pouvons déduire d'après ces valeurs que l'*O*-méthylation produit un déplacement global des signaux carbone du cycle (à l'exception du carbone CO) vers les champs faibles.

Le déplacement chimique du carbone du substituant méthoxy $-\text{OCH}_3$ de l'arène est observé à 58,0 ppm sous forme d'un singulet. Il est situé à 57,8 dans le cas du complexe **LXIII**.

Tous les protons et carbones du ligand η^6 -méthoxybenzène ont été identifiés et tous possèdent des résonances différentes ; cette spécificité indique que le complexe **13** est chiral.

Nous allons poursuivre la caractérisation du complexe de ruthénium(II) η^6 -méthoxybenzène- κ^1 -*P-N*-phosphinoamidine chélate **13** avec l'étude cristallographique de sa structure.

ii. Etude cristallographique du complexe **13**

Le complexe **13** cristallise dans le système monoclinique, groupe spatial P 1 21/c 1 avec $a = 11,6970$ (2) Å, $b = 15,0260$ (3) Å, $c = 29,7770$ (6) Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 99,864$ (2) $^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 5156,21$ (17) Å³, ρ (calc.) = 1,394 g/cm³.

La figure 3 représente la structure moléculaire du composé **13** à l'état solide déterminée par diffraction des rayons X sur les mono-cristaux obtenus par diffusion lente du pentane dans une solution concentrée du complexe **13** dans l'acétone à température ambiante. Les paramètres géométriques de ce produit sont rassemblés en annexe (Annexe 2). Les principales longueurs de liaisons et les angles les plus caractéristiques sont présentés dans le tableau 9 et sont discutés ci-dessous.

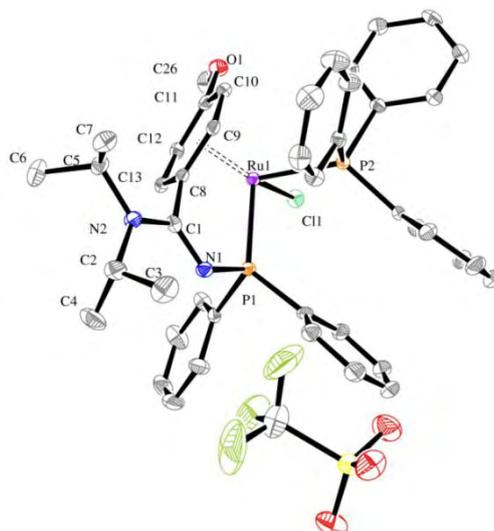


Figure 3 Structure moléculaire du complexe de ruthénium(II) η^6 -méthoxybenzène- κ^1 -*P-N*-phosphinoamidine chélate **13** (les atomes d'hydrogène et le contre-anion OTf ont été omis pour plus de clarté).

Tableau 9 Distances interatomiques (Å) et angles de liaisons (°) les plus caractéristiques du complexe de ruthénium(II) η^6 -méthoxybenzène- κ^1 -*P-N*-phosphinoamidine chélate **13**

Distances (Å)					
Ru1-C8	2,137(3)	C8-C9	1,411(4)	N1-P1	1,682(2)
Ru1-C9	2,189(3)	C8-C13	1,434(4)	N1-C1	1,312(4)
Ru1-C10	2,333(3)	C9-C10	1,427(4)	N2-C1	1,337(4)
Ru1-C11	2,398(3)	C10-C11	1,394(4)	C11-O1	1,344(3)
Ru1-C12	2,299(3)	C11-C12	1,435(4)		
Ru1-C13	2,252(3)	C12-C13	1,395(4)		
Angles(°)					
N1-C1-N2	122,3(3)	N1-P1-Ru1	106,16(9)	P1-Ru-P2	95,56(4)
C1-N1-P1	116,5(2)	P1-Ru-Cl1	96,80(3)	Cl1-Ru-P2	86,24(4)

L'analyse cristallographique sur monocristal montre que le complexe **13** possède une géométrie de coordination octaédrique déformée.

La nature cationique du complexe **13** est confirmée par la présence du contre-anion triflate (OTf) dans sa structure moléculaire.

La distance O-C11 est allongée après l'*O*-méthylation du cycle, elle évolue d'une valeur de 1,246(3) Å dans le complexe **5** à une valeur de 1,344(3) Å dans le complexe **13**. Ceci est en accord avec le caractère simple de la liaison. En effet, cette valeur est très proche de la longueur de liaison CO de

1,36 Å dans le phénol par comparaison avec la longueur de liaison CO de 1,22 Å dans la benzoquinone.

De la même manière, la distance C11-O évolue d'une valeur de 1,283(3) dans le complexe de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle « sandwich » **LXII** à une valeur de 1,357(6) Å après *O*-méthylation dans le complexe η^6 -méthoxybenzène « sandwich » **LXIII**.

L'ensemble des liaisons C-C du cycle se situe entre 1,394(4) et 1,435(4) Å. Ceci est en accord avec une structure η^6 -arène.

Dans le complexe η^5 -oxocyclohexadiényle **5**, l'atome de carbone C11 et l'atome d'oxygène O1 se positionnent à des distances **d1** et **d2** égales à 0,158 et 0,300 Å respectivement en dehors du plan défini par les atomes de carbones C8-C10, C12 et C13. Ces distances **d1** et **d2** évoluent vers 0,014 et 0,024 Å dans le complexe η^6 -méthoxybenzène **13**. L'angle α entre le plan défini par les atomes de carbones C8-C10, C12 et C13 et celui défini par C10-C12 et O évolue d'une valeur de 8,78° dans le complexe **5** à une valeur de 1,65° dans le complexe **13**.

L'atome de carbone C11 se rapproche considérablement du métal. La distance C11-Ru évolue d'une valeur de 2,572(3) Å dans le complexe η^5 -oxocyclohexadiényle **5** à une valeur de 2,398(3) Å dans le complexe η^6 -méthoxybenzène **13**. Néanmoins, C11 reste légèrement plus éloigné du centre métallique par rapport aux autres carbones de l'arène. Les distances entre le ruthénium et ces atomes de carbones sont comprises entre 2,137(3) et 2,333(3) Å. De la même manière, la distance Ru-C11 évolue de 2,414(2) Å dans le complexe **LXIII** à une valeur de 2,233(4) Å après méthylation dans le complexe **LXIII**.

L'ensemble de ces paramètres géométriques confirment la quasi planéité du cycle dans le complexe **13** et sont en faveur d'un mode de coordination η^6 de l'arène au ruthénium.

Les distances et angles de liaison du ligand *N*-phosphinoamidine dans les complexes η^6 -méthoxybenzène **13** restent très similaires à ceux mesurés pour le complexe η^5 -oxocyclohexadiényle **5**.

III.1.b. Etude de la réactivité des complexes **5, **9**.MeOH et **12** vis-à-vis l'ajout du $\text{Br}(\text{CH}_2)_2\text{OTf}$. Synthèse des complexes de ruthénium(II) η^6 -2-bromoéthoxybenzène- κ^1 -*P*-*N*-phosphinoamidine chélates **14-16****

Dans la littérature, aucune réaction d'*O*-alkylation d'un complexe de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle de type « sandwich » ou « en tabouret de piano » conduisant à la formation d'un cycle η^6 -2-bromoéthoxybenzène ou encore un cycle η^6 -2-bromopropylbenzène n'a été reportée.

i. Synthèse et caractérisation des complexes 14-16

L'ajout d'un équivalent du 2-bromoéthyltriflate $\text{Br}(\text{CH}_2)_2\text{OTf}$ **X4** sur les complexes **5**, **9.MeOH** et **12** en solution dans le dichlorométhane conduit à la formation des complexes de ruthénium(II) η^6 -2-éthoxybenzène chélates **14-16** correspondants. Les rendements obtenus sont compris entre 80 et 90% (Schéma 11).

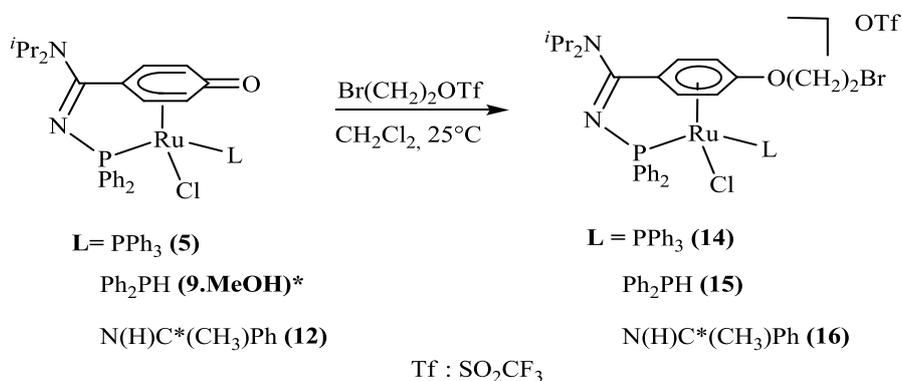


Schéma 11 Synthèse des complexes de ruthénium(II) η^6 -2-bromoéthoxybenzène « en tabouret de piano » chélates **14-16**. * Il est à noter qu'il existe dans le complexe **9.MeOH** une interaction de type hydrogène entre l'oxygène du cycle η^5 -oxocyclohexadiényle et le proton OH d'une molécule de méthanol que nous n'avons pas présentée dans le schéma ci-dessus pour plus de clarté.

L'analyse par spectrométrie de masse révèle la présence du pic d'ion moléculaire des complexes **14-16** $[\text{M}+2]^+$ à m/z 911, 835 et 770. Pour le complexe **14**, on observe également le pic de l'ion issu de la rupture de la liaison alkoxy $[\text{M}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}]^+$ à m/z 782 ainsi que l'ion issu de la décoordination du ligand chlorure et la coupure de la liaison alkoxy $[\text{M}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}-\text{Cl}]^+$ à m/z 767. Pour le complexe **16**, le spectre révèle également la présence du pic de l'ion issu de la décoordination du ligand (S)-benzylamine $[\text{M}-[\text{NH}_2\text{C}^*\text{H}(\text{Me})(\text{Ph})]+2]^+$ à m/z 649 ainsi que l'ion issu de la coupure de la liaison alkoxy et la décoordination du ligand (S)-benzylamine $[\text{M}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}-[\text{NH}_2\text{C}^*\text{H}(\text{Me})(\text{Ph})]+1]^+$ à m/z 541.

Les spectres infrarouge des complexes **14-16** révèlent l'apparition de bandes d'absorption intenses et larges à 1264 , 1290 et 1247 cm^{-1} , ces bandes correspondent aux vibrations d'élongation des liaisons C-O. La bande de vibration intense située vers 1550 cm^{-1} dans chacun des spectres correspond aux vibrations d'élongation des doubles liaisons C=C du cycle aromatique. La bande de vibration située vers 1575 cm^{-1} correspond à vibration d'élongation de la liaison C=N de la fonction N-phosphinoamidine.^[3]

Les déplacements chimiques en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ et ^1H et les constantes de couplages caractéristiques des complexes de ruthénium(II) η^6 -2-bromoéthoxybenzène chélates **14-16** sont représentés dans le tableau 10. Les déplacements chimiques équivalents des complexes η^5 -oxocyclohexadiényle chélates **5**, **9.MeOH** et **12** sont représentés à titre de comparaison.

Tableau 10 Déplacements chimiques en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ et ^1H (ppm) et constantes de couplages (Hz) caractéristiques des complexes η^6 -2-bromoéthoxybenzène chélates **14-16** et des complexes η^5 -oxocyclohexadiényle chélates **5, 9 et 12**.

	PN / PC		$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$	CO	C=N
	$\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	$\delta^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	$\delta^1\text{H}$	$\delta^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	$\delta^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$
	(mult ; J_{PP})	(mult ; J_{CP})	(mult ; J_{HH})	(mult ; J_{CP})	(mult ; J_{CP})
14	69,4 / 29,6	118,2 (d ; 7,9)	6,50 (d ; 6,8)	137,0	162,9
	(d ; 52,6)	97,2 (d ; 8,0)	6,27 (d ; 7,2)	(d ; 6,4)	(d ; 13,1)
		91,1 (d ; 8,3)	5,65 (d ; 6,0)		
		83,4 (s)	3,86 (m)		
		82,8 (d ; 6,9)			
15	72,4 / 33,1	114,4 (d ; 7,9)	6,44 (d ; 6,0)	137,6	163,1
	(d ; 56,4)	99,8 (d ; 7,7)	6,32 (s ; 2H)	(d ; 5,1)	(d ; 13,1)
		93,6 (d ; 10,0)	5,42 (d ; 5,7)		
		83,9 (d ; 7,5)			
		75,1 (s)			
16a	79,6	117,4	5,98 (m)	136,8 (s)	164,3
	(s)	82,4	5,89 (m)		(d ; 13,5)
		81,7	5,79 (m)		
		79,1	5,60 (m)		
		74,0			
16b	80,2	116,1	5,96 (m)	137,1 (s)	164,6
		83,9	5,64 (m)		(d ; 13,5)
		79,8	5,58 (m)		
		78,9	4,77 (m)		
		75,0			
5	73,2 / 38,2	112,0 (dd ; 5,1 ; $\underline{\text{C}}_{p\text{-CO}}$)	6,03 (d ; 6,9 ; $\underline{\text{CH}}_{m\text{-CO}}$)	159,1 (s)	165,1
	(d ; 43,7)	101,1 (d ; 6,7 ; $\underline{\text{C}}_{m\text{-CO}}$)	5,10 (d ; 6,6 ; $\underline{\text{CH}}_{o\text{-CO}}$)		(d ; 14,0)
		88,2 (s ; $\underline{\text{C}}_{m\text{-CO}}$)	4,29 (d ; 5,7 ; $\underline{\text{CH}}_{m\text{-CO}}$)		
		85,3 (d ; 6,2 ; $\underline{\text{C}}_{o\text{-CO}}$)	3,88 (d ; 4,8 ; $\underline{\text{CH}}_{o\text{-CO}}$)		
		79,1 (d ; 5,1 ; $\underline{\text{C}}_{o\text{-CO}}$)			

	PN / PC	C ₆ H ₄ O	CO	C=N	PN / PC
	$\delta^{31}\text{P}\{\text{H}\}$	$\delta^{13}\text{C}\{\text{H}\}$	$\delta^1\text{H}$	$\delta^{13}\text{C}\{\text{H}\}$	$\delta^{31}\text{P}\{\text{H}\}$
	(mult ; J_{PP})	(mult ; J_{CP})	(mult ; J_{HH})	(mult ; J_{CP})	(mult ; J_{PP})
9	74,0 / 34,2 (d ; 53,4)	105,7 (d ; 7,5) 102,5 (d ; 7,5) 94,8 (d ; 9,3) 85,5 (s) 74,9 (d ; 10,3)	5,90 (d ; 7,2) 5,55 (d ; 7,2) 4,84 (d ; 6,0) 4,35 (m)	156,2 (s)	165,3 (d ; 14,9)
12a	75,7	104,3 (d ; 8,8) 87,0 (s) 82,7 (d ; 6,2) 70,9 (d ; 15,1) -	4,98 (m) 4,55 (m) 4,33 (m) -	158,3 (s)	166,8 (d ; 14,0)
12b	77,7 (s)	104,0 (d ; 8,8) 87,1 (s) 82,2 (s) 72,1 (d ; 15,1) -	5,05 (m) 4,98 (m) 4,90 (m) 4,80 (m)	158,7 (s)	167,0 (d ; 14,0)

Les déplacements chimiques en RMN $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ et ^1H et constantes de couplages caractéristiques du substituant alkoxy des complexes de ruthénium(II) η^6 -2-bromoéthoxybenzène chélates **14-16** sont représentés dans le tableau 11. Les déplacements chimiques équivalents dans le 2-bromoéthyltriflate **X4** sont représentés à titre de comparaison.

Tableau 11 Déplacements chimiques en RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ et ^1H (ppm) et constantes de couplages (Hz) du substituant alkoxy des complexes de ruthénium(II) η^6 -2-bromoéthoxybenzène chélates **14-16** et du 2-bromoéthyltriflate **X4**

	O-CH₂-	-CH₂-Br		
	δ ^1H	δ $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	δ ^1H	δ $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$
14	4,73 (m ; 1H) 4,51 (m ; 1H)	70,4 (s)	3,79 (2H)	28,7 (s)
15	3,16 (m ; 1H) 4,81 (m ; 1H)	69,2 (s)	3,43 (m ; 2H)	27,8 (s)
16a	4,41 (1H) 4,21 (1H)	69,7 (s)	3,62 (2H)	28,4 (s)
16b	3,83 (1H) 4,21 (1H)	69,1 (s)	3,70 (2H)	28,5 (s)
X4	4,81 (t ; $^3J_{\text{HH}} = 6,0$; 2H)	74,9 (s)	3,67 (t ; $^3J_{\text{HH}} = 6,0$; 2H)	26,7 (s)

Le spectre RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ du complexe **14** révèle deux doublets situés à 69,4 et 29,6 ppm correspondants respectivement aux déplacements chimiques du ligand *N*-phosphinoamidine et du ligand PPh_3 . Les deux signaux phosphores présentent une constante de couplage $^2J_{\text{PP}}$ égale à 52,6 Hz. Le spectre RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ du complexe **15** révèle deux doublets situés à 72,4 et 33,1 ppm correspondants respectivement aux déplacements chimiques du ligand *N*-phosphinoamidine et du ligand PPh_3 . Les deux signaux phosphores présentent une constante de couplage $^2J_{\text{PP}}$ égale à 56,4 Hz. Après *O*-alkylation, les signaux RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ont été très faiblement déplacés vers les hauts champs par rapport aux complexes de départ **5** et **9**. Le couplage $^2J_{\text{PP}}$ évolue de 43,7 à 52,6 Hz et de 53,4 à 56,4 Hz respectivement dans les complexes **14** et **15**. Pour le complexe **15**, le couplage $^1J_{\text{PH}}$ évolue de 390,4 à 419,3 Hz.

Le spectre RMN ^{31}P des complexes **16a** et **16b** révèle la présence de deux singulets situés à 79,6 et 80,2 ppm correspondants aux déplacements chimiques du ligand *N*-phosphinoamidine des deux diastéréoisomères **16a** et **16b** respectivement. Après *O*-alkylation, les signaux RMN des deux diastéréoisomères se sont rapprochés de 1,4 ppm par rapport aux signaux des deux diastéréoisomères **12a** et **12b**.

Nous avons effectué des expériences RMN à deux dimensions pour identifier les déplacements chimiques des protons et des carbones du cycle arène η^6 -2-bromoéthoxybenzène des complexes **14-16**. Nous allons discuter à titre d'exemple les spectres RMN 2D du complexe η^6 -2-bromoéthoxybenzène **14**.

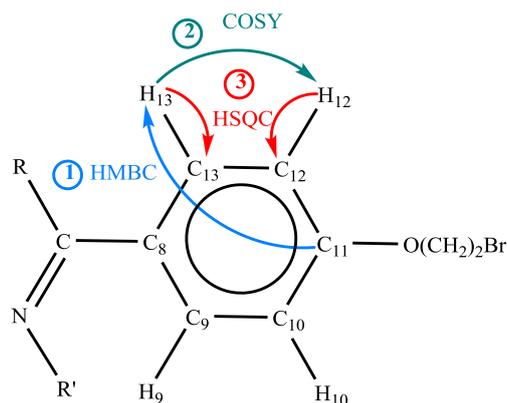


Figure 4 Représentation schématique des différentes étapes d'identification des déplacements chimiques des protons et des carbones du cycle η^6 -2-bromoéthoxybenzène du complexe **14** en RMN

Dans un cycle aromatique, la valeur de couplage $^3J_{CH}$ entre un carbone quaternaire et un proton situé en position méta par rapport à celui-ci est supérieure à celle du couplage $^1J_{CH}$ de ce même carbone avec un proton en position ortho.^[12] En s'appuyant sur cette observation, l'identification des déplacements chimiques s'effectue par les étapes représentées dans la figure 4. Dans un premier temps, l'analyse du spectre RMN HMBC 1H - ^{13}C du complexe **14** (Figure 5) révèle une corrélation entre le carbone quaternaire C_{11} lié à l'atome d'oxygène et le proton H_{13} . Ensuite, l'analyse du spectre RMN COSY 1H - 1H (Figure 6) révèle une corrélation $^3J_{HH}$ entre ce proton H_{13} et le proton H_{12} et enfin l'analyse du spectre RMN HSQC 1H - ^{13}C (Figure 7) permet d'identifier à partir des protons H_{13} et H_{12} les carbones C_{13} et C_{12} . En utilisant les mêmes séquences RMN mais cette fois-ci en débutant par le carbone quaternaire C_8 , l'analyse du spectre RMN HMBC 1H - ^{13}C du complexe **14** (Figure 5) révèle dans un premier temps une corrélation entre ce carbone quaternaire C_8 et le proton H_{12} . Ensuite, l'analyse du spectre RMN COSY 1H - 1H (Figure 6) révèle une corrélation $^3J_{HH}$ entre ce proton H_{12} et le proton H_{13} et enfin l'analyse du spectre RMN HSQC 1H - ^{13}C (Figure 7) permet d'identifier à partir des protons H_{12} et H_{13} les carbones C_{12} et C_{13} . De la même manière, nous avons identifié les déplacements chimiques des atomes d'hydrogène H_9 et H_{10} et des atomes de carbone C_9 et C_{10} liés à ces protons.

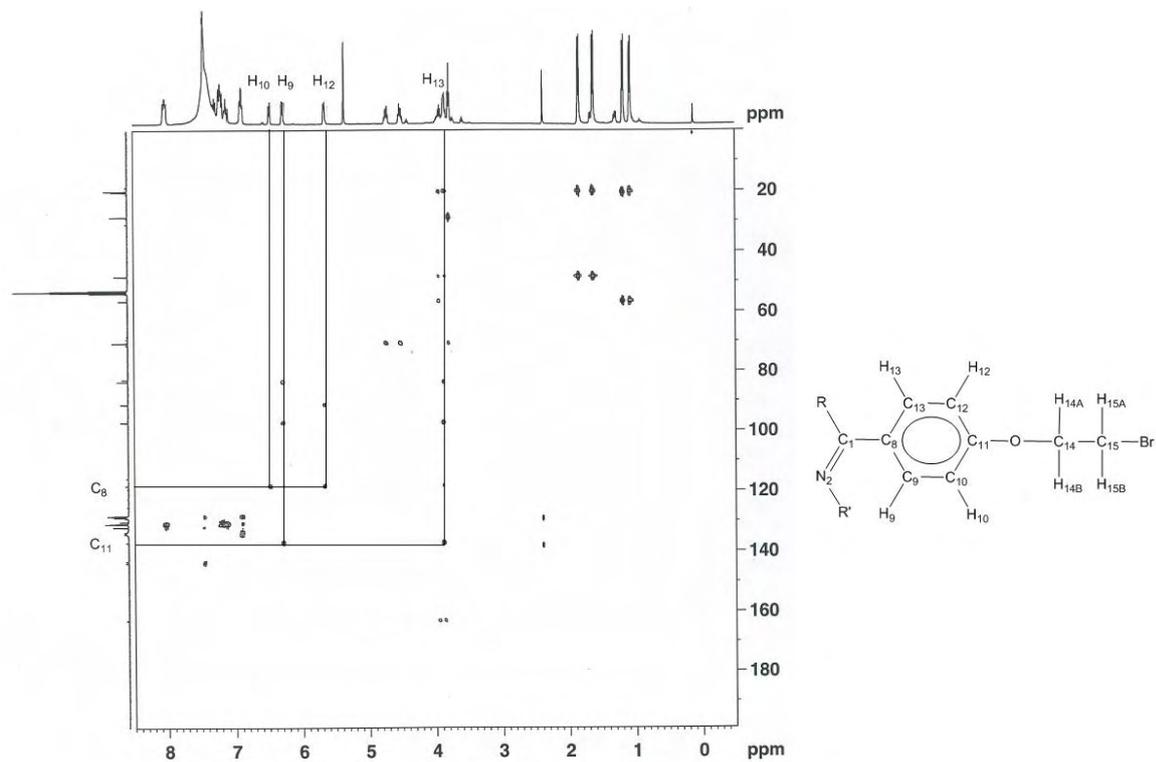


Figure 5 Spectre RMN HMBC ^1H - ^{13}C du complexe η^6 -2-bromoéthoxybenzène chélate **14** (300 MHz, 298K, CD_2Cl_2)

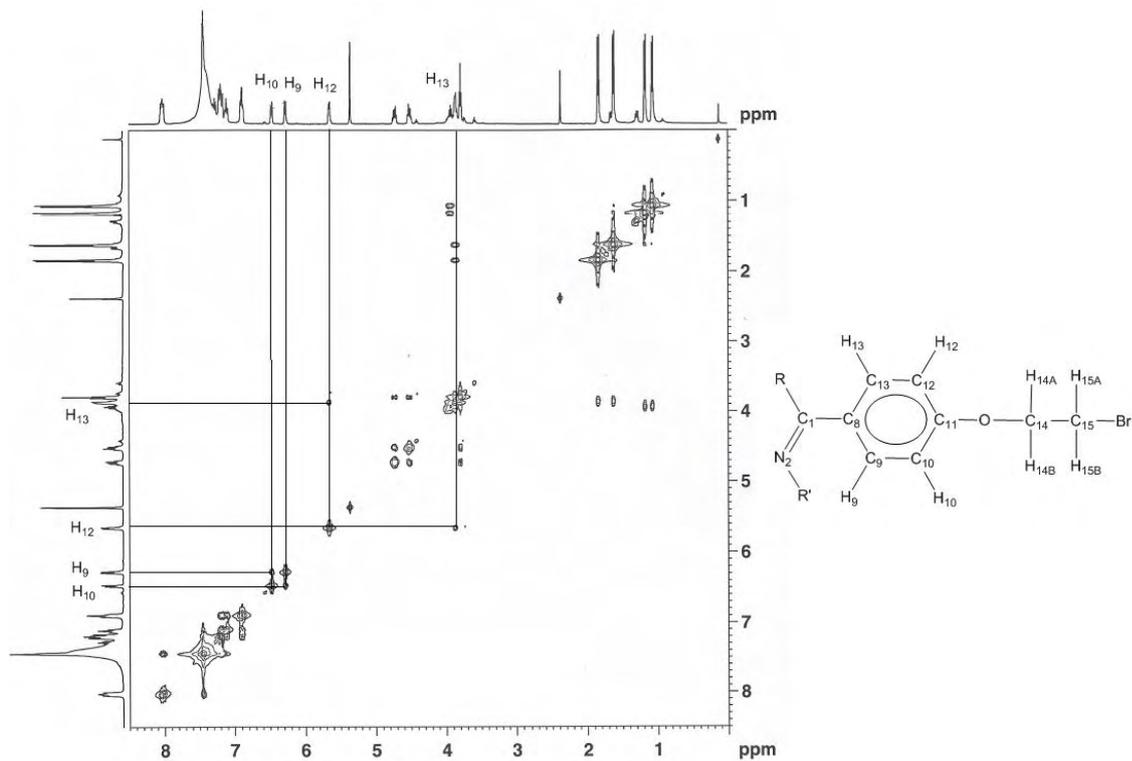


Figure 6 Spectre RMN COSY ^1H - ^1H du complexe η^6 -2-bromoéthoxybenzène chélate **14** (300 MHz, 298K, CD_2Cl_2)

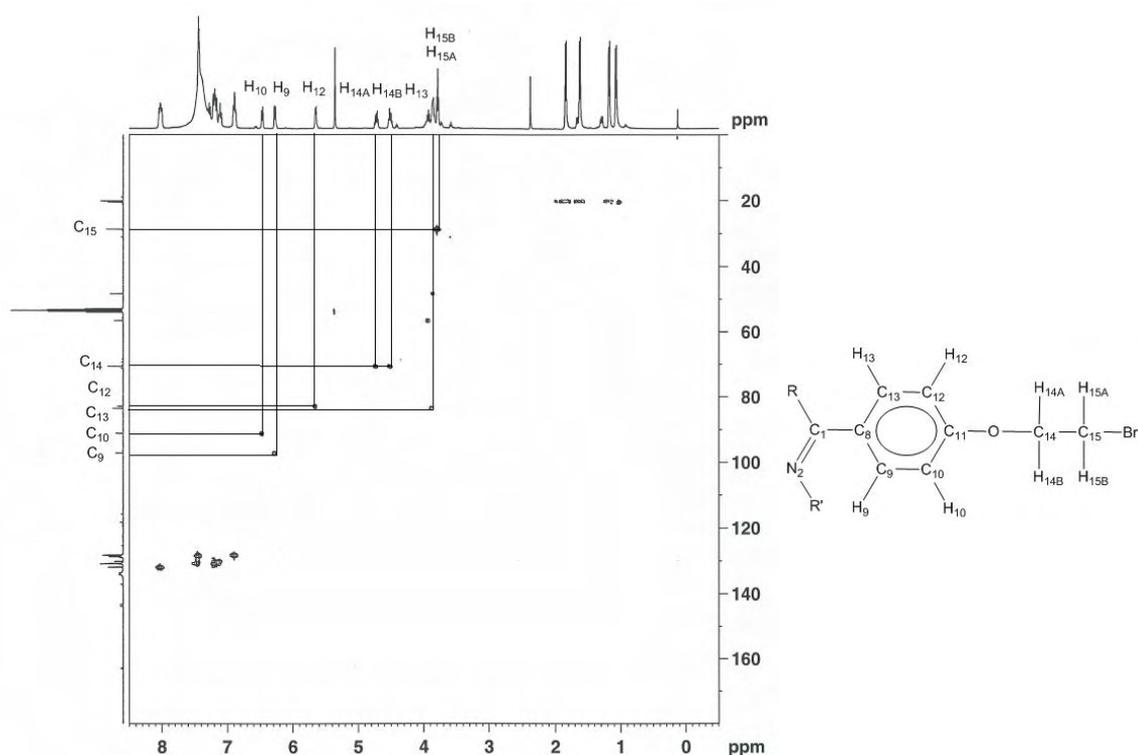


Figure 7 Spectre RMN HSQC ^1H - ^{13}C du complexe η^6 -2-bromoéthoxybenzène chélate **14** (300 MHz, 298 K, CD_2Cl_2)

Les protons du cycle η^6 -2-bromoéthoxybenzène des complexes **14-16** sont observés en RMN ^1H entre 3,86 et 6,50 ppm. Les protons du cycle η^5 -oxocyclohexadiényle dans les complexes **5**, **9.MeOH** et **12** sont observés en RMN ^1H entre 3,88 et 6,03 ppm. Après *O*-alkylation, ils sont observés dans les complexes **14-16** entre 3,86 et 6,50 ppm. De la même manière que pour l'*O*-méthylation, nous pouvons remarquer d'après ces valeurs un déplacement global des signaux protons du cycle vers les champs faibles après *O*-alkylation dans les cycles η^6 -2-bromoéthoxybenzène.

Les deux protons du groupement $-\text{OCH}_2-$ perdent leur équivalence chimique après le couplage avec l'oxygène de l'arène et résonnent sous forme de deux multiplets situés entre 3,43 et 4,73 ppm. Cette non-équivalence est liée à la proximité de ce groupement méthylène du centre métallique qui est chiral. Les deux protons du groupement $-\text{CH}_2\text{Br}$ conservent leur équivalence et résonnent entre 3,43 et 3,79 ppm (Tableau 11).

Le signal RMN du carbone CO dans les complexes η^5 -oxocyclohexadiényle **5**, **9.MeOH** et **12** compris entre 159,1 et 159,2 ppm est déplacé d'une valeur de l'ordre de 20 ppm vers les champs forts après l'*O*-alkylation. En effet, dans le spectre RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ des complexes **14-16**, six résonances ont été observées pour l' η^6 -arène. Le signal singulet déblindé situé entre 136,8 et 137,6 ppm correspond au carbone lié à l'atome d'oxygène $\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{Br}$. Ce déplacement RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ est très similaire à celui

obtenu pour le complexe **13** formé par *O*-méthylation du ligand η^5 -oxocyclohexadiényle dans le complexe **5**.

Les autres signaux RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ du cycle η^6 -2-bromoéthoxybenzène dans les complexes **14-16** sont situés entre 74,0 et 118,2 ppm. Ces signaux sont compris entre 70,9 et 112,0 dans les complexes **5**, **9.MeOH** et **12**. De la même manière que pour les atomes de carbone analogues dans le complexe **13**, nous pouvons remarquer d'après ces valeurs le déplacement global des signaux carbone du cycle (à l'exception du carbone CO) vers les champs faibles après *O*-alkylation.

Les déplacements chimiques des carbones $-\text{O}\underline{\text{C}}\text{H}_2-$ et $-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Br}$ du substituant alkoxy $-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{Br}$ en RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ sont observés respectivement entre 69,1 et 70,4 ppm et 27,8 et 28,7 ppm.

Tous les protons et carbones du ligand η^6 -2-bromoéthoxybenzène ont été identifiés et tous possèdent des résonances différentes ; cette spécificité indique que les complexes **14-16** sont chiraux.

Nous allons poursuivre la caractérisation des complexes de ruthénium(II) η^6 -2-bromoéthoxybenzène- η^1 -*P-N*-phosphinoamidine « en tabouret de piano » chélates **14** et **15** avec l'étude cristallographique de leurs structures.

ii. Etude cristallographique des complexes **14** et **15**

Le complexe **14** cristallise dans le système monoclinique, groupe spatial P 1 21/c 1 avec $a = 29,6728$ (7) Å, $b = 11,1296$ (5) Å, $c = 30,8075$ (6) Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 117,523$ (2) °, $\gamma = 90^\circ$, $V = 9022,6$ (5) Å³, ρ (calc.) = 1,560 g/cm³.

Le complexe **15** cristallise dans le système orthorhombique, groupe spatial P 21 21 21 avec $a = 11,3420$ (2) Å, $b = 16,1630$ (3) Å, $c = 21,9150$ (4) Å, $\alpha = 90$, $\beta = 90$, $\gamma = 90$, $V = 4017,47$ (13) Å³, ρ (calc.) = 1,626 g/cm³.

Les figures **8** et **9** représentent les structures moléculaires des composés **14** et **15** à l'état solide déterminées par diffraction des rayons X sur les mono-cristaux. Les paramètres géométriques de ces produits sont rassemblés en annexe (Annexe 2). Les principales longueurs de liaisons et les angles les plus caractéristiques sont présentés dans le tableau 12 et sont discutés ci-dessous.

Tableau 12 Distances interatomiques (Å) et angles de liaisons (°) les plus caractéristiques des complexes de ruthénium(II) η^6 -2-bromoéthoxybenzène- η^1 -*P-N*-phosphinoamidine chélates **14** et **15**.

Distances (Å)	14	15	Angle(°)	14	15
Ru1-C8	2,144(5)	2,127(4)	N1-C1-N2	123,0(5)	122,6(4)
Ru1-C9	2,178(7)	2,240(4)	C1-N1-P1	115,7(7)	115,5(3)
Ru1-C10	2,310(5)	2,282(4)	N1-P1-Ru1	105,98(17)	106,24(14)
Ru1-C11	2,384(6)	2,380(4)	P1-Ru-C11	96,92(5)	96,65(4)
Ru1-C12	2,297(6)	2,331(5)	P1-Ru-P2	97,66(5)	92,09(4)
Ru1-C13	2,247(5)	2,161(4)	C11-Ru-P2	86,85(5)	85,07(4)
C8-C9	1,421(7)	1,435(6)			
C8-C13	1,427(7)	1,411(7)			
C9-C10	1,411(7)	1,395(6)			
C10-C11	1,394(7)	1,421(6)			
C11-C12	1,434(8)	1,387(7)			
C12-C13	1,398(8)	1,431(7)			
C11-O1	1,342(6)	1,352(6)			
N1-P1	1,682(4)	1,65(4)			
N1-C1	1,303(7)	1,304(6)			
N2-C1	1,335(7)	1,340(6)			

L'analyse cristallographique sur monocristal montre que les complexes **14** et **15** possèdent une géométrie de coordination octaédrique déformée.

La nature cationique des complexes **14** et **15** est confirmée par la présence du contre-anion triflate OTf dans leurs structures moléculaires.

De la même manière que l'*O*-méthylation, la distance O-C11 est allongée après l'*O*-alkylation du cycle η^5 -oxocyclohexadiényle. Sa valeur évolue de 1,246(3) Å dans le complexe **5** à 1,342(6) et 1,352(6) Å dans les complexes η^6 -2-bromoéthoxybenzène **14** et **15**.

Les longueurs de liaison C11-C10 et C11-C12 sont comparables aux autres distances C-C du cycle dans les complexes **14** et **15**.

Dans le complexe η^5 -oxocyclohexadiényle **5**, l'atome de carbone C11 et l'atome d'oxygène O1 se positionnent à des distance **d1** et **d2** égale à 0,158 et 0,300 Å respectivement en dehors du plan défini par les atomes de carbones C8-C10, C12 et C13. Ces distances **d1** et **d2** évoluent vers 0,020 et 0,071 Å dans le complexe **14** et vers 0,014 et 0,046 Å dans le complexe **15**. L'angle α entre le plan défini par C8-C10, C12 et C13 et celui défini par C10-C12 et O évolue d'une valeur de 8,78° dans le complexe **5** à 2,30° et 2,07° respectivement dans les complexes **14** et **15**.

L'atome de carbone C11 se rapproche considérablement du métal. La distance C11-Ru évolue d'une valeur de 2,572(3) Å dans le complexe η^5 -oxocyclohexadiényle **5** à 2,384(6) et 2,380(4) Å respectivement dans les complexes η^6 -2-bromoéthoxybenzène **14** et **15**. Néanmoins, C11 reste légèrement plus éloigné du centre métallique par rapport aux autres carbones de l'arène. Les distances entre le ruthénium et ces atomes de carbones sont comprises entre 2,144(5) et 2,310(5) Å et 2,127(4) et 2,331(5) Å respectivement dans les complexes **14** et **15**.

L'ensemble de ces paramètres géométriques confirment la quasi planéité du cycle dans les complexes **14** et **15** et sont en faveur d'un mode de coordination η^6 de l'arène au ruthénium.

Les distances et angles de liaison du ligand *N*-phosphinoamidine dans les complexes η^6 -2-bromoéthoxybenzène **14** et **15** restent très similaires à ceux mesurés pour le complexe η^5 -oxocyclohexadiényle **5**.

De la même manière qu'avec le 2-bromoéthyltriflate $\text{Br}(\text{CH}_2)_2\text{OTf}$ **X4**, le complexe chélate η^5 -oxocyclohexadiényles **5** réagit avec le 3-bromopropyltriflate $\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{OTf}$ **X5** pour former avec un rendement isolé de 90% le complexe de ruthénium chélate η^6 -3-bromopropylbenzène $\{\text{RuCl}(\text{PPh}_3)[\eta^6:\kappa^1\text{-Br}(\text{CH}_2)_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{N}^i\text{Pr}_2)=\text{N-PPh}_2]\}$ (OTf) **17** (Schéma 12).

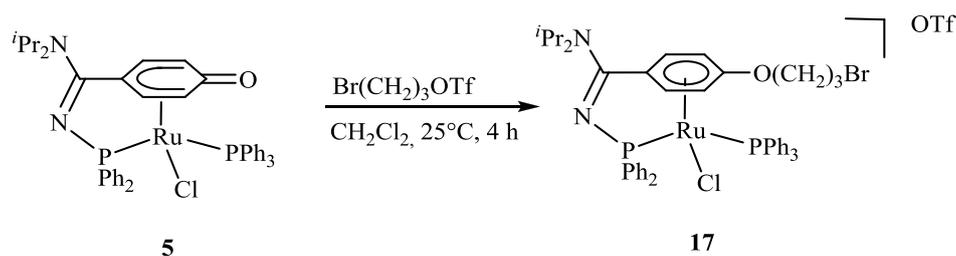


Schéma 12 Synthèse du complexe de ruthénium(II) η^6 -3-bromopropylbenzène « en tabouret de piano » chélate **17**

L'analyse par spectrométrie de masse révèle la présence du pic de l'ion moléculaire du complexe **17** $[\text{M}+2]^+$ à m/z 925 ainsi que le pic de l'ion issu de la coupure de la liaison alkoxy $[\text{M}-(\text{CH}_2)_3\text{Br}+1]^+$ à m/z 782 et celui issu de la décoordination du ligand chlorure et la coupure de la liaison alkoxy $[\text{M}-(\text{CH}_2)_3\text{Br-Cl}]^+$ à m/z 767.

Les déplacements chimiques en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ et ^1H caractéristiques du complexe de ruthénium(II) η^6 -3-bromopropylbenzène chélate **17** sont représentés dans le tableau 13. Les déplacements chimiques équivalents du complexe η^5 -oxocyclohexadiényle chélate **5** sont représentés à titre de comparaison.

Tableau 13 Déplacements chimiques en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ et ^1H (ppm) et constantes de couplages (Hz) caractéristiques du complexe η^6 -3-bromopropylbenzène chélate **17** et du complexe η^5 -oxocyclohexadiényle chélate **5**.

	PN / PPh ₃		C ₆ H ₄ O	CO	C=N
	$\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (mult ; J_{PP})	$\delta^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (mult ; J_{CP})	$\delta^1\text{H}$ (mult ; J_{HH})	$\delta^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (mult ; J_{CP})	$\delta^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (mult ; J_{CP})
17	70,3 / 29,4 (d ; 50,2)	119,1 (s) 96,7 (s) 90,5 (s) 83,6 (s) 82,9 (s)	6,48 (d ; 6,4) 6,35 (s) 6,27 (s) 5,50 (s)	137,9 (s)	162,7 (s)
5	73,2 / 38,2 (d ; 43,7)	112,0 (dd ; 5,1 ; $\underline{\text{C}}_{\text{p-CO}}$) 101,1 (d ; 6,7 ; $\underline{\text{C}}_{\text{m-CO}}$) 88,2 (s ; $\underline{\text{C}}_{\text{m-CO}}$) 85,3 (d ; 6,2 ; $\underline{\text{C}}_{\text{o-CO}}$) 79,1 (d ; 5,1 ; $\underline{\text{C}}_{\text{o-CO}}$)	6,03 (d ; 6,9 ; $\underline{\text{C}}_{\text{H}_{\text{m-CO}}}$) 5,10 (d ; 6,6 ; $\underline{\text{C}}_{\text{H}_{\text{o-CO}}}$) 4,29 (d ; 5,7 ; $\underline{\text{C}}_{\text{H}_{\text{m-CO}}}$) 3,88 (d ; 4,8 ; $\underline{\text{C}}_{\text{H}_{\text{o-CO}}}$)	159,1 (s)	165,1 (d ; 14,0)

Le spectre RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ du complexe **17** révèle un doublet bien résolu situé à 70,3 ppm relatif au ligand *N*-phosphinoamidine et un singulet large à 29,4 ppm correspondant au déplacement du ligand PPh₃. La valeur de la constante de couplage $^2J_{\text{PP}}$ égale à 50,2 Hz pour les deux atomes de phosphore est calculée en se basant sur le doublet lié au déplacement chimique du ligand *N*-phosphinoamidine. Après l'*O*-alkylation du cycle η^5 -oxocyclohexadiényle, le signal RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ du ligand *N*-phosphinoamidine demeure quasi identique et celui du ligand PPh₃ évolue de 9 ppm vers les basses fréquences. Le couplage $^2J_{\text{PP}}$ évolue d'une valeur de 43,7 Hz dans le complexe **5** à une valeur de 50,2 Hz dans le complexe **17** après le passage du cycle du mode de coordination η^5 dans le complexe **5** au mode de coordination η^6 dans le complexe **13**.

Les protons du cycle η^6 -3-bromopropylbenzène sont observés en RMN ^1H entre 6,48 et 5,50 ppm. Ces signaux sont compris entre 3,88 et 6,03 ppm dans le complexe **5**. De la même manière que pour les complexes **13-16**, nous remarquons un déplacement global de ces signaux vers les champs faibles après *O*-alkylation.

Les deux protons du groupement $-\text{OCH}_2-$ perdent leurs équivalence chimique après couplage avec l'oxygène de l'arène et résonnent sous forme de deux multiplets situés à 4,50 et 4,25 ppm. Cette non-

équivalence est liée à la proximité de ce groupement méthylène du centre métallique qui est chiral. Les deux protons dans chacun des deux autres groupements méthylène $-\text{CH}_2\text{Br}$ et $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ sont équivalents et résonnent respectivement à 3,70 et 2,41 ppm sous forme de deux multiplets.

Dans le spectre RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, six résonances ont été observées pour l' η^6 -arène du complexe **17**. Le signal singulet déblindé situé à 137,9 ppm correspond au carbone lié à l'atome d'oxygène. Ce déplacement chimique est très similaire avec ceux observés pour les carbones CO dans les complexes **13-16** dont les valeurs sont comprises entre 136,8 et 138,5 ppm.

Le déplacement chimique des autres atomes de carbone du cycle dans le complexe **17** sont situés entre 82,9 et 119,1 ppm. Ces signaux sont compris entre 79,1 et 112,0 dans le complexe **5**. De la même manière que pour les complexes **13-16**, nous remarquons un déplacement global de ces signaux vers les champs faibles après *O*-alkylation.

Tous les protons et carbones du ligand η^6 -3-bromopropylbenzène ont été identifiés et tous possèdent des résonances différentes ; cette spécificité indique que le complexe **17** est chiral.

Nous allons poursuivre par la description des essais réalisés dans le but de former un complexe double chélate.

III.1.c. Essais de synthèse du complexe de ruthénium(II) η^6 -arène- κ^1 -*P-N*-phosphinoamidine double chélate de type **F5**

Nous avons effectué des essais dans le but de synthétiser un complexe de ruthénium(II) η^6 -arène- κ^1 -*P-N*-phosphinoamidine double chélate de type **F5** (Figure 10) à partir de certains complexes chélates synthétisés. Cette synthèse permet d'accéder à une nouvelle famille de complexes ayant une stabilité thermique et chimique potentiellement plus élevée que leurs complexes analogues mono chélatés.

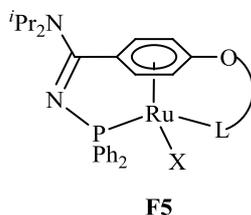


Figure 10 Représentation schématique du complexe de ruthénium(II) η^6 -arène- κ^1 -*P-N*-phosphinoamidine double chélate de type **F5**

Nous avons vu dans la partie III.1.c de ce chapitre que dans les complexes de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle « en tabouret de piano » chélates **5**, **9.MeOH** et **12**, l'oxygène du cycle η^5 -oxocyclohexadiényle est réactif vis-à-vis des alkyltriflates (MeOTf et $\text{Br}(\text{CH}_2)_n\text{OTf}$, $n = 2,3$).

L'addition du réactif alkyltriflate sur ces complexes conduit à l'alkylation de l'oxygène et le passage du cycle d'un mode de coordination η^5 au mode de coordination η^6 . Nous allons exploiter cette réactivité dans le but d'obtenir des complexes doubles chélates de type **F5** (Figure 10).

Nous avons effectué des essais à partir de deux complexes différents. Le complexe de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle- κ^1 -*P-N*-phosphinoamidine chélate **11** et le complexe de ruthénium(II) η^6 -2-bromoéthoxybenzène- κ^1 -*P-N*-phosphinoamidine chélate **15** (Figure 11).

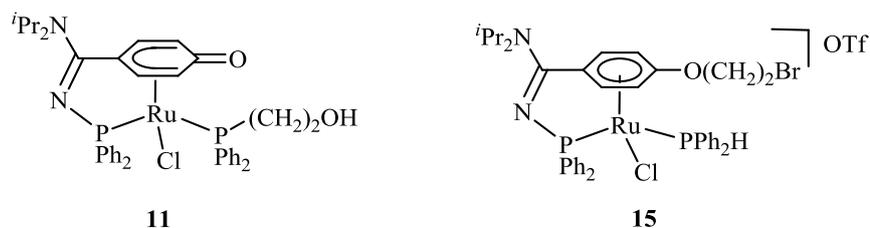


Figure 11 Représentation des complexes **11** et **15**

i. Essais de formation du complexe double chélate de type F5 à partir du complexe de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle- κ^1 -*P-N*-phosphinoamidine chélate **11**

En vue de préparer le complexe double chélate de type **F5** (figure 10) à partir du complexe de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle **11**, la première étape consiste à transformer la fonction alcool du ligand 2-hydroxyéthylidiphénylphosphine en fonction triflate. Cette fonction triflate agira en conséquence sur l'oxygène du cycle η^5 -oxocyclohexadiényle conduisant au couplage entre le cycle et le ligand phosphine et la formation du deuxième pont chélate entre le cycle et le métal. (cf chapitre I bibliographique partie II.3 Chélation par couplage entre l' η^6 -arène et un autre ligand du complexe).

L'ajout d'un équivalent de pyridine à une solution d'anhydride triflique dans le dichlorométhane à -20°C suivi de l'ajout d'un équivalent du complexe **11** en solution dans le dichlorométhane conduit après 30 minutes à -20°C à la formation du complexe **18** (Schéma 13).

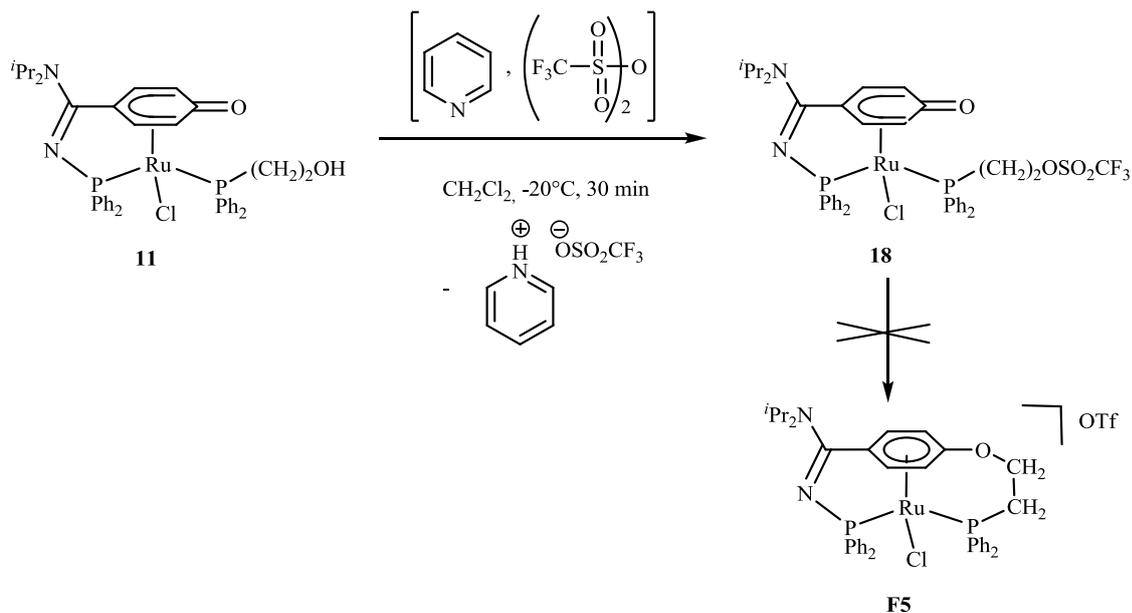


Schéma 13 Synthèse du complexe de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle- κ^1 -*P-N*-phosphinoamidine chélate **18** et représentation du complexe **F5** attendu.

L'analyse par spectrométrie de masse révèle la présence du pic de l'ion moléculaire du complexe **18** $[\text{M}]^+$ à m/z 902 ainsi que le pic de l'ion issu de la décoordination du ligand chlorure $[\text{M}-\text{Cl}+1]^+$ à m/z 867.

Le spectre RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ du complexe **18** révèle deux doublets larges situés à 114,4 et 43,5 ppm correspondants respectivement aux déplacements chimiques des phosphores du ligand *N*-phosphinoamidine et du ligand $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{OSO}_2\text{CF}_3$. Ces deux signaux phosphores présentent une constante de couplage $^2J_{\text{PP}}$ égale à 34,7 Hz. Le signal RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ du ligand *N*-phosphinoamidine a été déplacé d'une manière significative vers les hautes fréquences, de l'ordre de 40 ppm, par rapport au complexe **11**. La constante de couplage $^2J_{\text{PP}}$ évolue légèrement de 38,5 Hz dans le complexe **11** à 34,7 Hz dans le complexe **18**.

Les spectres RMN ^1H et $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ du complexe **18** enregistrés à température ambiante révèlent des signaux très larges. L'abaissement de la température ne permet pas d'identifier la totalité des déplacements chimiques dans le complexe **18**. Dans le fragment PCH_2 du complexe **18**, les deux protons sont non équivalents et résonnent en RMN ^1H sous forme de deux multiplets situés à 0,0 et 2,05 ppm. L'atome de carbone de ce même fragment résonne sous forme d'un singulet à 24,8 ppm. Dans l'entité $\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{CF}_3$, les deux protons sont également non équivalents et résonnent en RMN ^1H sous forme de deux multiplets à 3,10 et 3,90 ppm. Le carbone OCH_2 résonne sous forme d'un singulet à 64,2 ppm. Dans le cycle η^5 -oxocyclohexadiényle du complexe **18**, seuls deux atomes de carbones situés en positions ortho et méta par rapport à l'atome de carbone CO ont été identifiés. Les déplacements chimiques de ces carbones tertiaires sont déplacés vers les hautes fréquences par rapport

à ceux observés pour ce même type de carbone dans les complexes η^5 -oxocyclohexadiényle **5**, **8-12** et dans les complexes η^5 -oxocyclohexadiényle décrits dans la littérature.^{[1],[8],[13]} L'atome de carbone situé en position ortho résonne en RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ à 121,7 ppm et le carbone situé en position méta résonne en RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ à 128,3 ppm. Les protons liés aux ces deux carbones sont respectivement observés en RMN ^1H à 6,60 et 5,25 ppm. Nous n'observons pas de corrélation entre l'entité OCH_2 du ligand phosphine et le cycle η^5 -oxocyclohexadiényle.

L'évolution de ce complexe **18** ne donne pas lieu au complexe double chélate de type **F5** (Schéma 13) attendu par réaction de l'entité triflate du ligand phosphine et l'oxygène du cycle η^5 -oxocyclohexadiényle. Le complexe **18** n'est pas stable en solution dans le dichlorométhane à température ambiante. L'évolution de ce complexe **18** durant 18 h de réaction à température ambiante conduit à sa décomposition. Le spectre $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ révèle après cette évolution une multitude de pics non identifiés entre 3,1 et 141,8 ppm. De la même manière le chauffage d'une solution du complexe **18** dans le THF à 60°C conduit après 1 h à la formation d'une multitude de signaux en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$.

Nous allons poursuivre maintenant avec la description des essais de synthèse du complexe double chélate de type **F5** (Figure 10) à partir du complexe de ruthénium(II) η^6 -2-bromoéthoxybenzène- κ^1 -*P-N*-phosphinoamidine chélate **15**.

ii. Essais de formation du complexe double chélate de type **F5** à partir du complexe ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle- κ^1 -*P-N*-phosphinoamidine chélate **15**

Pour synthétiser le complexe double chélate de type **F5** (Figure 10) à partir du complexe de ruthénium(II) η^6 -2-bromoéthoxybenzène- κ^1 -*P-N*-phosphinoamidine chélate **15**, la première étape consiste à déprotoner le ligand coordonné Ph_2PH . L'entité nucléophile formée agira par substitution nucléophile sur le substituant halogénoalcane de l'arène pour conduire à la formation du deuxième pont chélatant entre le cycle et le centre métallique (cf chapitre I bibliographique partie II.3 Chélation par couplage entre l' η^6 -arène et un autre ligand du complexe).

Les essais réalisés sur le complexe **15** démontrent que l'ajout d'une base forte (BuLi, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane DABCO) sur le complexe **15** permet la déprotonation du ligand Ph_2PH mais ne conduisent pas à la formation du complexe double chélate de type **F5**. En effet, les analyses RMN révèlent qu'après la déprotonation du ligand Ph_2PH , l'atome de phosphore du ligand Ph_2PH s'oxyde et le complexe hydruro **19** se forme (Schéma 14).

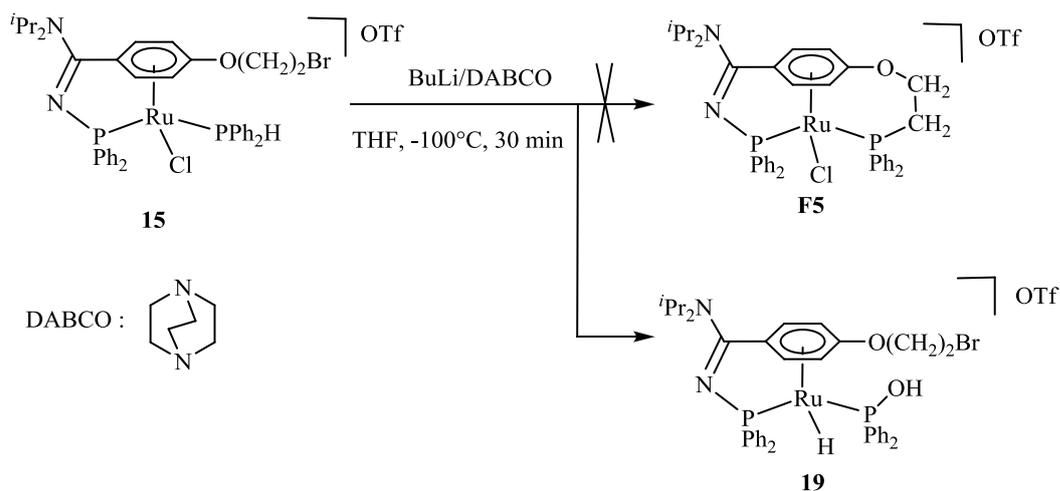


Schéma 14 Synthèse du complexe de ruthénium(II) hydruro η^6 -2-bromoéthoxybenzène- κ^1 -*P-N*-phosphinoamidine **19**

L'analyse par spectrométrie de masse révèle la présence du pic d'ion moléculaire du complexe **19** $[\text{M}+2]^+$ à m/z 817.

Le spectre infrarouge du complexe **19** révèle une bande de vibration large et intense à 1551 cm^{-1} relative aux vibrations d'élongation des doubles liaisons C=C du cycle. Nous observons également deux bandes d'absorption à 1031 et 1096 cm^{-1} correspondants aux vibrations d'élongation de la liaison C-O du substituant $-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{Br}$ de l'arène. La bande de vibration à 1574 cm^{-1} est caractéristique de la vibration d'élongation de la liaison C=N de la fonction amidine.^[3]

Les déplacements chimiques en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ et ^1H caractéristiques du complexe de ruthénium hydruro η^6 -2-bromoéthoxybenzène chélate **19** sont représentés dans le tableau 14. Les déplacements chimiques équivalents du complexe η^6 -2-bromoéthoxybenzène chélate **15** sont représentés à titre de comparaison.

Tableau 14 Déplacements chimiques en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ et ^1H (ppm) et constantes de couplages (Hz) caractéristiques du complexe hydruro η^6 -2-bromoéthoxybenzène chélate **19** et du complexe η^6 -2-bromoéthoxybenzène chélate **15**.

	PN / PC		$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$	CO	C=N
	$\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	$\delta^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	$\delta^1\text{H}$	$\delta^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	$\delta^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$
	(mult ; J_{PP})	(mult ; J_{CP})	(mult ; J_{HH})	(mult ; J_{CP})	(mult ; J_{CP})
19	97,3 / 87,6 (d ; 42,5)	126,9 (s ; $\underline{\text{C}}_{\text{p-co}}$) 87,4 (s ; $\underline{\text{C}}_{\text{m-co}}$) 85,9 (s ; $\underline{\text{C}}_{\text{o-co}}$) 78,0 (d ; 8,8 ; $\underline{\text{C}}_{\text{m-co}}$) 76,9 (s ; $\underline{\text{C}}_{\text{o-co}}$)	5,81 (d ; 5,5 ; $\underline{\text{C}}_{\text{Hm-co}}$) 6,13 (d ; 5,5 ; $\underline{\text{C}}_{\text{Ho-co}}$) 6,44 (s large ; $\underline{\text{C}}_{\text{Ho-co}}$) 6,95 (d ; 5,5 ; $\underline{\text{C}}_{\text{Hm-co}}$)	128,7 (s)	162,3 (d ; 16,3)
15	72,4 / 33,1 (d ; 56,4)	114,4 (d ; 7,9) 99,8 (d ; 7,7) 93,6 (d ; 10,0) 83,9 (d ; 7,5) 75,1 (s)	6,44 (d ; 6,0) 6,32 (s ; 2H) 5,42 (d ; 5,7)	137,6 (d ; 5,1)	163,1 (d ; 13,1)

Le spectre RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ du complexe hydruro **19** révèle deux doublets situés à 97,3 et 87,6 ppm correspondants respectivement aux déplacements chimiques des phosphores du ligand *N*-phosphinoamidine et du ligand $\text{Ph}_2\text{P}(\text{OH})$. Ces deux signaux phosphores présentent une constante de couplage $^2J_{\text{PP}}$ égale à 42,5 Hz. Le signal RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ du ligand *N*-phosphinoamidine a été déplacé d'une manière significative vers les hautes fréquences, de l'ordre de 25 ppm, par rapport au complexe **15** ($\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ 72,4 ppm). La constante de couplage $^2J_{\text{PP}}$ évolue d'une manière significative de 56,4 Hz dans le complexe **15** à 42,5 Hz dans le complexe **19**.

Les protons du cycle η^6 -arène dans le complexe **19** sont observés en RMN ^1H entre 5,81 et 6,95 ppm. Ces protons sont observés entre 5,42 et 6,44 dans le complexe **15**. Nous remarquons qu'il y a eu après réaction un déplacement global des signaux RMN ^1H des protons du cycle vers les champs faibles. Le signal de l'hydrure est observé à -8,80 ppm sous forme d'un doublet dédoublé. La constante de couplage $^2J_{(\text{PN})\text{H}}$ entre l'hydrure et le phosphore du ligand *N*-phosphinoamidine est égale à 40,0 Hz. La valeur de $^2J_{(\text{PO})\text{H}}$ entre l'hydrure et le phosphore du ligand PPh_2OH est égale à 30,0 Hz.

Dans le spectre RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, six résonances sont observées pour le cycle η^6 -2-bromoéthoxybenzène. Le signal situé à 128,7 ppm correspond au carbone quaternaire CO. La valeur du déplacement

chimique de ce carbone est la plus basse parmi celles relevées pour l'ensemble des complexes η^6 -arène synthétisés **13-17** et dont les valeurs sont comprises entre 136,8 et 138,5 ppm.

Les signaux des autres atomes de carbone de l'arène sont situés entre 76,9 et 126,9 ppm. Il est intéressant de relever que le déplacement chimique de l'atome de carbone quaternaire situé en position para par rapport à l'atome CO est bien supérieur à ceux observés pour les atomes de carbones analogues dans l'ensemble des complexes η^6 synthétisés et dont la valeur maximale est égale à 119,1 ppm.

Tous les protons et carbones du ligand η^6 -2-bromoéthoxybenzène ont été identifiés et tous possèdent des résonances différentes ; cette spécificité indique que le complexe **19** est chiral.

La formation du complexe **19** est très inattendue et n'a pas pu être encore rationalisée. Des études ultérieures devraient être menées dans cet objectif.

Nous allons poursuivre par l'étude de la réactivité des complexes **5** et **8** vis-à-vis de l'acide chlorhydrique.

III.2. Etude de la réactivité des complexes 5 et 8 vis-à-vis du HCl : Synthèse du complexe de ruthénium(II) η^6 -phénol- κ^1 -*P-N*-phosphinoamidine chélate



En 2003, Fogg et collaborateurs ont reporté la réaction des complexes de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle « en tabouret de piano » **XXXVII** et **LI** avec l'acide chlorhydrique HCl (cf chapitre I bibliographique partie III.3). Pour le complexe **XXXVII**, l'ajout de HCl a conduit à la formation du complexe de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle « en tabouret de piano » **LIII** par substitution du ligand hydruro par le chlorure et départ d'une molécule de H₂. Dans le complexe **LI**, l'ajout de HCl a conduit à la protonation de l'oxygène du cycle et la formation du complexe cationique de ruthénium(II) η^6 -phénol **LIV**.

III.2.a. Synthèse et caractérisation du complexe 20

Le complexe **5** réagit quantitativement après addition d'un équivalent d'acide chlorhydrique en solution 1M dans l'éther HCl.Et₂O suivie de la réaction d'échange du contre-anion chlorure par l'hexafluorophosphate PF₆ par ajout du sel d'hexafluorophosphate de sodium NaPF₆ pour donner le complexe η^6 -phénol chélate **20** avec un rendement isolé de 90% (Schéma 15).

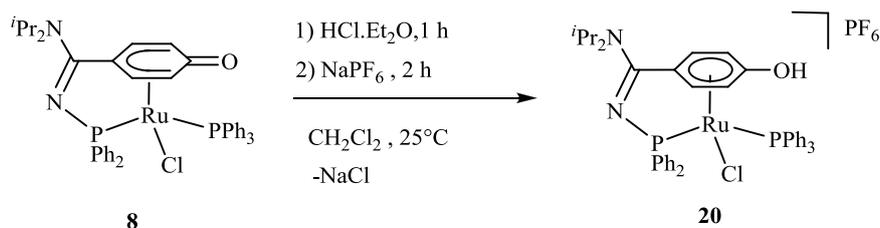


Schéma 15 Formation du complexe de ruthénium(II) η^6 -phénol- κ^1 -*P-N*-phosphinoamidine chélate **20**

L'analyse par spectrométrie de masse révèle la présence du pic d'ion moléculaire du complexe **20** $[M]^+$ à m/z 803 ainsi que l'ion issu de la décooordination du ligand chlorure $[M-Cl]^+$ à m/z 767.

Le spectre infrarouge de complexe **20** révèle l'apparition d'une bande de vibration intense située à 832 cm^{-1} correspondants aux vibrations d'élongation des liaisons P-F dans le contre-anion PF_6^- . La bande de vibration intense située vers 1550 cm^{-1} dans chacun des spectres correspond aux vibrations d'élongation des doubles liaisons C=C du cycle aromatique. La bande de vibration située vers 1575 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation de la liaison C=N de la fonction *N*-phosphinoamidine.^[3]

Les déplacements chimiques en RMN $^{31}P\{^1H\}$, $^{13}C\{^1H\}$ et 1H caractéristiques du complexe de ruthénium(II) η^6 -phénol chélate **20** sont représentés dans le tableau 15. Les déplacements chimiques équivalents du complexe η^5 -oxocyclohexadiényle chélate **5** sont représentés à titre de comparaison.

Tableau 15 Déplacements chimiques en RMN $^{31}P\{^1H\}$, $^{13}C\{^1H\}$ et 1H (ppm) et constantes de couplages (Hz) caractéristiques du complexe η^6 -phénol chélate **20** et du complexe η^5 -oxocyclohexadiényle chélate **5**.

	PN / PPh ₃		C ₆ H ₄ O	CO	C=N
	$\delta^{31}P\{^1H\}$	$\delta^{13}C\{^1H\}$	δ^1H	$\delta^{13}C\{^1H\}$	$\delta^{13}C\{^1H\}$
	(mult ; J_{PP})	(mult ; J_{CP})	(mult ; J_{HH})	(mult ; J_{CP})	(mult ; J_{CP})
20	70,2 / 29,8 (d ; 52,1)	116,7 (d ; 7,2) 96,5 (d ; 8,1) 94,2 (d ; 7,8) 84,7 (s) 80,8 (d ; 7,7)	6,60 (m) 6,17 (d ; 7,2) 5,46 (m) 3,45 (s)	140,1 (d ; 13,0)	163,2 (d ; 13,6)
5	73,2 / 38,2 (d ; 43,7)	112,0 (dd ; 5,1 ; \underline{C}_{p-co}) 101,1 (d ; 6,7 ; \underline{C}_{m-co}) 88,2 (s ; \underline{C}_{m-co}) 85,3 (d ; 6,2 ; \underline{C}_{o-co}) 79,1 (d ; 5,1 ; \underline{C}_{o-co})	6,03 (d ; 6,9 ; \underline{CH}_{m-co}) 5,10 (d ; 6,6 ; \underline{CH}_{o-co}) 4,29 (d ; 5,7 ; \underline{CH}_{m-co}) 3,88 (d ; 4,8 ; \underline{CH}_{o-co})	159,1 (s)	165,1 (d ; 14,0)

Le spectre RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ du complexe **20** révèle deux doublets situés à 70,2 et 29,8 ppm correspondants respectivement aux déplacements chimiques du ligand *N*-phosphinoamidine et du ligand PPh_3 . Ces deux signaux phosphores présentent une constante de couplage $^2J_{\text{PP}}$ égale à 52,1 Hz. Nous observons également le signal du contre-anion PF_6 . Après protonation de l'oxygène du cycle η^5 -oxocyclohexadiényle, le signal RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ du ligand *N*-phosphinoamidine demeure quasi identique et celui du ligand PPh_3 évolue légèrement de 8 ppm vers les basses fréquences. Le couplage $^2J_{\text{PP}}$ évolue d'une valeur de 43,7 Hz dans le complexe **5** à une valeur de 52,1 Hz dans le complexe **20** après le passage du cycle du mode de coordination η^5 dans le complexe **5** au mode de coordination η^6 dans le complexe **20**. Dans le complexe **LI**, le déplacement chimique des ligands triphénylphosphine en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ est observé à 52,5 ppm. Après protonation, le signal RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de ces ligands évolue légèrement de l'ordre de 7 ppm dans le complexe η^6 -phénol **LIV**.

Les protons du cycle η^5 -oxocyclohexadiényle dans le complexe **5** sont observés en RMN ^1H entre 3,88 et 6,03 ppm. Ils sont observés entre 3,45 et 6,60 ppm après la réaction de protonation dans le cycle η^6 -phénol du complexe **20**. Malgré toutes les expériences menées en RMN ^1H que ce soit à température ambiante ou bien à basse température, le déplacement chimique du proton OH du cycle η^6 -phénol n'a pas pu être observé. Dans le complexe **LI**, les signaux des protons du cycle η^5 -4- $^t\text{BuC}_6\text{H}_4\text{O}$ sont compris entre 3,85 et 5,12 ppm. Ils sont observés entre 3,94 et 5,63 ppm après protonation dans le cycle η^6 -phénol du complexe **LIV**. Le proton OH de la fonction phénol est observé à 8,87 ppm sous forme d'un signal singulet large. Nous remarquons d'après ces valeurs que l'intervalle des déplacements chimiques des protons du cycle s'est étendu après protonation de l'oxygène vers les hautes et basses fréquences. Dans le cas des complexes **LI** et **LIV**, les signaux RMN des protons sont globalement déplacés vers les hautes fréquences.

Le signal RMN du carbone CO dans le complexe η^5 -oxocyclohexadiényle ($\delta^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ 159,1 ppm) a été déplacé d'une valeur de l'ordre de 19 ppm vers les champs forts après protonation de l'oxygène du cycle. Dans le spectre RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ du complexe **20**, six résonances ont été observées pour l' η^6 -phénol. Le signal singulet déblindé situé à 140,1 ppm correspond au carbone lié à l'atome d'oxygène COH. Les autres signaux RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ du cycle η^6 -phénol dans le complexe **20** sont situés entre 80,8 et 116,7 ppm. Ces signaux sont compris entre 79,1 et 112,0 dans le complexe **5**. De la même manière que pour les complexes **13-17**, nous remarquons un déplacement global des signaux carbone du cycle (à l'exception du carbone CO) vers les champs faibles après protonation de l'oxygène.

Tous les protons et carbones du ligand η^6 -phénol ont été identifiés et tous possèdent des résonances différentes ; cette spécificité indique que le complexe **20** est chiral.

Nous allons poursuivre la caractérisation du complexe de ruthénium(II) η^6 -phénol- κ^1 -*P*-*N*-phosphinoamidine chélate **20** avec l'étude cristallographique de sa structure.

III.2.b. Etude cristallographique du complexe 20

Le complexe **20** cristallise dans le système triclinique, groupe spatial P -1 avec $a = 13,3441 (8) \text{ \AA}$, $b = 13,7573 (7) \text{ \AA}$, $c = 14,6670 (10) \text{ \AA}$, $\alpha = 113,122 (4)^\circ$, $\beta = 105,398 (5)^\circ$, $\gamma = 91,204^\circ$, $V = 2363,4 (2) \text{ \AA}^3$, $\rho (\text{calc.}) = 1,332 \text{ g/cm}^3$.

La figure 12 représente la structure moléculaire du composé **20** à l'état solide déterminée par diffraction des rayons X sur les mono-cristaux. Les paramètres géométriques de ce complexe sont rassemblés en annexe (Annexe 2). Les principales longueurs de liaisons et les angles les plus caractéristiques sont présentés dans le tableau 16 et discutés ci-dessous.

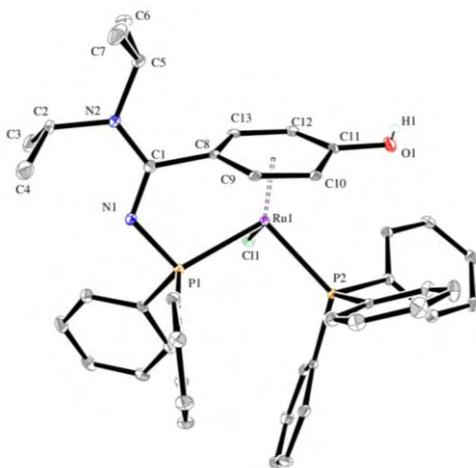


Figure 12 Structure moléculaire du complexe de ruthénium(II) η^6 -phénol- κ^1 -P-N-phosphinoamidine chélate **20** (les atomes d'hydrogène et le contre-anion PF_6 ont été omis pour plus de clarté).

Tableau 16 Distances interatomiques (\AA) et angles de liaisons ($^\circ$) les plus caractéristiques du complexe de ruthénium(II) η^6 -phénol- κ^1 -P-N-phosphinoamidine chélate **20**

Distances (\AA)					
Ru1-C8	2,180(18)	C8-C9	1,430(3)	C11-O1	1,344(2)
Ru1-C9	2,2051(19)	C9-C10	1,407(3)	N1-P1	1,677(16)
Ru1-C10	2,2341(19)	C10-C11	1,427(3)	N1-C1	1,300(3)
Ru1-C11	2,3777(19)	C11-C12	1,399(3)	N2-C1	1,340(3)
Ru1-C12	2,3066(19)	C12-C13	1,428(3)		
Ru1-C13	2,2099(19)	C13-C8	1,407(3)		
Angles ($^\circ$)					
N1-C1-N2	123,11(17)	P1-Ru-C11	89,736(18)	C11-O1-H1	109,0(17)
C1-N1-P1	118,07(13)	P1-Ru-P2	86,518(17)		
N1-P1-Ru1	106,19(6)	C11-Ru-P2	103,508(18)		

L'analyse cristallographique sur monocristal montre que le complexe **20** possède une géométrie de coordination octaédrique déformée.

La nature cationique du complexe **20** est confirmée par la présence du contre-anion hexafluorophosphate PF₆ dans sa structure moléculaire.

La distance O-C11 est allongée après la protonation du cycle η^5 -oxocyclohexadiényle du complexe **5**, elle évolue d'une valeur de 1,246(3) Å dans le complexe **5** à une valeur de 1,344(2) Å dans le complexe **20**. Cette distance est similaire à celle observée pour le complexe η^6 -phénol **LIV** dont la valeur est égale à 1,338(3) Å.

L'ensemble des liaisons C-C du cycle se situe entre 1,399(3) et 1,430(4) Å. Ceci est en accord avec une structure de type η^6 -arène.

Dans le complexe η^5 -oxocyclohexadiényle **5**, l'atome de carbone C11 et l'atome d'oxygène O1 se positionnent à des distances **d1** et **d2** égales à 0,158 et 0,300 Å respectivement en dehors du plan défini par les atomes de carbones C8-C10, C12 et C13. Ces distances **d1** et **d2** évoluent vers 0,097 et 0,214 Å dans le complexe η^6 -phénol **20**. Dans le complexe η^6 -phénol **LIV**, les distances **d1** et **d2** sont respectivement égales à 0,149 et 0,399 Å.

L'angle α entre le plan défini par C8-C10, C12 et C13 et celui défini par C10-C12 et O évolue légèrement d'une valeur de 8,78° dans le complexe η^5 -oxocyclohexadiényle **5** vers une valeur de 6,06° dans le complexe η^6 -phénol **13**. Dans le complexe η^6 -phénol **LIV**, la valeur de l'angle α est égale à 11,00°. Notons que cette valeur est supérieure à 8,78° relevée pour le complexe η^5 -oxocyclohexadiényle **5**. Cela traduit vraisemblablement un caractère très fort de type H⁺ pour l'atome d'hydrogène de la fonction phénol OH.

L'atome de carbone C11 se rapproche considérablement du métal. La distance C11-Ru évolue d'une valeur de 2,572(3) Å dans le complexe η^5 -oxocyclohexadiényle **5** à une valeur de 2,3777(19) Å dans le complexe η^6 -phénol **20**. Néanmoins, C11 reste légèrement plus éloigné du centre métallique par rapport aux autres carbones de l'arène. Les distances entre le ruthénium et ces atomes de carbone sont comprises entre 2,137(3) et 2,333(3) Å. La distance Ru-C11 dans le complexe **LIV** est égale à 2,438(3) Å. Les distances entre le ruthénium et le reste des atomes de carbones du cycle dans le complexe **LIV** sont comprises entre 2,247(3) et 2,329(3) Å. L'écart de distance entre le carbone CO et le reste des carbones du cycle est plus important dans le cas du complexe **LIV** par rapport au complexe **20**.

Le cycle n'est pas parfaitement plan comme cela a été observé pour le complexe **LIV**.

Les distances et angles de liaison du ligand *N*-phosphinoamidine dans les complexes η^6 -phénol **20** restent très similaires à ceux mesurés pour le complexe η^5 -oxocyclohexadiényle **5**.

Le complexe de ruthénium(II) η^6 -phénol- κ^1 -*P-N*-phosphinoamidine chélate **20** peut être obtenu d'une autre manière à partir du complexe dimère de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle- κ^1 -*P-N*-phosphinoamidine chélate **8**. L'ajout d'un équivalent d'acide chlorhydrique en solution 1M dans

l'éther HCl.Et₂O à 0°C au complexe **8** en solution dans le dichlorométhane suivi de l'ajout à 25°C du ligand triphénylphosphine PPh₃ et du sel d'hexafluorophosphate de sodium conduit à la formation quantitative du complexe de ruthénium(II) η⁶-phénol chélate **20**. Les analyses démontrent que l'on retrouve bien le même complexe de ruthénium(II) η⁶-phénol chélate **20** synthétisé précédemment à partir du complexe **5** (Schéma 16) Le signal du ligand *N*-phosphinoamidine en RMN ³¹P{¹H} demeure identique après ajout de HCl sur le complexe **8**. Il est tout à fait possible de postuler que l'ajout de HCl conduit à la protonation des cycles η⁵-oxocyclohexadiényle du complexe dimère **8** et la formation d'une espèce dimère η⁶-phénol cationique **D1** (Schéma 16).

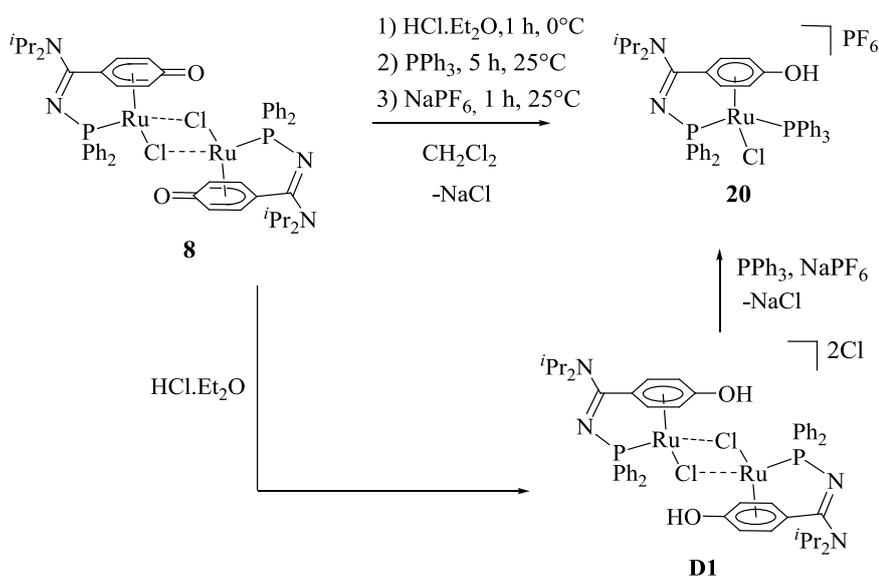


Schéma 16 Réactivité du complexe dimère η⁵-oxocyclohexadiényle chélate **8** vis-à-vis l'ajout de l'acide chlorhydrique

Nous allons poursuivre par l'étude de la réactivité des complexes **5** et **8** vis-à-vis du sel d'hexafluorophosphate de thallium TlPF₆.

III.3. Etude de la réactivité des complexes **5** et **8** vis-à-vis du TlPF₆. Synthèse du complexe dimère de ruthénium(II) η^6 -C₆H₄OTl chélate {RuCl(PPh₃)[η^6 : κ^1 -TiOC₆H₄C(NⁱPr₂)=N-PPh₂]}₂ (PF₆)₂ **21**

III.3.a. Synthèse et caractérisation du complexe dimère de ruthénium(II) η^6 -C₆H₄OTl chélate **21**

L'ajout d'un équivalent du sel d'hexafluorophosphate de thallium TlPF₆ sur le complexe **5** en solution dans le dichlorométhane conduit après 1 h de réaction à température ambiante et après traitement à la formation du complexe dimère de ruthénium(II) η^6 -C₆H₄OTl chélate **21** avec 95 % de rendement (Schéma 17).

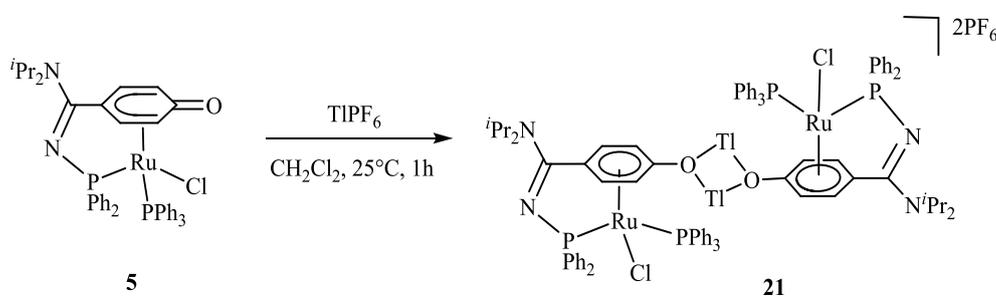


Schéma 17 Synthèse du complexe dimère de ruthénium(II) η^6 -C₆H₄OTl- κ^1 -P-N-phosphinoamidine chélate **21**

L'analyse par spectroscopie de masse du complexe **21** révèle la présence du pic correspondant à l'unité monomère de ce complexe $[M/2]^+$ à m/z 1006. Nous observons également le pic de l'ion issu de la coupure de la liaison O-Tl $[(M-Tl)/2]^+$ à m/z 802 ainsi que celui de l'ion issu de la décoordination du ligand chlorure et de la coupure de la liaison O-Tl $[(M-Tl-Cl)/2]^+$ à m/z 767.

Le spectre infrarouge du complexe **21** révèle la présence d'une bande de vibration intense à 832 cm⁻¹ correspondant aux vibrations d'élongation des liaisons P-F du contre-anion PF₆. La bande de vibration intense à 1542 correspond aux vibrations d'élongation des doubles liaisons C=C du cycle aromatique. La bande de vibration à 1574 cm⁻¹ est relative à la vibration d'élongation de la liaison C=N de la fonction amidine.^[3]

Les déplacements chimiques en RMN ³¹P{¹H}, ¹³C{¹H} et ¹H caractéristiques du complexe de ruthénium(II) η^6 -C₆H₄OTl chélate **21** sont représentés dans le tableau 17. Les déplacements chimiques équivalents du complexe chélate η^5 -oxocyclohexadiényle **5** sont représentés à titre de comparaison.

Tableau 17 Déplacements chimiques en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ et ^1H (ppm) et constantes de couplages (Hz) caractéristiques du complexe $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4\text{OTI}$ chélate **21** et du complexe $\eta^5\text{-oxocyclohexadiènyle}$ chélate **5**. Le dimère **21** est symétrique, les données RMN sont relatives uniquement à une seule unité monomère.

	PN / PPh ₃		C ₆ H ₄ O	CO	C=N
	$\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (mult ; J_{PP})	$\delta^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (mult ; J_{CP})	$\delta^1\text{H}$ (mult ; J_{HH})	$\delta^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (mult ; J_{CP})	$\delta^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (mult ; J_{CP})
21	72,4 / 37,4 (d ; 52,5)	109,6 (d ; 8,4) 100,7 (d ; 7,8) 100,0 (d ; 8,9) 86,1 (s) 79,5 (d ; 10,4)	6,34 (d ; 6,9) 6,05 (d ; 6,6) 5,22 (d ; 5,7) 3,88 (d ; 4,8)	151,5 (s)	164,3 (d ; 13,7)
5	73,2 / 38,2 (d ; 43,7)	112,0 (dd ; 5,1 ; $\underline{\text{C}}_{\text{p-co}}$) 101,1 (d ; 6,7 ; $\underline{\text{C}}_{\text{m-co}}$) 88,2 (s ; $\underline{\text{C}}_{\text{m-co}}$) 85,3 (d ; 6,2 ; $\underline{\text{C}}_{\text{o-co}}$) 79,1 (d ; 5,1 ; $\underline{\text{C}}_{\text{o-co}}$)	6,03 (d ; 6,9 ; $\underline{\text{CH}}_{\text{m-co}}$) 5,10 (d ; 6,6 ; $\underline{\text{CH}}_{\text{o-co}}$) 4,29 (d ; 5,7 ; $\underline{\text{CH}}_{\text{m-co}}$) 3,88 (d ; 4,8 ; $\underline{\text{CH}}_{\text{o-co}}$)	159,1 (s)	165,1 (d ; 14,0)

Le spectre RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ du complexe **21** révèle deux doublets situés à 72,4 et 37,4 ppm correspondants respectivement aux déplacements chimiques des phosphores du ligand *N*-phosphinoamidine (PN) et du ligand PPh₃. Les déplacements chimiques restent quasi inchangés après réaction. La constante de couplage entre les deux signaux phosphore $^2J_{\text{PP}}$ évolue de 43,7 Hz dans le complexe **5** à 52,5 Hz dans le complexe **21**. Nous observons également un septuplet à -144,7 ppm correspondant au contre-anion PF₆, la constante de couplage $^1J_{\text{PF}}$ est de 711,0 Hz.

Les déplacements des signaux RMN ^1H du cycle $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4\text{O}$ dans **21** demeurent quasi identiques à ceux du complexe de départ **5**.

Dans le spectre RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, six résonances sont observées pour le cycle C₆H₄OTI. Le signal singulet déblindé situé à 151,1 ppm correspond au carbone quaternaire lié à l'atome d'oxygène et les cinq signaux blindés situés entre 79,5 et 109,6 ppm correspondent aux autres atomes de carbone de ce cycle. Le signal RMN du carbone lié à l'oxygène est déplacé de 7,6 ppm vers les champs forts après réaction avec le TlPF₆ (de 159,1 à 151,5 ppm). Cette variation du déplacement chimique est moins importante que celles relevée après *O*-alkylation et *O*-protonation et qui se situe entre 18,6 et 22,1 ppm.

Tous les protons et carbones du ligand $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4\text{OTI}$ ont été identifiés et tous possèdent des résonances différentes ; cette spécificité indique que le complexe **21** est chiral.

Nous allons poursuivre la caractérisation du complexe dimère de ruthénium(II) $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4\text{OTI}$ chélate **21** avec l'étude cristallographique de sa structure.

III.3.b. Etude cristallographique du complexe dimère de ruthénium(II) $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4\text{OTI}$ chélate **21**

Le complexe **21** cristallise dans le système triclinique, groupe spatial P -1 avec $a = 9,2014$ (6) Å, $b = 13,7454$ (9) Å, $c = 20,3038$ (10) Å, $\alpha = 120,874$ (5)°, $\beta = 90,978$ (5)°, $\gamma = 100,607$ (6)°, $V = 2455,6$ (3) Å³.

La figure 13 représente la structure moléculaire du composé **21** à l'état solide déterminée par diffraction des rayons X sur les mono-cristaux. Les paramètres géométriques de ce complexe sont rassemblés en annexe (Annexe 2). Les principales longueurs de liaisons et les angles les plus caractéristiques sont présentés dans le tableau 18 et discutés ci-dessous.

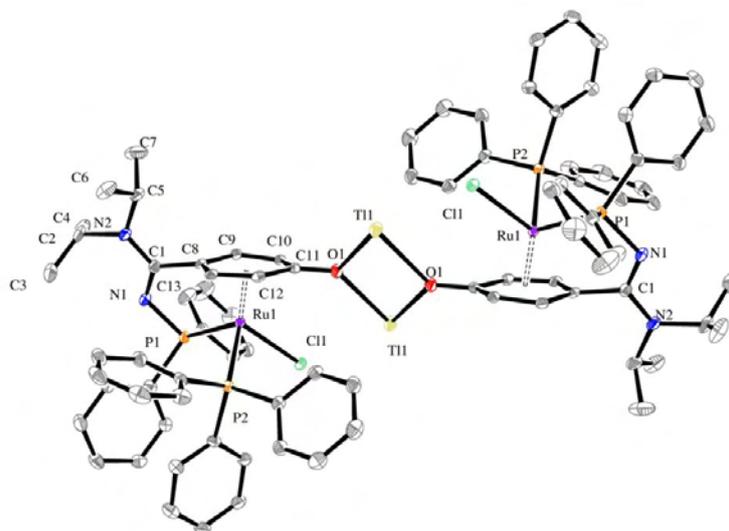


Figure 13 Structure moléculaire du complexe dimère de ruthénium(II) $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4\text{OTI}$ chélate **21** (les atomes d'hydrogène et les deux contre-anions PF_6 ont été omis pour plus de clarté).

Tableau 18 Distances interatomiques (Å) et angles de liaisons (°) les plus caractéristiques du complexe dimère de ruthénium(II) η^6 -C₆H₄OTI- κ^1 -*P-N*-phosphinoamidine chélate **21**

Distances (Å)					
Ru1-C8	2,121(3)	C8-C9	1,436(4)	C11-O1	1,283(4)
Ru1-C9	2,263(3)	C9-C10	1,390(4)	N1-P1	1,684(3)
Ru1-C10	2,307(3)	C10-C11	1,451(4)	N1-C1	1,313(4)
Ru1-C11	2,448(3)	C11-C12	1,428(5)	N2-C1	1,336(4)
Ru1-C12	2,324(3)	C12-C13	1,429(4)	O1-Tl1	2,703(2)
Ru1-C13	2,168(3)	C13-C8	1,413(4)		
Angles(°)					
N1-C1-N2	122,8(3)	N1-P1-Ru1	106,36(10)	P1-Ru-P2	97,10(3)
C1-N1-P1	116,3(2)	P1-Ru-C11	101,19(3)	C11-Ru-P2	85,62(3)

L'analyse cristallographique sur monocristal montre que le complexe **21** possède une structure dimérique. L'unité monomère possède une géométrie de coordination octaédrique déformée.

La nature cationique du complexe **21** est confirmée par la présence de deux contre-anions hexafluorophosphate PF₆ dans sa structure moléculaire.

La distance O-C11 est légèrement allongée avec l'interaction établie entre l'oxygène de l'arène et les atomes de thallium. Elle évolue de 1,246(3) Å dans le complexe **5** à 1,279(3) Å dans le complexe η^6 -C₆H₄OTI **21**. Cette évolution est moins importante que celles observée dans les complexes **13-17** et **20** après les réactions d'*O*-alkylation et *O*-protonation du cycle η^5 -oxocyclohexadiényle du complexe **5**. Cette distance reste intermédiaire entre les longueurs de liaison CO simple et double.

L'ensemble des liaisons C-C du cycle se situe entre 1,392(4) et 1,455(5) Å. Ceci est en accord avec une structure de type η^6 -arène.

Dans le complexe η^5 -oxocyclohexadiényle **5**, l'atome de carbone C11 et l'atome d'oxygène O1 se positionnent à des distances **d1** et **d2** égales à 0,158 et 0,300 Å respectivement en dehors du plan défini par les atomes de carbones C8-C10, C12 et C13. Ces distances **d1** et **d2** évoluent vers 0,044 et 0,040 Å dans le complexe η^6 -C₆H₄OTI **21**. L'angle α entre le plan défini par C8-C10, C12 et C13 et celui défini par C10-C12 et O évolue d'une valeur de 8,78° dans le complexe **5** à une valeur de 1,90° dans le complexe η^6 -C₆H₄OTI **21**.

L'atome de carbone C11 se rapproche légèrement du métal. La distance C11-Ru évolue d'une valeur de 2,572(3) Å dans le complexe η^5 -oxocyclohexadiényle **5** à une valeur de 2,450(3) Å dans le complexe η^6 -C₆H₄OTI **21**. Néanmoins, C11 reste plus éloigné du centre métallique par rapport aux autres carbones de l'arène. Les distances entre le ruthénium et ces atomes de carbones sont comprises entre 2,180(3) et 2,326 (3) Å.

Les mesures cristallographiques confirment la quasi planéité du cycle. Elles sont plutôt en faveur d'un mode de coordination η^6 de l'arène au ruthénium dans le complexe η^6 -C₆H₄OTl **21**.

Le complexe dimère de ruthénium(II) η^6 -C₆H₄OTl chélate **21** peut être obtenu d'une manière différente à partir du complexe dimère de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle- κ^1 -P-N-phosphinoamidine chélate **8**. L'ajout d'un équivalent du sel hexafluorophosphate de thallium au complexe dimère η^5 -oxocyclohexadiényle **8** en solution dans le dichlorométhane suivi de l'ajout du ligand triphénylphosphine PPh₃ conduit à la formation quantitative du complexe **21**. Les analyses démontrent que l'on retrouve bien le même complexe dimère de ruthénium(II) η^6 -C₆H₄OTl chélate **21** synthétisé précédemment à partir du complexe **5** (Schéma 18). Le signal du ligand N-phosphinoamidine en RMN ³¹P{¹H} est élargi après ajout de TlPF₆ sur le complexe **8**. Il est tout à fait possible de postuler que l'ajout du TlPF₆ conduit à l'espèce **D2** formée par attaque électrophile du sel TlPF₆ sur l'oxygène du cycle η^5 -oxocyclohexadiényle dans le complexe **5** (Schéma 18).

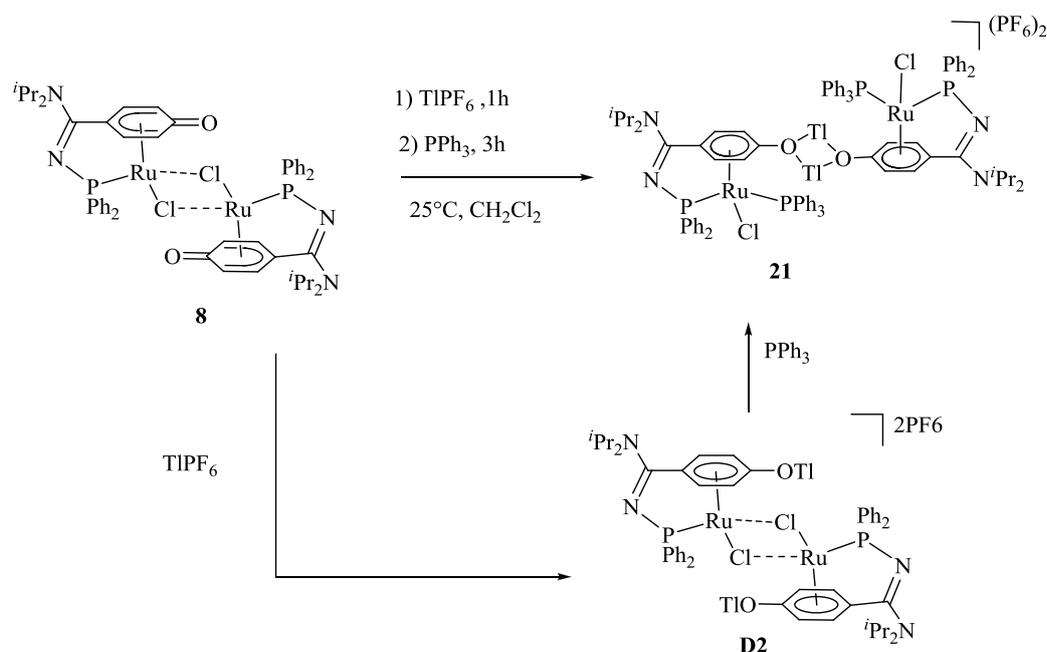


Schéma 18 Réactivité du complexe dimère de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle chélate **8** vis-à-vis l'ajout du sel TlPF₆

Nous allons poursuivre par l'étude de la réactivité du complexe dimère de ruthénium(II) η^6 -C₆H₄OTl chélate **21**.

III.3.c. Réactivité du complexe dimère de ruthénium(II) η^6 -C₆H₄OTl- κ^1 -P-N-phosphinoamidine chélate **21**

Le complexe dimère de ruthénium η^6 -C₆H₄OTl chélate **21** est stable en solution dans le toluène à 35°C durant 72 h. L'ajout d'un équivalent d'iodure de méthyle MeI à une solution du complexe **21** dans le dichlorométhane à 25°C ne conduit pas à une évolution de ce complexe après une durée de 18 h. De même, l'ajout d'un équivalent du réactif mésylate **X3** à une solution du complexe **21** dans le dichlorométhane ne conduit à aucune évolution de ce complexe après une durée de 3 h. L'ajout d'un équivalent de méthyltriflate à une solution du complexe **21** dans le dichlorométhane conduit après 18 h de réaction à la formation quantitative du complexe **13**. L'analyse du mélange réactionnel à l'issue de 3 h de réaction montre que la conversion du complexe **21** en complexe **13** est de 50% (Schéma 19).

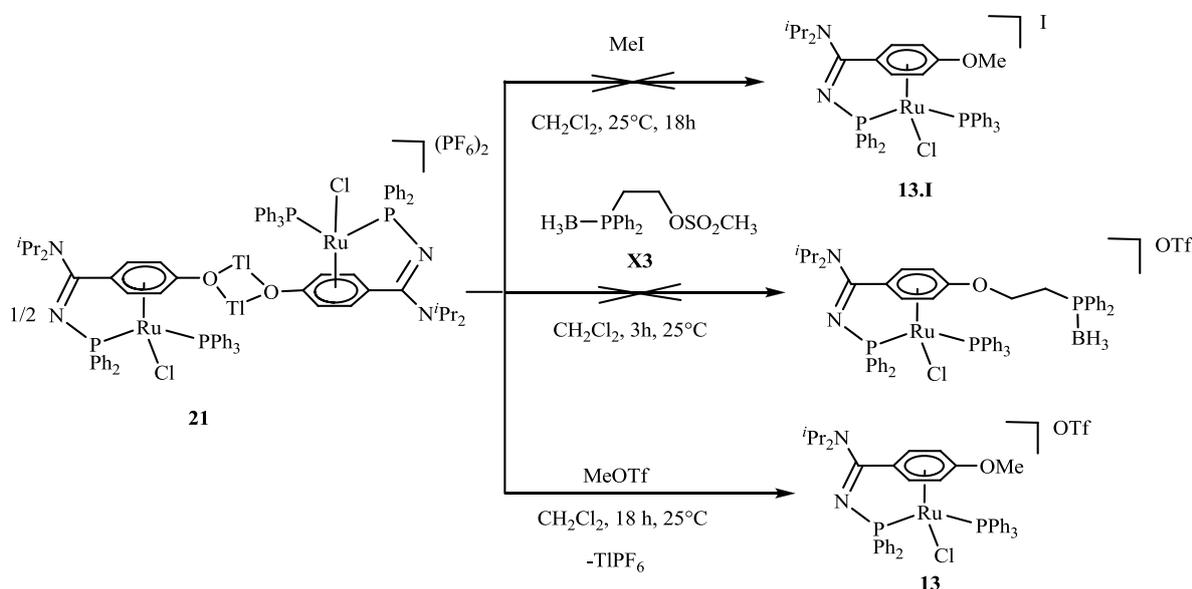


Schéma 19 Etude de la réactivité du complexe dimère de ruthénium(II) η^6 -C₆H₄OTl chélate **21**

Ces résultats montrent que l'interaction de l'oxygène avec l'atome de thallium dans le complexe **21** ne contribue pas à l'augmentation de son caractère nucléophile en comparaison avec le complexe de départ **8**. La réactivité du complexe **21** vis-à-vis du réactif méthyltriflate est plus faible que celle observée pour le complexe **5** (cf partie III.1.a de ce chapitre). La conversion totale du complexe **5** en **13** nécessite une durée de 2 h à température ambiante. Dans ces mêmes conditions, la conversion du complexe **21** en **13** reste inférieure à 50%.

Nous allons poursuivre par l'étude de la réactivité des complexes **5** et **10** vis-à-vis l'ajout de l'hydrure de sodium NaH.

III.4. Etude de la réactivité du complexe **5** et **10** vis-à-vis l'ajout de l'hydrure de sodium NaH : Synthèse des complexes de ruthénium(II) hydruro η^5 -oxocyclohexadiényle- κ^1 -*P-N*-phosphinoamidine chélates **22** et **23**

Le complexe **5** réagit quantitativement avec un excès du sel d'hydrure de sodium NaH pour former après 2 h de réaction à température ambiante suivie d'une extraction dans le toluène, le complexe chélate hydruro η^5 -oxocyclohexadiényle **22** avec un rendement de 95% (Schéma 20).

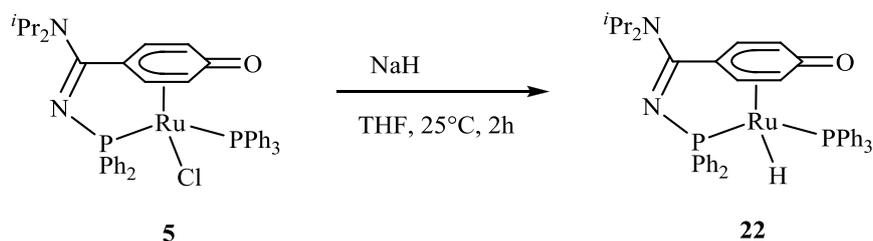


Schéma 20 Synthèse du complexe de ruthénium(II) hydruro η^5 -oxocyclohexadiényle chélate **22**

Il est à noter que la durée de la réaction n'est pas reproductible, elle varie de 2 h à 18 h. Cette synthèse s'accompagne dans le cas d'une durée supérieure à 6 h par la formation de l'oxyde de triphénylphosphine O=PPh₃. Il n'a pas été possible de séparer cette impureté de notre produit **22** par des opérations de lavage et de précipitation car ces deux espèces présentent le même profil de solubilité. Il est important de noter que ce complexe hydruro **22** n'est pas sensible à l'air ni à l'eau. Il est également stable sur colonne d'alumine.

L'analyse par spectrométrie de masse du complexe **22** révèle la présence du pic de l'ion moléculaire [M+H]⁺ à 768 m/z.

Les déplacements chimiques en RMN ³¹P{¹H}, ¹³C{¹H} et ¹H caractéristiques du complexe de ruthénium(II) hydruro η^5 -oxocyclohexadiényle chélate **22** sont représentés dans le tableau 19. Les déplacements chimiques équivalents du complexe η^5 -oxocyclohexadiényle chélate **5** sont représentés à titre de comparaison.

Tableau 19 Déplacements chimiques en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ et ^1H (ppm) et constantes de couplages (Hz) caractéristiques du complexe hydruro η^5 -oxocyclohexadiényle chélate **22** et du complexe η^5 -oxocyclohexadiényle chélate **5**.

	PN / PPh ₃		C ₆ H ₄ O	CO	C=N
	$\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	$\delta^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	$\delta^1\text{H}$	$\delta^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	$\delta^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$
	(mult ; J_{PP})	(mult ; J_{CP})	(mult ; J_{HH})	(mult ; J_{CP})	(mult ; J_{CP})
22	97,1 / 53,8 (d ; 29,2)	117,0 (t ; 7,8) 95,6 (s) 95,4 (s) 86,3 (d ; 5,8) 72,9 (d ; 8,1)	6,13 (d ; 6,0) 5,89 (dd ; 6,9) 4,99 (d ; 6,3) 4,49 (d ; 6,9)	157,6 (s)	164,3 (d ; 15,2)
5	73,2 / 38,2 (d ; 43,7)	112,0 (dd ; 5,1 ; $\underline{\text{C}}_{\text{p-CO}}$) 101,1 (d ; 6,7 ; $\underline{\text{C}}_{\text{m-CO}}$) 88,2 (s ; $\underline{\text{C}}_{\text{m-CO}}$) 85,3 (d ; 6,2 ; $\underline{\text{C}}_{\text{o-CO}}$) 79,1 (d ; 5,1 ; $\underline{\text{C}}_{\text{o-CO}}$)	6,03 (d ; 6,9 ; $\underline{\text{CH}}_{\text{m-CO}}$) 5,10 (d ; 6,6 ; $\underline{\text{CH}}_{\text{o-CO}}$) 4,29 (d ; 5,7 ; $\underline{\text{CH}}_{\text{m-CO}}$) 3,88 (d ; 4,8 ; $\underline{\text{CH}}_{\text{o-CO}}$)	159,1 (s)	165,1 (d ; 14,0)

Le spectre RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ du complexe hydruro **22** révèle deux doublets situés à 97,1 et 53,8 ppm correspondants respectivement aux déplacements chimiques des phosphores du ligand *N*-phosphinoamidine (PN) et du ligand PPh₃. Ces deux signaux phosphores présentent une constante de couplage $^2J_{\text{PP}}$ égale à 29,2 Hz. Les signaux RMN ont été déplacés d'une manière significative vers les hautes fréquences après substitution du ligand chlorure par le ligand hydrure (environ 24 ppm pour le ligand *N*-phosphinoamidine et 15 ppm pour le ligand PPh₃). De même, la constante de couplage $^2J_{\text{PP}}$ évolue d'une manière significative de 43,7 Hz dans le complexe **5** à 29,2 Hz dans le complexe **22**.

Les protons du cycle η^5 -oxocyclohexadiényle dans le complexe **22** sont observés en RMN ^1H entre 6,13 et 4,49 ppm. Ces protons sont observés entre 3,88 et 6,03 ppm dans le complexe **5**. La substitution du ligand chlorure par un hydrure conduit à un déplacement global des signaux des protons du cycle vers les champs faibles. Le signal de l'hydrure dans le complexe **22** est observé à -9,75 ppm sous forme d'un doublet dédoublé. La constante de couplage $^2J_{(\text{PN})\text{H}}$ entre l'hydrure et le phosphore du ligand *N*-phosphinoamidine est égale à 39,9 Hz. La valeur de $^2J_{(\text{PPh}_3)\text{H}}$ entre l'hydrure et le phosphore du ligand PPh₃ est égale à 27,3 Hz. De la même manière que le complexe **24**, le signal du ligand hydrure en RMN ^1H dans le complexe hydruro η^5 -oxocyclohexadiényle **19** est observé à -8,80

ppm sous forme d'un doublet dédoublé. Les constantes de couplage ${}^2J_{(\text{PN})\text{H}}$ et ${}^2J_{(\text{PO})\text{H}}$ sont respectivement égales à 40,0 et 30,0 Hz.

Dans le spectre RMN ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, six résonances ont été observées pour le cycle η^5 -oxocyclohexadiényle. Le signal singulet déblindé situé à 157,6 ppm correspond au carbone lié à l'atome d'oxygène. Ce déplacement chimique est similaire à ceux observés pour le carbone de la fonction carbonyle CO dans l'ensemble des complexes η^5 -oxocyclohexadiényle synthétisés **5**, **8** et **9**. Les signaux des autres atomes de carbone du cycle sont observés entre 72,9 et 117,0 ppm. Ils sont situés entre 79,1 et 112,0 dans le complexe **5**. L'intervalle de déplacement chimique en RMN ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de ces atomes de carbones s'est étendu vers les hautes et basses fréquences après formation du complexe hydruro **22**.

Tous les protons et carbones du ligand η^5 -oxocyclohexadiényle ont été identifiés et tous possèdent des résonances différentes ; cette spécificité indique que le complexe **22** est chiral.

De la même manière qu'avec le complexe η^5 -oxocyclohexadiényle **5**, le complexe η^5 -oxocyclohexadiényle **10** réagit quantitativement avec un excès du sel d'hydruro de sodium NaH pour former après 3 h de réaction à température ambiante suivie d'une extraction dans le toluène, le complexe de ruthénium(II) hydruro η^5 -oxocyclohexadiényle- κ^1 -*P-N*-phosphinoamidine chélate **23** avec un rendement de 90% (Schéma 21).

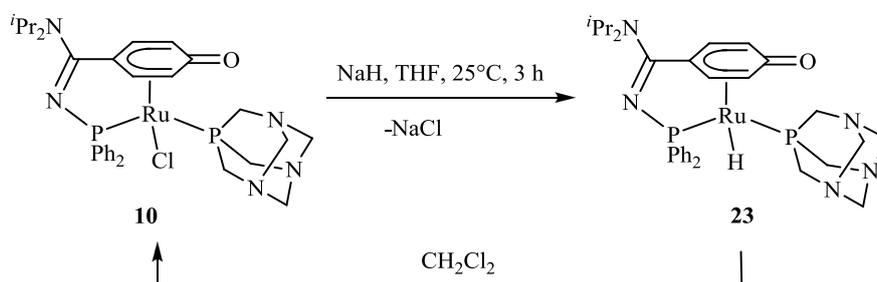


Schéma 21 Synthèse du complexe hydruro η^5 -oxocyclohexadiényle chélate **23**

Lorsque le complexe **23** est solubilisé dans le dichlorométhane, nous observons la substitution du ligand hydruro par un chlorure provenant d'une molécule de solvant. Ceci conduit à la formation quantitative du complexe **10** (Schéma 21). La substitution de l'hydruro par le chlorure a été également observée pour le complexe hydruro η^5 -oxocyclohexadiényle **XXXVII** après ajout du solvant deutéré CD_3Cl .^[1c]

Le spectre RMN ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ du complexe hydruro **23** révèle deux doublets situés à 96,9 et -30,9 ppm correspondants respectivement aux déplacements chimiques des phosphores du ligand *N*-phosphinoamidine et du ligand PTA. Ces deux signaux phosphores présentent une constante de couplage ${}^2J_{\text{PP}}$ égale à 28,0 Hz. Après substitution du ligand chlorure par le ligand hydruro, le signal

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ du ligand *N*-phosphinoamidine a été déplacé d'une manière significative vers les hautes fréquences, de l'ordre de 20 ppm, par rapport au complexe **10** ($\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ 78,8 ppm). Le signal RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ du ligand PTA demeure quasi identique. La constante de couplage $^2J_{\text{PP}}$ évolue d'une manière significative de 46,5 Hz dans le complexe **10** à 28,0 Hz dans le complexe **23**. La caractérisation complète du complexe **23** est en cours.

IV Conclusion et perspectives

Dans ce chapitre, nous avons décrit la synthèse en une seule étape d'une famille de complexes de ruthénium(II) «en tabouret de piano» η^5 -oxocyclohexadiényle chélates. Le complexe de ruthénium(II) linéaire *p*-cymène **2** réagit quantitativement avec le sel de fluorure de césium CsF à température ambiante dans le solvant acétonitrile pour former le complexe intermédiaire dimère chélate η^5 -oxocyclohexadiényle **8**. L'ajout réalisé in-situ de ligands de type L avec L = PPh₃, Ph₂PH, PTA, PPh₂(CH₂)₂OH, NHC*(CH₃)Ph, (PTA = 3,5-diaza-1-azonia-7-phosphaadamantane) sur le complexe dimère **8** conduit à la formation d'une famille de complexes η^5 -oxocyclohexadiényle chélates **5** et **9.MeOH-12** avec des rendements isolés compris entre 40 et 80% (Schéma 20).

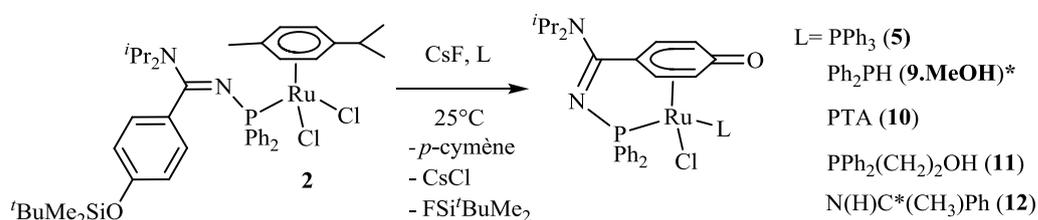


Schéma 4 Synthèse des complexes de ruthénium(II) «en tabouret de piano» η^5 -oxocyclohexadiényle chélates **5** et **9.MeOH-12**. * Il est à noter qu'il existe dans le complexe **9.MeOH** une interaction de type hydrogène entre l'oxygène du cycle η^5 -oxocyclohexadiényle et le proton OH d'une molécule de méthanol que nous n'avons pas présentée dans le schéma ci-dessus pour plus de clarté.

Nous avons ensuite poursuivi nos travaux par l'étude de la réactivité du groupement fonctionnel C=O du cycle η^5 -oxocyclohexadiényles dans les complexes **5** et **9.MeOH-12**. L'addition des réactifs alkyl triflates ROTf (R = Me, (CH₂)₂Br, (CH₂)₃Br ; Tf = SO₂CF₃) sur les complexes **5** et **9.MeOH-12** permettent la synthèse des complexes η^6 -alkoxy **13-17** correspondants. Le complexe **5** conduit après addition de l'acide chlorhydrique à la formation sélective du complexe cationiques η^6 -phénol **20** correspondant. L'addition du sel d'hexafluorure de thallium sur le complexe **5** conduit à la formation sélective du complexe dimère η^6 -C₆H₄OTl **21**. Cette réactivité se traduit par un passage de l'arène d'un mode de coordination η^5 à un mode de coordination η^6 (Schéma 21).

L'ajout de l'hydruure de sodium sur les complexes **5** et **10** permet la formation des complexes η^5 -oxocyclohexadiényle hydruro **22** et **23** (Schéma 21).

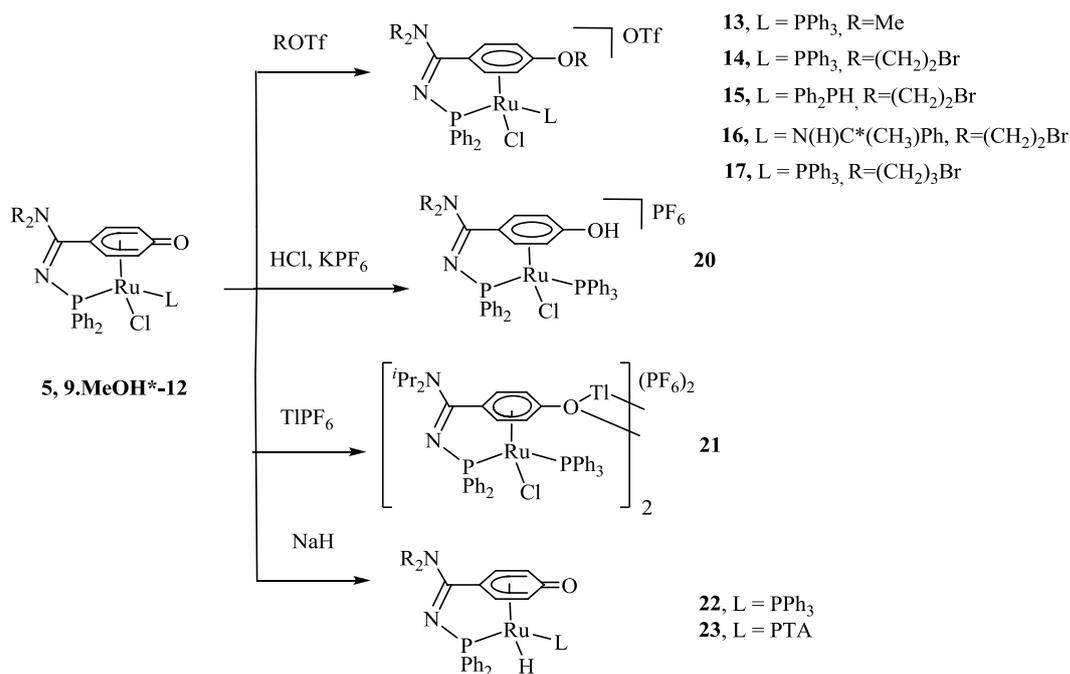


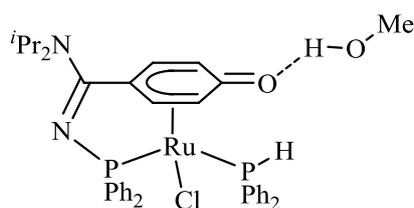
Schéma 5 Etude de la réactivité des complexes chélates η^5 -oxocyclohexadiényles **5, 9.MeOH-12**. * Il est à noter qu'il existe dans le complexe **9.MeOH** une interaction de type hydrogène entre l'oxygène du cycle η^5 -oxocyclohexadiényle et le proton OH d'une molécule de méthanol que nous n'avons pas présentée dans le schéma ci-dessus pour plus de clarté.

Ces complexes hydruro sont potentiellement intéressants pour des applications dans les réactions catalytiques d'hydrogénation des alcènes, des cétones et des imines.

V Partie expérimentale

Les informations générales de conditions expérimentales sont présentées en annexes 1.

Synthèse du complexe de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle- κ^1 -P-N phosphinoamidine chélate **9.MeOH**



9.MeOH

À une solution du complexe **2** (0,100 g ; 0,121 mmol) dans 5 mL d'acétonitrile est ajouté, à température ambiante, le fluorure de césium CsF (0,018 g ; 0,121 mmol ; 1 équ). Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation pendant 1 h à température ambiante. Le solvant est évaporé et le résidu est dissout dans 5 mL de dichlorométhane. Le ligand diphenylphosphine est ensuite ajouté (0,129 mL ; 0,138 g ; 0,726 mmol ; 6 équ) et le mélange réactionnel est maintenu sous agitation pendant 2 h 30 min à 25°C. La solution est ensuite refroidie à 0°C, filtrée et puis évaporée. Le résidu est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice. L'élution d'une partie des impuretés s'effectue avec le mélange de solvants pentane/acétone avec un gradient d'acétone allant de 50 à 100%. L'élution du reste des impuretés s'effectue avec le mélange de solvants acétone/méthanol avec un gradient en méthanol allant de 0 à 15%. Le produit **9.MeOH** est élué en dernier lieu avec 15% de méthanol. Après séchage sous vide, le produit **9.MeOH** est isolé sous forme d'une poudre orange (Masse obtenue = 0,060 g ; Masse molaire = 758,23 g/mol).

Rendement : 66 %

RMN ^{31}P (121,5 MHz ; CD_2Cl_2) : δ = 74,0 ($^2J_{\text{PP}}$ = 54,2 Hz ; $\underline{\text{PPh}_2\text{N}}$) ; 34,2 (dd ; $^1J_{\text{PH}}$ = 390,4 Hz ; $^2J_{\text{PP}}$ = 54,2 Hz ; $\underline{\text{PPh}_2\text{H}}$) ppm.

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121,5 MHz ; CD_2Cl_2) : δ = 74,5 (d ; $^2J_{\text{PP}}$ = 53,4 Hz ; $\underline{\text{PPh}_2\text{N}}$) ; 34,2 (d ; $^2J_{\text{PP}}$ = 53,4 Hz ; $\underline{\text{PPh}_2\text{H}}$) ppm.

RMN $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ (300,1 MHz ; CD_2Cl_2) : δ = 7,97-7,81 (m ; 20H ; C_6H_5) ; 6,12 (s ; 1H ; $\underline{\text{PPh}_2\text{H}}$) ; 5,90 (d ; J_{HH} = 7,2 Hz ; 1H ; $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$) ; 5,55 (d ; J_{HH} = 7,2 Hz ; 1H ; $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$) ; 4,84 (d ; $^3J_{\text{HH}}$ = 6,00 Hz ; 1H ; $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$) ; 4,38 (sept ; $^3J_{\text{HH}}$ = 6,6 Hz ; 1H ; $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$) ; 4,37 (sept ; $^3J_{\text{HH}}$ = 6,6 Hz ; 1H ;

$\underline{\text{C}}\text{H}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$; 4,35 (m ; 1H ; $\underline{\text{C}}_6\text{H}_4\text{O}$) ; 3,77 (sept ; $J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz ; 1H ; $\underline{\text{C}}\text{H}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$) ; 2,64 (s ; 3H ; $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{OH}$) ; 1,66 (d ; $^3J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz ; 3H ; $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$) ; 1,56 (d ; $^3J_{\text{HH}} = 6,6$ Hz ; 3H ; $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$) ; 1,24 (s large ; 1H ; CH_3OH) ; 1,23 (d ; $^3J_{\text{HH}} = 6,6$ Hz ; 3H ; $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$) ; 1,16 (d ; $^3J_{\text{HH}} = 6,6$ Hz ; 3H ; $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$) ppm.

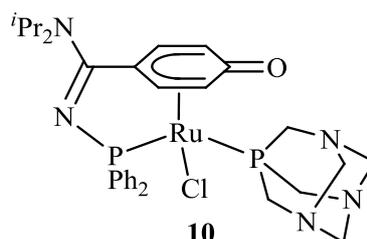
RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75,5 MHz ; CD_2Cl_2) : $\delta = 165,3$ (d ; $J_{\text{CP}} = 14,9$; Hz $\underline{\text{C}}=\text{N}$) ; 156,2 (s large ; $\underline{\text{C}}\text{O}$) ; 142,9 – 116,8 ($\underline{\text{C}}_6\text{H}_5$) ; 105,72 (d ; $J_{\text{CP}} = 7,5$ Hz ; $\underline{\text{C}}_6\text{H}_4\text{O}$) ; 102,5 (d ; $J_{\text{CP}} = 7,5$ Hz ; $\underline{\text{C}}_6\text{H}_4\text{O}$) ; 94,8 (d ; $J_{\text{CP}} = 9,3$ Hz ; $\underline{\text{C}}_6\text{H}_4\text{O}$) ; 85,5 (s ; $\underline{\text{C}}_6\text{H}_4\text{O}$) ; 74,9 (d ; $J_{\text{CP}} = 10,3$ Hz ; $\underline{\text{C}}_6\text{H}_4\text{O}$) ; 55,3 (s ; $\underline{\text{C}}\text{H}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$) ; 47,7 (s ; $\underline{\text{C}}\text{H}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$) ; 29,1 (s ; $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{OH}$) ; 20,6 (s ; $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$) ; 20,5 (s ; $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$) ; 20,2 (s ; $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$) ; 19,8 (s ; $\underline{\text{C}}\text{H}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$) ppm.

Masse (ESI, mode positif) : $m/z = 727,13$ [M + H]⁺

IR (ATR) : $\nu = 691$; 1095 ; 1434 ; 1540 ; 1572 ; 2968 ; 3050 cm^{-1}

Température de décomposition : 166°C

Synthèse du complexe de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle- κ^1 -P-N-phosphinoamidine chélate **10**



À une solution du complexe **2** (0,100 g ; 0,121 mmol) dans 5 mL d'acétonitrile est ajouté le fluorure de césium CsF (0,018 g ; 0,121 mmol ; 1 éq). Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation pendant 1 h à température ambiante. Le solvant est évaporé et le mélange réactionnel est dissout dans 5 mL de dichlorométhane. Le ligand 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane (PTA) est ensuite ajouté (0,020 g ; 0,121 mmol ; 1 éq) et le mélange réactionnel est maintenu sous agitation pendant 45 min à 25°C. La solution est ensuite refroidie à 0°C, filtrée et puis évaporée. Le résidu est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice. L'éluion des impuretés s'effectue avec le mélange de solvants acétone/méthanol avec un gradient en méthanol allant de 0 à 50%. L'éluion du produit **10** s'effectue avec un gradient de méthanol allant de 50 à 100%. Après séchage sous vide, le complexe **10** est isolé sous forme d'une poudre orange stable à l'air et à l'eau et soluble dans l'eau (Masse obtenue = 0,034 g ; Masse molaire = 697,14 g/mol).

Rendement : 40%.

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121,5 MHz ; D_2O) : $\delta = 73,1$ (d ; $^2J_{\text{PP}} = 53,6$ Hz ; PPh_2N) ; $-30,5$ (d ; $^2J_{\text{PP}} = 53,6$ Hz ; PCH_2) ppm.

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121,5 MHz ; CD_2Cl_2) : $\delta = 78,8$ (d ; $^2J_{\text{PP}} = 46,5$ Hz ; PPh_2N) ; $-34,0$ (d ; $^2J_{\text{PP}} = 46,5$ Hz ; PCH_2) ppm.

RMN ^1H (400,1 MHz ; CD_2Cl_2) : $\delta = 7,72\text{-}7,38$ (m ; 10H ; C_6H_5) ; $5,92$ (d ; $J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz ; 1H ; $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$) ; $5,19$ (d ; $J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz ; 1H ; $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$) ; $5,11$ (d ; $^3J_{\text{HH}} = 5,1$ Hz ; 1H ; $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$) ; $4,74$ (d ; $J_{\text{HH}} = 5,1$ Hz ; 1H ; $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$) ; $4,44$ (d ; $J_{\text{HH}} = 12,6$ Hz ; 3H ; PCH_2N) ; $4,31$ (d ; $J_{\text{HH}} = 12,9$ Hz ; 3H ; PCH_2N) ; $4,37$ (m ; 1H ; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ; $4,13$ (d ; $J_{\text{HH}} = 15,9$ Hz ; 3H ; NCH_2N) ; $3,85$ (d ; $J_{\text{HH}} = 13,5$ Hz ; 3H ; NCH_2N) ; $3,82$ (m ; 1H ; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ; $1,64$ (d ; $^3J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz ; 3H ; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ; $1,58$ (d ; $^3J_{\text{HH}} = 6,6$ Hz ; 3H ; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ; $1,28$ (d ; $^3J_{\text{HH}} = 6,6$ Hz ; 6H ; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

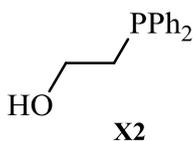
RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75,5 MHz ; CD_2Cl_2) : $\delta = 165,2$ (d ; $J_{\text{CP}} = 22,5$ Hz ; $\text{C}=\text{N}$) ; $159,2$ (s ; CO) ; $127,5\text{-}141,4$ (C_6H_5) ; $110,0$ (d ; $J_{\text{CP}} = 9,2$ Hz ; $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$) ; $104,2$ (d ; $J_{\text{CP}} = 10,3$ Hz ; $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$) ; $87,8$ (t ; $J_{\text{CP}} = 9,2$ Hz ; $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$) ; $84,0$ (s ; $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$) ; $73,1$ (d ; $J_{\text{CP}} = 10,9$ Hz ; PCH_2) ; $71,8$ (d ; $J_{\text{CP}} = 12,1$ Hz ; $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$) ; $55,4$ (s ; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ; $52,8$ (s ; NCH_2) ; $47,7$ (s ; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ; $20,7$ (s ; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ; $20,6$ (s ; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ; $20,1$ (s ; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

Masse (ESI, mode positif) : $m/z = 698,2$ [$\text{M} + \text{H}$] $^+$; $662,2$ [$\text{M} + \text{H} - \text{Cl}$] $^+$.

IR (ATR) : $\nu = 695$; 947 ; 971 ; 1097 ; 1435 ; 1538 ; 2964

Température de décomposition : 195°C

Synthèse de 2-hydroxyéthylidiphénylphosphine X2



À une solution de bromoéthanol (0,770 mL ; 1,367 g ; 10,945 mmol) dans 40 mL de THF est ajouté la diphénylphosphine (2,000 mL ; 2,140 g ; 11,493 mmol ; 1,05 éq) à température ambiante. Du butyllithium BuLi en solution 2,5 M dans l'hexane (8,760 mL ; 2 éq) est ensuite additionné goutte à goutte au mélange réactionnel refroidi à -80°C . Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation pendant 1 h à -80°C . Après évaporation du solvant, le résidu est dissout dans 40 mL de dichlorométhane. De l'acide chlorhydrique HCl en solution 1M dans le diéther (11,000 ; 1 éq) est additionné à la solution à température ambiante. Un précipité blanc et dense est formé instantanément. La solution est filtrée et le solvant est évaporé. Le produit est ensuite extrait avec 50 mL de diéther. La solution est évaporée et le produit est lavé avec 40 mL de pentane. Après séchage sous vide, le produit **X2** est isolé sous forme d'une huile incolore (Masse obtenue = 1,764 g ; Masse molaire = 230,24 g/mol).

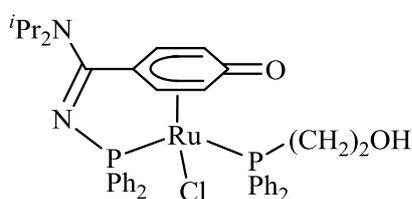
Rendement : 70%

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121,5 MHz ; CDCl_3) : $\delta = -24,5$ (s) ppm.

RMN ^1H (400,1 MHz ; CD_2Cl_2) : $\delta = 7,37-7,49$ (m ; 10H ; C_6H_5) ; 3,77 (q ; 2H ; CH_2O ; $J_{\text{HH}} = 7,6$ Hz) ; 2,40 (t ; 2H ; CH_2P ; $^3J_{\text{HH}} = 7,2$ Hz) ppm.

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75,5 MHz ; CD_2Cl_2) : $\delta = 138,4$; 132,6 ; 128,5 (C_6H_5) ; 60,0 (d ; $^2J_{\text{CP}} = 22,6$ Hz ; CH_2O) ; 32,1 (d ; $^1J_{\text{CP}} = 12,8$ Hz ; CH_2P) ppm.

Synthèse du complexe de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle- κ^1 -*P-N*-phosphinoamidine chélate **11**



11

À une solution de **2** (0,100 g ; 0,121 mmol) dans 5 mL d'acétonitrile est ajouté le fluorure de césium CsF (0,018 g ; 0,121 mmol ; 1 éq). Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation pendant 1 h à température ambiante. Le solvant est évaporé et le mélange réactionnel est dissout dans 5 mL de dichlorométhane. Le ligand 2-hydroxyethylidiphénylphosphine **X2** (0,027 g ; 0,121 mmol ; 1 éq) en solution dans 3 mL de dichlorométhane est additionné au mélange réactionnel. Le mélange est maintenu sous agitation pendant 3 h à température ambiante. La solution est ensuite refroidie à 0°C, filtrée et puis évaporée. Le résidu est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice. L'élution des impuretés s'effectue avec le mélange de solvants acétone/méthanol avec un gradient en méthanol allant de 0 à 15%. L'élution du produit **11** s'effectue avec le même mélange de solvant et à partir de 15% de méthanol. Après séchage sous vide, le complexe **11** est isolé sous forme d'une poudre jaune-orange. (Masse obtenue = 0,046 g ; Masse molaire = 770,24 g/mol).

Rendement : 50 %.

Isomère 11a

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (202,5 MHz ; CD_2Cl_2) : $\delta = 74,1$ (d ; $^2J_{\text{PP}} = 38,5$ Hz ; PPh_2N) ; 21,6 (d ; $^2J_{\text{PP}} = 38,5$ Hz ; Ph_2PCH_2) ppm.

RMN ^1H (500,3 MHz ; CD_2Cl_2) : $\delta = 7,65-7,14$ (m ; 20H ; C_6H_5) ; 6,17 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$) ; 5,13 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$) ; 4,97 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$) ; 4,46 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ; 4,15 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$) ; 3,79 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ; 3,76 (PCH_2CH_2 ; 1H) ; 3,67 (PCH_2CH_2 ; 1H) ; 2,90 (PCH_2 ; 1H) ; 2,68 (PCH_2 ; 1H) ; 1,62 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ; 1,54 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ; 1,33 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ; 1,21 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (125,8 MHz ; CD_2Cl_2) : $\delta = 164,3$ ($\text{C}=\text{N}$) ; 159,6 (CO) ; 141,0-128,0 (C_6H_5) ; 113,6 (CCN) ; 102,8 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$) ; 89,2 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$) ; 79,3 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$) ; 79,5 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$) ; 58,9 (PCH_2CH_2) ; 55,3 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ; 47,8 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ; 32,4 (PCH_2) ; 20,7 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ; 20,4 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ; 20,0 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

Isomère 11b

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (202,5 MHz ; CD_2Cl_2) : $\delta = 75,9$ (d ; $^2J_{\text{PP}} = 38,5$ Hz ; PPh_2N) ; 23,1 (d ; $^2J_{\text{PP}} = 38,5$ Hz ; Ph_2PCH_2) ppm.

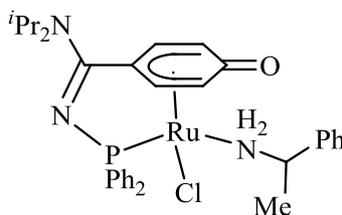
RMN ^1H (500,3 MHz ; CD_2Cl_2) : $\delta = 7,65$ -7,14 (m ; 20H ; C_6H_5) ; 6,16 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$) ; 5,07 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$) ; 4,97 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$) ; 4,49 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ; 3,97 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$) ; 3,80 (PCH_2CH_2 ; 1H) ; 3,79 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ; 3,80 (PCH_2CH_2 ; 1H) ; 2,95 (PCH_2 ; 1H) ; 2,60 (PCH_2 ; 1H) ; 1,60 ($\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$) ; 1,54 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ; 1,35 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ; 1,23 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (125,8 MHz ; CD_2Cl_2) : $\delta = 164,4$ ($\text{C}=\text{N}$) ; 159,8 (CO) ; 141,0-128,0 (C_6H_5) ; 114,5 (CCN) ; 103,7 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$) ; 87,8 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$) ; 78,7 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$) ; 79,2 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$) ; 58,7 (PCH_2CH_2) ; 55,3 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ; 47,8 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ; 32,3 (PCH_2) ; 20,7 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ; 20,4 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ; 19,9 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

Masse (ESI, mode positif) : $m/z = 735$ [$\text{M} + \text{H} - \text{Cl}$] $^+$.

IR (ATR) : $\nu = 692$; 739 ; 1033 ; 1095 ; 1346 ; 1370 ; 1434 ; 1541 ; 2966 ; 3051 ; 3339 cm^{-1}

Synthèse du complexe de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle- κ^1 -P-N-phosphinoamidine chélate 12



12

À une solution de **2** (0,100 g ; 0,121 mmol) dans 5 mL d'acétonitrile est ajouté le fluorure de césium CsF (0,018 g ; 0,121 mmol ; 1 éq). Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation pendant 1 h à température ambiante. Le ligand (S)-benzylamine est ensuite ajouté (0,015 g ; 0,121 mmol ; 1 éq) et le mélange réactionnel est laissé sous agitation pendant 4 h à température ambiante. Le solvant est ensuite évaporé et le produit est extrait avec 2*5 mL de dichlorométhane refroidi à 0°C puis purifié sur colonne de gel de silice. Les impuretés sont éluées avec le mélange de solvants acétone/pentane : 1/1 et le produit est élué avec le mélange de solvants méthanol/acétone : 2/8. Après séchage sous vide, le produit (mélange de 2 diastéréoisomères) est isolé sous forme d'une poudre jaune-orange (Masse obtenue = 0,060 g ; Masse molaire = 661,18 g/mol).

Rendement : 75 %

Diastéréoisomère 12a

RMN ³¹P{¹H} (202,5 MHz ; CD₂Cl₂) : δ = 75,7 (s)

RMN ¹H (500,3 MHz ; CD₂Cl₂) : δ = 6,84 – 8,31 (m ; 15H ; C₆H₅) ; 4,98 (1H ; C₆H₄O) ; 4,55 (d ; 1H ; C₆H₄O) ; 4,33 (1H ; C₆H₄O) ; 4,32 (1H ; CH(CH₃)₂) ; 3,86 (1H ; CH(CH₃)₂) ; 3,23 (1H ; CHCH₃) ; 2,82 (2H ; NH₂) ; 1,83 (3H ; CH(CH₃)₂) ; 1,73 (3H ; CH(CH₃)₂) ; 1,21 (6H ; CH(CH₃)₂) ; 0,94 (d ; J_{HH} = 10,0 Hz ; 3H ; CHCH₃) ppm.

RMN ¹³C{¹H} (125,8 MHz ; CD₂Cl₂) : δ = 166,8 (d ; J_{CP} = 14,0 Hz ; C=N) ; 158,3 (s ; CO) ; 125,3 – 143,8 (C₆H₅) ; 104,3 (d ; J_{CP} = 8,8 Hz ; C_p-CO) ; 87,0 (s ; C_{(III)6}H₄O) ; 82,7 (d ; J_{CP} = 6,2 Hz ; C_{(III)6}H₄O) ; 70,9 (d ; J_{CP} = 15,1 Hz ; C_{(III)6}H₄O) ; 55,8 (s, CHCH₃) ; 55,2 (s ; CH(CH₃)₂) ; 47,7 (s ; CH(CH₃)₂) ; 25,3 (s, CHCH₃) ; 20,6 (s ; CH(CH₃)₂) ; 20,4 (s ; CH(CH₃)₂) ; 19,9 (s ; CH(CH₃)₂) ppm.

RMN ¹⁵N (50,7 MHz ; CD₂Cl₂ ; HMBC ¹H-¹⁵N / CNST = 5 Hz) : -369 (NH₂) ; -238 (C=N) ppm.

Diastéréoisomère 12b

RMN ³¹P{¹H} (202,5 MHz ; CD₂Cl₂) : δ = 77,7 (s) ppm.

RMN ¹H (500,3 MHz ; CD₂Cl₂) : δ = 6,84 - 8,31 (m ; 15H ; C₆H₅) ; 5,05 (1H ; C₆H₄O) ; 4,98 (1H ; C₆H₄O) ; 4,90 (1H ; C₆H₄O) ; 4,80 (1H ; C₆H₄O) ; 4,32 (1H ; CH(CH₃)₂) ; 4,00 (1H ; CHCH₃) ; 3,81 (1H ; CH(CH₃)₂) ; 2,47 (2H ; NH₂) ; 1,69 (3H ; CH(CH₃)₂) ; 1,66 (3H ; CH(CH₃)₂) ; 1,41 (d ; J_{HH} = 5,0 Hz ; 3H ; CHCH₃) ; 1,21 (6H ; CH(CH₃)₂) ppm.

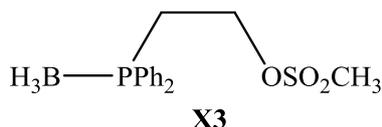
RMN ¹³C{¹H} (125,8 MHz ; CD₂Cl₂) : δ = 167,0 (d ; J_{CP} = 14,0 Hz ; C=N) ; 158,7 (s ; CO) ; 125,3 - 144,1 (C₆H₅) ; 104,0 (d ; J_{CP} = 8,8 Hz ; C_p-CO) ; 87,1 (s ; C_{(III)6}H₄O) ; 82,2 (s ; C_{(III)6}H₄O) ; 72,1 (d ; J_{CP} = 15,1 Hz ; C_{(III)6}H₄O) ; 59,0 (s, CHCH₃) ; 55,2 (s ; CH(CH₃)₂) ; 47,7 (s ; CH(CH₃)₂) ; 25,6 (s, CHCH₃) ; 20,6 (s ; CH(CH₃)₂) ; 20,2 (s ; CH(CH₃)₂) ; 20,0 (s ; CH(CH₃)₂) ppm.

RMN ¹⁵N (50,7 MHz ; CD₂Cl₂ ; HMBC ¹H-¹⁵N / CNST = 5 Hz) : -364 (NH₂) , -238 (C=N) ppm

Masse (FAB, mode positif) : m/z = 663 [M + 2]⁺ ; 541 [M - [NH₂C*(Me)(Ph)] + 1]⁺.

IR (ATR) : 698 ; 895 ; 1034 ; 1101 ; 1371 ; 1459 ; 1541 ; 2960 ; 3293 ; 3378

Synthèse du X3



À une solution de 2-hydroxyéthylidiphénylphosphine **X2** (0,115 g, 0,500 mmol) dans 25 mL de THF est additionné à -20°C une solution 1M de BH₃.THF dans le THF (0,5 mL ; 0,500 mmol ; 1 équ). Le mélange réactionnel est maintenu 15 min sous agitation à -20°C. Le solvant THF est évaporé et le

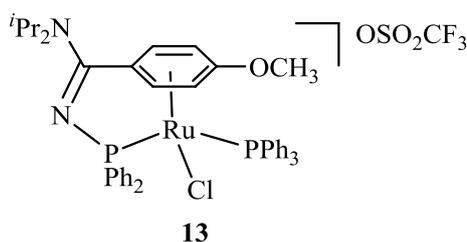
résidu est redissout dans 25 mL de dichlorométhane. Le chlorure de méthanesulfonyle $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ (0,057 g ; 0,039 mL ; 1 éq) et le carbonate de césium Cs_2CO_3 (0,162 g ; 1 éq) sont additionnés et le mélange maintenu sous agitation à 40°C pendant 6 h. Le solvant dichlorométhane est ensuite évaporé et le résidu est lavé avec 2 x 25 mL de pentane. Après séchage sous vide, le produit **X3** est obtenu sous forme d'une huile incolore (Masse obtenue = 0,109 g ; Masse molaire = 322,17 g/mol).

Rendement : 68%

RMN ^{31}P { ^1H } (121,49 MHz ; CD_2Cl_2 ; 25°C) : $\delta = 12,1$ (m large) ppm.

RMN ^1H (300,13 MHz ; CD_2Cl_2 ; 25°C) : $\delta = 7,76$ -7,51 (m ; 10 H ; C_6H_5) ; 4,47 (m ; 2H ; OCH_2) ; 2,90 (s ; 3H ; CH_3) ; 2,81 (m ; 2H ; CH_2P) ; 1,00 (m large ; 3H ; BH_3) ppm.

Synthèse du complexe de ruthénium(II) η^6 -méthoxybenzène- κ^1 -P-N-phosphinoamidine chélate **13**



À une solution du complexe **5** (0,185 g ; 0,230 mmol) dans 15 mL de dichlorométhane est additionné, à température ambiante, le méthyltriflate (0,025 mL ; 0,230 mmol ; 1 éq). Le mélange réactionnel est laissé sous agitation pendant 2 h à température ambiante. Le solvant est ensuite évaporé et le résidu est lavé avec 2 x 15 mL de diéthyléther. Après séchage sous vide, le produit **13** est isolé sous forme d'une poudre jaune foncée. La cristallisation est effectuée par diffusion lente du pentane dans une solution du complexe dans l'acétone à température ambiante. (Masse obtenue = 0,200 g ; Masse molaire = 966,39 g/mol).

Rendement : 90%.

RMN ^{31}P { ^1H } (121,5 MHz ; CD_2Cl_2) : $\delta = 70,0$ (d ; $^2J_{\text{PP}} = 52,0$ Hz ; PPh_2N) ; 29,5 (d ; $^2J_{\text{PP}} = 52,0$ Hz ; PPh_3) ppm.

RMN ^1H (400,1 MHz ; CDCl_3) : $\delta = 8,00$ -6,85 (m ; 25H ; C_6H_5) ; 6,26 (m ; 1H ; $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$) ; 6,19 (d ; $^3J_{\text{HH}} = 7,2$ Hz ; 1H ; $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$) ; 5,60 (m ; 1H ; $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$) ; 4,18 (m ; 1H ; $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$) ; 4,10 (sept ;

$^3J_{\text{HH}} = 6,4 \text{ Hz}$; 1H ; NCH ; 3,94 (s ; 3H ; OCH_3) ; 3,81 (sept ; $^3J_{\text{HH}} = 6,8 \text{ Hz}$; 1H ; NCH) ; 1,80 (d ; $^3J_{\text{HH}} = 6,8 \text{ Hz}$; 3H ; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ; 1,58 (d ; $^3J_{\text{HH}} = 6,8 \text{ Hz}$; 3H ; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ; 1,18 (d ; $^3J_{\text{HH}} = 6,8 \text{ Hz}$; 3H ; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ; 1,10 (d ; $^3J_{\text{HH}} = 6,4 \text{ Hz}$; 3H ; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

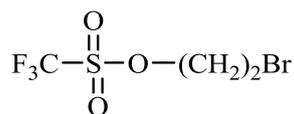
RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75,5 MHz ; CDCl_3) : $\delta = 162,8$ (d ; $J_{\text{CP}} = 12,9 \text{ Hz}$; $\text{C}=\text{N}$) ; 138,5 (s ; CO) ; 133,1 (s ; C_6H_5) ; 132,1 (d ; $J_{\text{CP}} = 10,4 \text{ Hz}$; C_6H_5) ; 130,8 (d ; $J_{\text{CP}} = 10,4 \text{ Hz}$; C_6H_5) ; 128,6 (d ; $J_{\text{CP}} = 10,3 \text{ Hz}$; C_6H_5) ; 128,2 (d ; $J_{\text{CP}} = 10,9 \text{ Hz}$; C_6H_5) ; 118,7 (s ; $\text{C}_{\text{p-CO}}$) ; 96,0 (d ; $J_{\text{CP}} = 7,5 \text{ Hz}$; $\text{C}_{(\text{III})6}\text{H}_4\text{O}$) ; 90,1 (d ; $J_{\text{CP}} = 7,4 \text{ Hz}$; $\text{C}_{(\text{III})6}\text{H}_4\text{O}$) ; 83,3 (s ; $\text{C}_{(\text{III})6}\text{H}_4\text{O}$) ; 82,5 (d ; $J_{\text{CP}} = 5,9 \text{ Hz}$; $\text{C}_{(\text{III})6}\text{H}_4\text{O}$) ; 58,0 (s ; OCH_3) ; 56,7 (s ; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ; 48,5 (s ; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ; 20,4 (s ; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ; 20,2 (s ; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ; 20,1 (s ; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

Masse (FAB, mode positif) : $m/z = 817$ [M] $^+$; 782 [$\text{M}-\text{Cl}$] $^+$.

IR (ATR) : $\nu = 692$; 1029 ; 1091 ; 1149 ; 1259 ; 1434 ; 1548 ; 1576 ; 2965 ; 3058 cm^{-1}

Température de décomposition : 124°C

Synthèse du 2-bromoéthyltriflate **X4**



X4

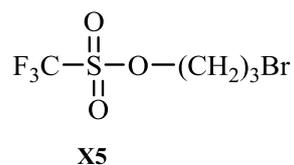
2 mL d'anhydride triflique (11,769 mmol, 2 éq) sont dissouts dans 100 mL de dichlorométhane et la solution est refroidie à -20°C. La pyridine anhydre (0,960 mL ; 11,769 mmol ; 2 éq) est ensuite additionnée lentement à la solution, l'ajout est accompagné par la formation d'un sel blanc très dense. Le mélange est laissé sous agitation pendant 30 min à -20°C. Le 2-bromoéthanol (0,417 mL ; 0,735 g ; 5,884 mmol ; 1 éq) est ajouté lentement à -20°C et le mélange réactionnel est laissé sous agitation pendant 1 h supplémentaire à la même température. La suspension devient moins dense. Après évaporation du solvant dichlorométhane, le produit **X4** est séparé du résidu de la réaction par un système de distillation sous vide « piège à piège ». Le produit est isolé sous forme d'une huile incolore (Masse obtenue = 1,815 g ; Masse molaire = 257,03 g/mol).

Rendement : 60%

RMN ^1H (300,1 MHz ; CD_2Cl_2) : $\delta = 4,81$ (t ; $J_{\text{HH}} = 6,0 \text{ Hz}$; 2H ; CH_2O) ; 3,67 (t ; $J_{\text{HH}} = 6,0 \text{ Hz}$; 2H ; CH_2Br) ppm.

RMN ^{13}C (75,5 MHz ; CD_2Cl_2) : $\delta = 26,7$ (s ; CH_2Br) ; 74,9 (s ; CH_2O) ppm.

Synthèse du 3-bromopropyltriflate **X5**

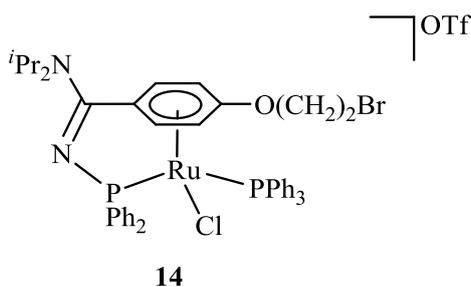


2 mL d'anhydride triflique (11,769 mmol, 2 éq) sont dissouts dans 100 mL de dichlorométhane et la solution est refroidie à -20°C. La pyridine anhydre (0,960 mL ; 11,769 mmol ; 2 éq) est ensuite additionnée lentement à la solution, l'ajout est accompagné par la formation d'un sel blanc très dense. Le mélange est laissé sous agitation pendant 30 min à -20°C. Le 3-bromopropanol (0,817 g ; 5,884 mmol ; 1 éq) est ajouté lentement à -20°C et le mélange réactionnel est laissé sous agitation pendant 1 h supplémentaire à la même température. La suspension devient moins dense. Après évaporation du solvant dichlorométhane, le produit est séparé du résidu de la réaction par un système de distillation sous vide « piège à piège ». Le produit **X5** est isolé sous forme d'une huile incolore (Masse obtenue = 1,914 g ; Masse molaire = 271,05 g/mol).

Rendement : 60%

RMN ¹H (300,1 MHz ; CDCl₃) : δ = 4,72 (t ; $J_{\text{HH}} = 6,3$ Hz ; 2H ; OCH₂), 3,52 (t ; $J_{\text{HH}} = 6,3$ Hz ; 2H ; CH₂Br) ; 2,37 (m ; 2H ; CH₂CH₂Br) ppm.

Synthèse du complexe de ruthénium(II) η^6 -2-bromoéthylbenzène- κ^1 -P-N-phosphinoamidine chélate **14**



À une solution du complexe **5** (0,075 g ; 0,093 mmol) dans 5 mL de dichlorométhane est additionné, à température ambiante, le 2-bromoéthyltriflate **X4** (0,024 g ; 0,093 mmol ; 1 éq). Le mélange réactionnel est laissé sous agitation pendant 4 h à température ambiante. Le solvant est ensuite évaporé et le résidu est lavé avec 2 x 5 mL de diéthyléther. Après séchage sous vide, le produit **14** est isolé sous forme d'une poudre jaune. La cristallisation est effectuée par diffusion lente du pentane dans une solution du complexe dans l'acétone à température ambiante. (Masse obtenue = 0,089 g ; Masse molaire = 1059,31 g/mol).

Rendement : 90%

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121,5 MHz ; CD_2Cl_2) : $\delta = 69,4$ (d ; $J_{\text{PP}} = 52,6$ Hz ; PPh_2N) ; $29,6$ (d ; $J_{\text{PP}} = 52,6$ Hz ; PPh_3) ppm.

RMN ^1H (400,1 MHz ; CD_2Cl_2) : $\delta = 8,04$ - $6,87$ (m ; 25H ; C_6H_5) ; $6,50$ (d ; $^3J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz ; 1H ; $\text{CH}_{o\text{-CO}}$) ; $6,27$ (d ; $^3J_{\text{HH}} = 7,2$ Hz ; 1H ; $\text{CH}_{m\text{-CO}}$) ; $5,65$ (d ; $^3J_{\text{HH}} = 6,0$ Hz ; 1H ; $\text{CH}_{o\text{-CO}}$) ; $4,73$ (m ; 1H ; OCH_2) ; $4,51$ (m ; 1H ; OCH_2) ; $3,93$ (sept ; $^3J_{\text{HH}} = 6,4$ Hz ; 1H ; NCH) ; $3,86$ (m ; 1H ; $\text{CH}_{m\text{-CO}}$) ; $3,84$ (m ; 1H ; NCH) ; $3,79$ (t ; $^3J_{\text{HH}} = 5,6$ Hz ; 2H ; CH_2Br) ; $1,84$ (d ; $^3J_{\text{HH}} = 7,2$ Hz ; 3H ; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ; $1,62$ (d ; $^3J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz ; 3H ; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ; $1,17$ (d ; $^3J_{\text{HH}} = 6,4$ Hz ; 3H ; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ; $1,07$ (d ; $^3J_{\text{HH}} = 6,4$ Hz ; 3H ; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

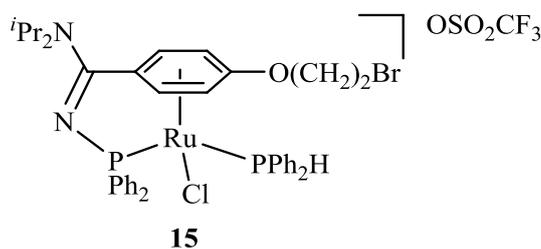
RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100,6 MHz ; CD_2Cl_2) : $\delta = 162,9$ (d ; $J_{\text{CP}} = 13,1$ Hz ; $\text{C}=\text{N}$) ; $143,2$ (d ; $J_{\text{CP}} = 54,8$ Hz ; C_6H_5) ; $137,0$ (d ; $J_{\text{CP}} = 6,4$ Hz ; CO) ; $131,8$ (d ; $J_{\text{CP}} = 10,5$ Hz ; C_6H_5) ; $130,0$ (d ; $J_{\text{CP}} = 3,0$ Hz ; C_6H_5) ; $128,6$ (d ; $J_{\text{CP}} = 9,6$ Hz ; C_6H_5) ; $128,2$ (d ; $J_{\text{CP}} = 1,8$ Hz ; C_6H_5) ; $118,2$ (d ; $J_{\text{CP}} = 7,9$ Hz ; $\text{C}_{p\text{-CO}}$) ; $97,2$ (d ; $J_{\text{CP}} = 8,0$ Hz ; $\text{C}_{m\text{-CO}}$) ; $91,1$ (d ; $J_{\text{CP}} = 8,3$ Hz ; $\text{C}_{o\text{-CO}}$) ; $83,4$ (s ; $\text{C}_{m\text{-CO}}$) ; $82,8$ (d ; $J_{\text{CP}} = 6,9$; $\text{C}_{o\text{-CO}}$) ; $70,4$ (s ; OCH_2) ; $56,5$ (s ; NCH) ; $48,3$ (s ; NCH) ; $28,7$ (s ; CH_2Br) ; $20,4$ (s ; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ; $20,2$ (s large ; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ; $20,1$ (s ; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ; $20,1$ (s ; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

Masse (FAB, mode positif) : $m/z = 911$ [$\text{M}+2$] $^+$; 802 [$\text{M}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$] $^+$; 767 [$\text{M}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}-\text{Cl}$] $^+$.

IR : $\nu = 637$; 692 ; 787 ; 999 ; 1029 ; 1092 ; 1153 ; 1227 ; 1264 ; 1435 ; 1551 ; 1577 ; 2222 ; 2972 ; 3058 cm^{-1}

Température de décomposition : 204°C

Synthèse du complexe de ruthénium(II) η^6 -2-bromoéthylbenzène- κ^1 -P-N-phosphinoamidine chélate **15**



À une solution du complexe **9.MeOH** (0,052 g ; 0,068 mmol) dans 4 mL de dichlorométhane est additionné, à température ambiante, le 2-bromoéthyltriflate **X4** (0,018 g ; 0,068 mmol ; 1 éq). Le mélange réactionnel est laissé sous agitation pendant 2 h à température ambiante. La couleur de la solution initialement orange devient jaune. Le volume du solvant est ensuite réduit jusqu'à l'obtention d'une solution saturée puis 5 mL d' Et_2O sont ajoutés pour précipiter le produit. Après séchage sous vide, le produit **15** est isolé sous forme d'une poudre jaune. La cristallisation est effectuée par

diffusion lente du pentane dans une solution du complexe **15** dans le dichlorométhane à température ambiante (Masse obtenue = 0,058 g ; Masse molaire = 999,26 g/mol).

NB : Le changement de couleur de la solution (orange → jaune) est visible qu'avec une concentration du produit de départ 0,017 mmol. Au-delà de cette concentration, nous n'observons pas de changement de couleur.

Rendement : 85%.

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121,5 MHz ; CD_2Cl_2): $\delta = 72,4$ (d ; $J_{\text{PP}} = 56,4$ Hz ; PPh_2N) ; $33,1$ (d ; $J_{\text{PP}} = 56,4$ Hz ; Ph_2PH) ppm.

RMN ^{31}P (121,5 MHz ; CD_2Cl_2): $\delta = 72,4$ (d ; $J_{\text{PP}} = 56,4$ Hz ; PPh_2N) ; $33,1$ (dd ; $^1J_{\text{PH}} = 419,3$ Hz ; $J_{\text{P}} = 56,4$ Hz ; Ph_2PH) ppm.

RMN ^1H (400,1 MHz ; CD_2Cl_2): $\delta = 8,36$ - $7,06$ (C_6H_5) ; $6,44$ (d ; $J_{\text{HH}} = 6,0$ Hz ; 1H ; $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$) ; $6,32$ (s ; 2H ; $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$) ; $6,22$ (s ; 1H ; PPh_2H) ; $5,42$ (d ; $J_{\text{HH}} = 5,7$ Hz ; 1H ; $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$) ; $4,28$ (sept ; $J_{\text{HH}} = 6,6$ Hz ; 1H ; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ; $3,92$ (m ; 1H ; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ; $3,81$ (m ; 1H ; CH_2O) ; $3,43$ (m ; 2H ; CH_2Br) ; $3,16$ (m ; 1H ; CH_2O) ; $1,69$ (d ; $J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz ; 3H ; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ; $1,63$ (d ; $J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz ; 3H ; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ; $1,44$ (d ; $J_{\text{HH}} = 6,6$ Hz ; 3H ; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ; $1,26$ (d ; $J_{\text{HH}} = 6,6$ Hz ; 3H ; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

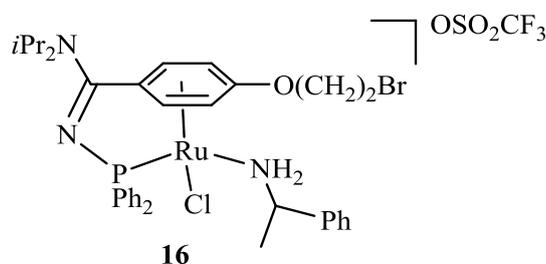
RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75,5 MHz ; CD_2Cl_2): $\delta = 163,1$ (d ; $J_{\text{CP}} = 13,1$ Hz C=N) ; $141,7$ - $116,8$ (C_6H_5) ; $137,6$ (d ; $J_{\text{CP}} = 5,1$ Hz ; CO) ; $114,4$ (d ; $J_{\text{CP}} = 7,9$ Hz ; $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$) ; $99,8$ (d ; $J_{\text{CP}} = 7,7$ Hz ; $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$) ; $93,6$ (d ; $J_{\text{CP}} = 10,0$ Hz ; $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$) ; $83,9$ (d ; $J_{\text{CP}} = 7,5$ Hz ; $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$) ; $75,1$ (s ; $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$) ; $69,2$ (s ; OCH_2) ; $56,8$ (s ; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ; $48,4$ (s ; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ; $27,8$ (s ; CH_2Br) ; $20,5$ (s ; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ; $20,5$ (s ; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ; $20,2$ (s ; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ; $19,7$ (s ; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

Masse (ESI, mode positif) : $m/z = 835$ [$\text{M}+2$] $^+$

IR (ATR) : $\nu = 692$; 1030 ; 1154 ; 1290 ; 1436 ; 1548 ; 1575 ; 2972 cm^{-1}

Température de décomposition : 180°C

Synthèse du complexe de ruthénium(II) η^6 -2-bromoéthylbenzène- κ^1 -*P-N*-phosphinoamidine chélate **16**



À une solution de **12** (0,100 g ; 0,151 mmol) dans 5 mL de dichlorométhane est additionné, à température ambiante, le 2-bromoéthyltriflate **X4** (0,039 g ; 0,151 mmol ; 1 équ). Le mélange

réactionnel est laissé sous agitation pendant 3 h à température ambiante. Le volume du solvant est ensuite réduit jusqu'à l'obtention d'une solution saturée puis 5 mL d'Et₂O sont ajoutés pour précipiter le produit. Après séchage sous vide, le produit **16** est isolé sous forme d'une poudre jaune (Masse obtenue = 0,093 g ; Masse molaire = 769,14 g/mol).

Rendement : 80%.

Diastéréoisomère 16a :

RMN ³¹P{¹H} (202,5 MHz ; CD₂Cl₂) : δ = 79,6 (s) ppm.

RMN ¹H (500,3 MHz ; CD₂Cl₂) : δ = 8,10 – 6,9 (m ; 15H ; C₆H₅) ; 5,98 (1H ; C₆H₄O) ; 5,89 (1H ; C₆H₄O) ; 5,79 (1H ; C₆H₄O) ; 5,60 (1H ; C₆H₄O) ; 4,41 (1H ; CH₂O) ; 4,21 (1H ; CH₂O) ; 4,11 (1H ; CHCH₃) ; 3,62 (2H ; CH₂Br) ; 2,64 (2H ; NH₂) ; 1,34 (3H ; CHCH₃) ppm.

RMN ¹³C{¹H} (125,8 MHz ; CD₂Cl₂) : δ = 164,3 (C=N) ; 136,8 (CO) ; 126,4 – 143,0 (C₆H₅) ; 117,4 (CC=N) ; 82,4 (C₆H₄O) ; 81,7 (C₆H₄O) ; 79,1 (C₆H₄O) ; 74,0 (C₆H₄O) ; 69,7 (CH₂O) ; 56,0 (CHCH₃) ; 28,4 (CH₂Br) ; 23,3 (CHCH₃) ppm.

Diastéréoisomère 16b :

RMN ³¹P{¹H} (202,5 MHz ; CD₂Cl₂) : δ = 80,2 (s) ppm.

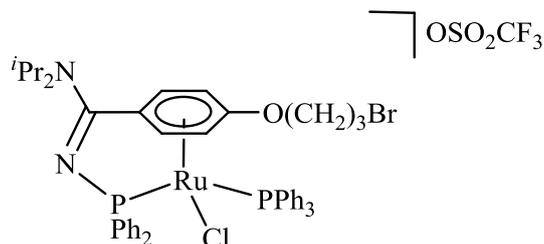
RMN ¹H (500,3 MHz ; CD₂Cl₂) : δ = 8,10 – 6,9 (m ; 15H ; C₆H₅) ; 5,96 (1H ; C₆H₄O) ; 5,64 (1H ; C₆H₄O) ; 5,58 (1H ; C₆H₄O) ; 4,77 (1H ; C₆H₄O) ; 3,83 (1H ; CH₂O) ; 4,40 (1H ; CHCH₃) ; 4,21 (1H ; CH₂O) ; 4,09 (1H ; CH(CH₃)₂) ; 3,70 (2H ; CH₂Br) ; 1,37 (3H ; CH(CH₃)₂) ; 1,22 (6H ; CH(CH₃)₂) ; 1,07 (3H ; CHCH₃) ppm.

RMN ¹³C{¹H} (125,8 MHz ; CD₂Cl₂) : δ = 164,6 (C=N) ; 137,1 (s ; CO) ; 127,6 – 142,4 (C₆H₅) ; 116,1 (CC=N) ; 83,9 (C₆H₄O) ; 79,8 (C₆H₄O) ; 78,9 (C₆H₄O) ; 75,0 (C₆H₄O) ; 69,1 (CH₂O) ; 55,0 (CHCH₃) ; 28,5 (CH₂Br) ; 25,1 (CHCH₃) ppm.

Masse (ESI, mode positif) : m/z = 770 [M + 2]⁺ ; 649 [M-[NH₂C*(Me)(Ph)]+2]⁺ ; 541 [M-CH₂CH₂Br-[NH₂C*(Me)(Ph)]+1]⁺.

IR (ATR) : 638 ; 698 ; 831 ; 1031 ; 1100 ; 1156 ; 1247 ; 12872 ; 1436 ; 1550 ; 1574 cm⁻¹

Synthèse du complexe de ruthénium(II) η^6 -3-bromopropylbenzène- κ^1 -*P-N*-phosphinoamidine chélate **17**



17

À une solution du complexe **5** (0,075 g ; 0,093 mmol) dans 5 mL de dichlorométhane est additionné, à température ambiante, le 3-bromopropyltriflate **X5** (0,015 mL ; 0,026 g ; 0,093 mmol ; 1 équ). Le mélange réactionnel est laissé sous agitation pendant 4 h à température ambiante. Le solvant est ensuite évaporé et le résidu est lavé avec 2 x 5 mL de diéthyléther. Après séchage sous vide, le produit **17** est isolé sous forme d'une poudre jaune (Masse obtenue = 0,089 g ; Masse molaire = 1073,34 g/mol).

Rendement : 90%

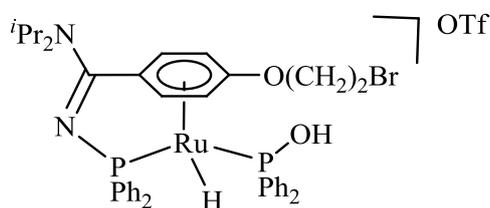
RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121,5 MHz ; CDCl_3) : δ = 70,3 (s ; PPh_2N) ; 29,4 (d ; $J_{\text{PP}} = 50,2$ Hz ; PPh_3) ppm.

RMN H^1 (400,1 MHz ; CD_2Cl_2) : δ = 7,99-7,10 (m ; 25 H ; C_6H_5) ; 6,48 (d ; $^3J_{\text{HH}} = 6,4$ Hz ; 1H ; $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$) ; 6,35 (s ; 1H ; $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$) ; 5,50 (s ; 1H ; $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$) ; 4,50 (m ; 1H ; OCH_2) ; 4,25 (m ; 1H ; OCH_2) ; 4,00 (m ; 1H ; NCH) ; 3,70 (m ; 2H ; CH_2Br) ; 3,56 (m ; 1H ; NCH) ; 2,41 (m ; 2H ; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$) ; 1,81 (d ; $^3J_{\text{HH}} = 7,2$ Hz ; 3H ; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ; 1,61 (d ; $^3J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz ; 3H ; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ; 1,25 (m ; 3H ; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ; 1,11 (m ; 3H ; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100,6 MHz ; CD_2Cl_2) : δ = 162,7 (s ; $\text{C}=\text{N}$) ; 137,9 (s ; CO) ; 133,8 (s ; C_6H_5) ; 132,2 (s ; C_6H_5) ; 131,0 (s ; C_6H_5) ; 130,9 (s ; C_6H_5) ; 128,6 (d ; $J_{\text{CP}} = 9,1$ Hz ; C_6H_5) ; 128,3 (d ; $J_{\text{CP}} = 11,0$ Hz ; C_6H_5) ; 122,3 (s ; CF_3) ; 119,1 (s ; $\text{CC}=\text{N}$) ; 96,7 (s ; $\text{C}(\text{III})_6\text{H}_4\text{O}$) ; 90,5 (s ; $\text{C}(\text{III})_6\text{H}_4\text{O}$) ; 83,6 (s ; $\text{C}(\text{III})_6\text{H}_4\text{O}$) ; 82,9 (s ; $\text{C}(\text{III})_6\text{H}_4\text{O}$) ; 69,2 (s ; OCH_2) ; 55,7 (s ; NCH) ; 48,2 (s ; NCH) ; 32,1 (s ; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$) ; 29,0 (s ; CH_2Br) ; 20,4 (s ; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ; 20,3 (s ; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ; 20,0 (s ; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

Masse (FAB, mode positif) : $m/z = 925$ [$\text{M} + 2$] $^+$; 803 [$\text{M} - (\text{CH}_2)_3\text{Br} + 1$] $^+$; 767 [$\text{M} - (\text{CH}_2)_3\text{Br} - \text{Cl}$] $^+$.

Synthèse du complexe de ruthénium(II) hydruro η^6 -2-bromoéthylbenzène- κ^1 -*P*-*N*-phosphinoamidine chélate **19**



19

À une solution du complexe **15** (0,050 g ; 0,068 mmol) dans 4 mL de THF est additionnée à -100°C une solution 2,5 M de BuLi dans l'hexane (0,009 mL ; 0,068 mmol). La solution initialement orange vire immédiatement au rouge, le mélange réactionnel est maintenu sous agitation pendant 1 h à -100°C. Le volume du solvant dichlorométhane est ensuite réduit jusqu'à obtenir une solution saturée puis 5 mL d'Et₂O sont ajoutés à température ambiante pour précipiter le produit. Après séchage sous vide, le produit **19** est isolé sous forme d'une poudre orange foncé (Masse obtenue = 0,055 g ; Masse molaire = 964,77 g/mol).

Rendement : 85%

RMN ³¹P{¹H} (202,54 MHz ; THF): δ = 97,3 (d ; J_{PP} = 42,5 Hz ; PPh₂N) ; 87,6 (d ; J_{PP} = 42,5 Hz ; Ph₂PO) ppm.

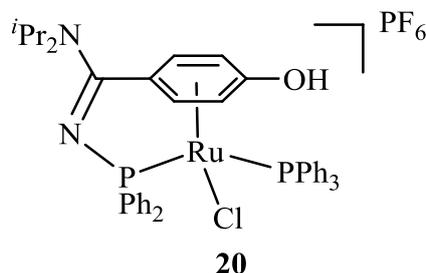
RMN ¹H (500,33 MHz ; THF): δ = 8,91-7,80 (C₆H₅) ; 6,95 (d ; J_{HH} = 5,00 Hz ; 1H ; CH_{m-CO}) ; 6,44 (s large ; 1H ; CH_{m-CO}) ; 6,13 (d ; J_{HH} = 5,00 Hz ; 1H ; CH_{m-CO}) ; 5,81 (d ; J_{HH} = 5,00 Hz ; 1H ; CH_{m-CO}) ; 4,14 (sept ; J_{HH} = 6,6 Hz ; 1H ; NCH(CH₃)₂) ; 3,65 (m ; 1H ; NCH(CH₃)₂) ; 3,63 (m ; 1H ; CH₂O) ; 3,46 (m ; 1H ; CH₂O) ; 2,95 (m ; 1H ; CH₂Br) ; 2,72 (m ; 1H ; CH₂Br) ; 1,38 (d ; J_{HH} = 6,90 Hz ; 3H ; NCH(CH₃)₂) ; 1,35 (d ; J_{HH} = 6,9 Hz ; 3H ; NCH(CH₃)₂) ; 1,29 (d ; J_{HH} = 6,6 Hz ; 3H ; NCH(CH₃)₂) ; 1,22 (d ; J_{HH} = 6,6 Hz ; 3H ; NCH(CH₃)₂) ; -8,80 (dd ; $^2J_{(PN)H}$ = 40,0 Hz ; $^2J_{(PO)H}$ = 30,0 Hz ; RuH) ppm

RMN ¹³C{¹H} (125,80 ; MHz ; THF): δ 162,3 (d ; J_{CP} = 13,10 Hz ; C=N) ; 126,2-132,6 (C₆H₅) ; 150,0 (OPC) ; 148,4 (OPC) ; 140,2 (NPC_{ph}) ; 139,3 (NPC_{ph}) ; 128,7 (s ; CO) ; 126,9 (d ; J_{CP} = 7,95 Hz ; C_{p-CO}) ; 87,4 (s ; C_{m-CO}) ; 85,9 (s ; C_{o-CO}) ; 78,0 (d ; J_{CP} = 8,81 Hz ; C_{m-CO}) ; 76,9 (s ; C_{o-CO}) ; 68,2 (s ; OCH₂) ; 55,2 (s ; NCH(CH₃)₂) ; 46,9 (s ; NCH(CH₃)₂) ; 28,8 (s ; CH₂Br) ; 19,7 (s ; NCH(CH₃)₂) ; 19,6 (s ; NCH(CH₃)₂) ; 19,4 (s ; NCH(CH₃)₂) ; 19,2 (s ; NCH(CH₃)₂) ppm.

Masse (ESI, mode positif) : m/z = 817,11 [M + 2]⁺

IR (ATR) : ν = 693 ; 829 ; 1031 ; 1096 ; 1154 ; 1246 ; 1435 ; 1551 ; 1574 ; 1648 ; 3418 cm⁻¹

Synthèse du complexe de ruthénium(II) η^6 -2-bromoéthylbenzène- κ^1 -*P-N*-phosphinoamidine chélate **20**



À une solution du complexe **5** (0,100 g ; 0,124 mmol) dans 5 mL de dichlorométhane est additionné, à température ambiante de l'acide chlorhydrique HCl en solution 1M dans l'éther (0,125 mL ; 0,125 mmol ; 1 éq). Le mélange réactionnel est laissé sous agitation pendant 1 h à température ambiante. Le sel d'hexafluorophosphate de sodium NaPF₆ (0,294 g ; 1,75 mmol ; 7 éq) est ensuite ajouté et le mélange réactionnel est agité pendant 2 h à température ambiante. Les sels sont éliminés par filtration puis la solution est évaporée. Le résidu est lavé avec 5 mL d'Et₂O. Le produit **20** est isolé sous forme d'une poudre jaune. Les cristaux sont obtenus par diffusion lente d'Et₂O dans une solution concentrée de **20** dans le dichlorométhane (Masse obtenue = 0,105 g ; Masse molaire = 948,26 g/mol).

Rendement : 90%

RMN ³¹P{¹H} (121,5 MHz ; CD₂Cl₂) : δ = 70,2 (d ; ²J_{PP} = 52,1 Hz ; PPh₂N) ; 29,8 (d ; ²J_{PP} = 52,0 Hz ; PPh₃) ; -144,7 (sept ; ¹J_{PF} = 711,0 Hz ; PF₆) ppm.

RMN ¹H (400,13 MHz ; CDCl₃) : δ = 8,06-7,37 (m ; 2H ; C₆H₅) ; 7,36-7,11 (m ; 21H ; C₆H₅) ; 6,94-6,90 (m ; 2H ; C₆H₅) ; 6,60 (m ; 1H ; C₆H₄O) ; 6,17 (d ; ³J_{HH} = 7,2 Hz ; 1H ; C₆H₄O) ; 5,46 (m ; 1H ; C₆H₄O) ; 3,85 (sept ; ³J_{HH} = 6,4 Hz ; 2H ; CH(CH₃)₂) ; 3,45 (s ; 1H ; C₆H₄O) ; 1,83 (d ; J_{HH} = 6,9 Hz ; 3H ; CH(CH₃)₂) ; 1,6 (d ; ³J_{HH} = 6,6 Hz ; 3H ; CH(CH₃)₂) ; 1,13 (d ; ³J_{HH} = 6,6 Hz ; 3H ; CH(CH₃)₂) ; 1,01 (d ; ³J_{HH} = 6,3 Hz ; 3H ; CH(CH₃)₂) ppm.

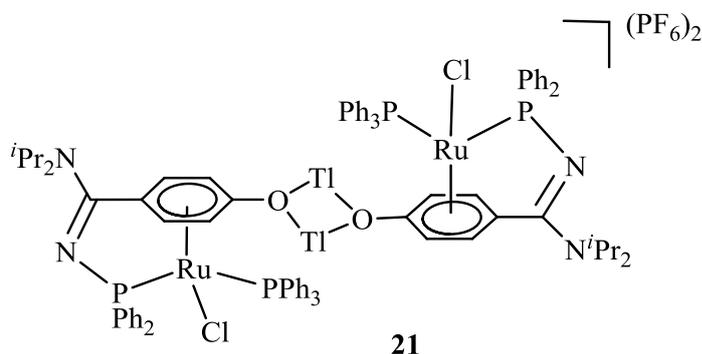
RMN ¹³C{¹H} (75,5 MHz ; CDCl₃) : δ = 163,2 (d ; J_{CP} = 13,6 Hz ; C=N) ; 143,8 (d ; J_{CP} = 53,5 Hz ; C₆H₅) ; 140,1 (d ; J_{CP} = 13,0 Hz ; C=O) ; 134,4 (d ; J_{CP} = 63,4 Hz ; C₆H₅) ; 132,5 (d ; J_{CP} = 10,7 Hz ; C₆H₅) ; 130,6 (d ; J_{CP} = 10,4 Hz ; C₆H₅) ; 128,5 (d ; J_{CP} = 9,9 Hz ; C₆H₅) ; 128,3 (d ; J_{CP} = 3,8 Hz ; C₆H₅) ; 116,7 (d ; J_{CP} = 7,2 Hz ; C₆H₄O) ; 96,5 (d ; J_{CP} = 8,1 Hz ; C₆H₄O) ; 94,2 (d ; J_{CP} = 7,8 Hz ; C₆H₄O) ; 84,7 (s ; C₆H₄O) ; 80,8 (d ; J_{CP} = 7,7 Hz ; C₆H₄O) ; 56,1 (s ; CH(CH₃)₂) ; 48,2 (s ; CH(CH₃)₂) ; 20,4 (s ; CH(CH₃)₂) ; 20,2 (s ; CH(CH₃)₂) ; 20,1 (s ; CH(CH₃)₂) ppm.

Masse (FAB, mode positif) : m/z = 803 [M]⁺ ; 767 [MCl]⁺

IR (ATR) : ν = 691 ; 832 ; 1092 ; 1434 ; 1550 ; 1575 ; 2971 ; 3057 cm⁻¹

Température de décomposition : 188°C

Synthèse du complexe dimère de ruthénium(II) η^6 -C₆H₄O₁- κ^1 -P-N-phosphinoamidine chélate **21**



À une solution du complexe **5** (0,180 g ; 0,224 mmol) dans 15 mL de dichlorométhane est additionné, à température ambiante, l'hexafluorophosphate de thallium TlPF₆ (0,078 g ; 0,224 mmol ; 1 équ). Le mélange est laissé sous agitation pendant 1 h à température ambiante. Les sels sont ensuite éliminés par filtration. Après séchage sous vide, le produit **21** est isolé sous forme d'une poudre orange. La cristallisation est effectuée par diffusion lente du pentane dans une solution du complexe dans l'acétone à température ambiante (Masse obtenue = 0,258 g ; Masse molaire = 2303,26 g/mol).

Rendement : 95%

Le dimère **21** est symétrique, les données RMN sont relatives uniquement à une seule unité monomère.

RMN ³¹P {¹H} (121,5 MHz ; CD₂Cl₂ ; 25°C) : δ = 72,4 (d ; ²J_{PP} = 52,5 Hz ; PPh₂N) ; 37,4 (d ; ²J_{PP} = 52,5 Hz ; PPh₃) ; -144,7 (sept ; ¹J_{PF} = 711,0 Hz ; PF₆) ppm.

RMN ¹H (300,1 MHz ; CDCl₃ ; 25°C) : δ = 8,07-6,83 (m ; 25H ; C₆H₅) ; 6,34 (d ; ³J_{HH} = 6,9 Hz ; 1H ; C₆H₄O) ; 6,05 (d ; ³J_{HH} = 6,6 Hz ; 1H ; C₆H₄O) ; 5,22 (d ; ³J_{HH} = 5,7 Hz ; 1H ; C₆H₄O) ; 4,10 (sept ; ³J_{HH} = 5,7 Hz ; 1H ; NCH) ; 3,88 (d ; ³J_{HH} = 4,8 Hz ; 1H ; C₆H₄O) ; 3,82 (sept ; ³J_{HH} = 6,6 Hz ; 1H ; NCH) ; 1,86 (d ; ³J_{HH} = 6,6 Hz ; 3H ; CH(CH₃)₂) ; 1,64 (d ; ³J_{HH} = 6,6 Hz ; 3H ; CH(CH₃)₂) ; 1,17 (d ; ³J_{HH} = 6,6 Hz ; 3H ; CH(CH₃)₂) ; 1,07 (d ; ³J_{HH} = 6,6 Hz ; 3H ; CH(CH₃)₂) ppm.

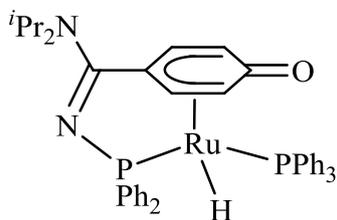
RMN ¹³C {¹H} (75,5 MHz ; CD₂Cl₂) : δ = 164,3 (d ; J_{CP} = 13,7 Hz C=N) ; 151,5 (s ; CO) ; 145,4 (d ; J_{CP} = 48,9 Hz ; C₆H₅) ; 135,1 (d ; J_{CP} = 60,1 Hz ; C₆H₅) ; 131,7 (d ; J_{CP} = 11,2 Hz ; C₆H₅) ; 130,3 (d ; J_{CP} = 2,0 Hz ; C₆H₅) ; 129,4 (d ; J_{CP} = 2,6 Hz ; C₆H₅) ; 128,6 (d ; J_{CP} = 10,2 Hz ; C₆H₅) ; 128,3 (d ; J_{CP} = 10,5 Hz ; C₆H₅) ; 130,0 (d ; J_{CP} = 11,1 Hz ; C₆H₅) ; 109,6 (d ; J_{CP} = 8,4 Hz ; C=C=N) ; 100,7 (d ; J_{CP} = 7,8 Hz ; C(III)₆H₄O) ; 100,0 (d ; J_{CP} = 8,9 Hz ; C(III)₆H₄O) ; 86,1 (s ; C(III)₆H₄O) ; 79,5 (d ; J_{CP} = 10,4 Hz ; C(III)₆H₄O) ; 55,9 (s ; NCH) ; 48,0 (s ; NCH) ; 20,5 (s ; CH(CH₃)₂) ; 20,2 (s ; CH(CH₃)₂) ppm.

Masse (FAB, mode positif) : m/z = 1006 [M/2]⁺, 802 [(M - Tl)/2]⁺, 767 [(M - Tl - Cl)/2]⁺.

IR (ATR) : $\nu = 693 ; 832 ; 1093 ; 1154 ; 1435 ; 1542 ; 1574 ; 2969 ; 3056 \text{ cm}^{-1}$

Température de dégradation : 175°C

Synthèse du complexe de ruthénium(II) hydruro η^5 -oxocyclohexadiényle- κ^1 -*P-N*-phosphinoamidine chélate **22**



22

À une solution du complexe **5** (0,050 g ; 0,062 mmol) dans 3 mL de tetrahydrofurane est additionné, à température ambiante le sel d'hydrure de sodium NaH (0,011 g ; 0,496 mmol ; 8 éq). Le mélange réactionnel est laissé sous agitation pendant 2 h à température ambiante. Le solvant est ensuite évaporé et le produit est extrait avec 2x3 mL de toluène. Après séchage sous vide, le produit **22** est obtenu sous forme d'une poudre jaune (Masse obtenue = 0,045 g ; Masse molaire = 767,84 g/mol).

NB : Le produit **22** peut être purifié par passage sur colonne d'alumine, son élution s'effectue par le mélange de solvant acétone/méthanol : 9/1.

Rendement : 95%.

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121,5 MHz ; CD_2Cl_2) : $\delta = 97,1$ (d ; $J_{\text{PP}} = 29,2$ Hz ; $\underline{\text{PPh}_2\text{N}}$) ; 53,8 (d ; $J_{\text{PP}} = 29,2$ Hz ; $\underline{\text{PPh}_3}$) ppm.

RMN ^1H (300,1 MHz ; CD_2Cl_2) : $\delta = 7,70$ -6,60 (m ; 15H ; $\underline{\text{C}_6\text{H}_5}$) ; 6,13 (d ; $J_{\text{HH}} = 6,00$ Hz ; 1H ; $\underline{\text{C}_6\text{H}_4\text{O}}$) ; 5,89 (dd ; $J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz ; 1H ; $\underline{\text{C}_6\text{H}_4\text{O}}$) ; 4,99 (d ; $J_{\text{HH}} = 6,3$ Hz ; 1H ; $\underline{\text{C}_6\text{H}_4\text{O}}$) ; 4,49 (d ; $J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz ; 1H ; $\underline{\text{C}_6\text{H}_4\text{O}}$) ; 4,47 (m ; 1H ; $\underline{\text{CH}(\text{CH}_3)_2}$) ; 3,62 (sept ; $J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz ; 1H ; $\underline{\text{CH}(\text{CH}_3)_2}$) ; 1,51 (d ; $J_{\text{HH}} = 6,6$ Hz ; 3H ; $\underline{\text{CH}(\text{CH}_3)_2}$) ; 1,28 (d ; $J_{\text{HH}} = 6,6$ Hz ; 3H ; $\underline{\text{CH}(\text{CH}_3)_2}$) ; 1,27 (d ; $J_{\text{HH}} = 6,6$ Hz ; 3H ; $\underline{\text{CH}(\text{CH}_3)_2}$) ; 1,14 (d ; $J_{\text{HH}} = 6,6$ Hz ; 3H ; $\underline{\text{CH}(\text{CH}_3)_2}$) ; -9,75 (dd ; $^2J_{(\text{PN})\text{H}} = 39,9$ Hz ; $^2J_{(\text{PPh}_3)\text{H}} = 27,3$ Hz ; RuH) ppm.

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75,5 MHz ; CD_2Cl_2) : $\delta = 164,3$ (d ; $J_{\text{CP}} = 15,2$ Hz ; $\underline{\text{C}=\text{N}}$) ; 157,6 (s ; $\underline{\text{C}=\text{O}}$) ; 142,4 (d ; $J_{\text{CP}} = 49,8$ Hz ; $\underline{\text{C}_6\text{H}_5}$) ; 139,4 (d ; $J_{\text{CP}} = 60,1$ Hz ; $\underline{\text{C}_6\text{H}_5}$) ; 133,5 (d ; $J_{\text{CP}} = 11,8$ Hz ; $\underline{\text{C}_6\text{H}_5}$) ; 132,8 (d ; $J_{\text{CP}} = 12,7$ Hz ; $\underline{\text{C}_6\text{H}_5}$) ; 132,0 (s ; $\underline{\text{C}_6\text{H}_5}$) ; 131,8 (s ; $\underline{\text{C}_6\text{H}_5}$) ; 130,9 (d ; $J_{\text{CP}} = 10,9$ Hz ; $\underline{\text{C}_6\text{H}_5}$) ; 130,4 (d ; $J_{\text{CP}} = 11,2$ Hz ; $\underline{\text{C}_6\text{H}_5}$) ; 129,4 (s ; $\underline{\text{C}_6\text{H}_5}$) ; 129,1 (s ; $\underline{\text{C}_6\text{H}_5}$) ; 128,5 (d ; $J_{\text{CP}} = 12,0$ Hz ; $\underline{\text{C}_6\text{H}_5}$) ; 128,3 (s ; $\underline{\text{C}_6\text{H}_5}$) ; 127,9 (d ; $J_{\text{CP}} = 9,9$ Hz ; $\underline{\text{C}_6\text{H}_5}$) ; 127,5 (d ; $J_{\text{CP}} = 9,9$ Hz ; $\underline{\text{C}_6\text{H}_5}$) ; 127,2 (d ; $J_{\text{CP}} = 10,6$ Hz ; $\underline{\text{C}_6\text{H}_5}$) ; 117,0 (t ; $J_{\text{CP}} = 7,8$ Hz ; $\underline{\text{C}=\text{N}}$) ; 95,6 (s ; $\underline{\text{C}_6\text{H}_4\text{O}}$) ; 95,4 (s ; $\underline{\text{C}_6\text{H}_4\text{O}}$) ; 86,3 (d ; $J_{\text{CP}} = 5,8$ Hz ; $\underline{\text{C}_6\text{H}_4\text{O}}$) ; 72,9 (d ; $J_{\text{CP}} = 8,1$ Hz ; $\underline{\text{C}_6\text{H}_4\text{O}}$) ; 54,8 (s ; $\underline{\text{CH}(\text{CH}_3)_2}$) ; 47,1 (s ; $\underline{\text{CH}(\text{CH}_3)_2}$) ; 20,7 (s ;

CH(CH₃)₂) ; 20,5 (s ; CH(CH₃)₂) ; 20,5 (s ; CH(CH₃)₂) ; 19,2 (s ; CH(CH₃)₂)) ; 20,5 (s ; CH(CH₃)₂)
ppm.

Masse (DCI/CH₄, mode positif) : m/z = 768 [M + H]⁺.

IR (ATR) : 691 ; 739 ; 1093 ; 1343 ; 1433 ; 1544 ; 2928 ; 3384.

Température de décomposition : 138°C

VI Références bibliographiques

- (1) (a) D. J. Cole-Hamilton, R. J. Young, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1976**, 1995. (b) R. Obeso Rosete, D. J. Cole-Hamilton, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1979**, 1618. (c) J.L. Snelgrove, J.C. Conrad, G.P.A. Yap, D.E. Fogg, *Inorganica Chimica Acta*, **2003**, *345*, 268.
- (2) (a) R. Aznar, G. Muller, D. Sainz, M. Font-Bardia, X. Solans, *Organometallics* **2008**, *27*, 9, 1967. (b) U. Koelle, C. Weischadel, U. Englert, *Journal of Organometallic Chemistry*, **1995**, *490*, 101. (c) D. Braga, A. Abati, L. Scaccianoce, B. F. G. Johnson, F. Grepioni, *Solid State Science*, **2001**, *3*, 783. (d) D. Vichard, M. Gruselle, H. El-Amouri, G. Jaouen, J. Vaissermann, *Organometallics*, **1992**, *11*, 976
- (3) D. Arquier, L. Vendier, K. Miqueu, J.M. Sotiropoulos, S. Bastin, A. Igau, *Organometallics*, **2009**, *28*, 4945
- (4) I. Moldes, E. de la Encarnacion, J. Rosa, A. Alvarez-Larena, J. F. Piniella, *Journal of Organometallic Chemistry*, **1998**, *566*, 165
- (5) (a) V. Cadierno, J. Francos, J. Gimeno, *Chemistry A European Journal*, **2008**, *14*, 6601. (b) V. Cadierno, J. Diez, J. Francos, J. Gimeno, *Chemistry A European Journal*, **2010**, *16*, 9808. (c) R. Garcia-Alvarez, P. Crochet, V. Cadierno, *Green Chemistry*, **2013**, *15*, 46 (d) C. Scolaro, T. J. Geldbach, S. Rochas, A. Dorcier, C. Gossens, A. Bergamo, M. Cocchietto, I. Travernelli, G. Sava, U. Rothlisberger, P. Dyson, *Organometallics*, **2006**, *25*, 756.
- (6) S. Vargas, M. Rubio, A. Suarez, D. Rio, E. Alvarez, A. Pizzano, *Organometallics*, **2006**, *25*, 961.
- (7) J. Torres, F. Sepulveda, M. C. Carrion, F. A. Jalon, B. R. Manzano, A. M. Rodriguez, A. Zirakzadeh, W. Weissensteiner, A. E. Mucientes, M. A. de la Pena, *Organometallics*, **2011**, *30*, 3490.
- (8) M. L. Christ, S. Sabo-Etienne, G. Chung, B. Chaudret, *Inorganic Chemistry* **1994**, *33*, 5316.
- (9) T. Kondo, F. Tsunawaki, Y. Ura, K. Sadaoka, T. Iwasa, K. Wada, T-A. Mitsudo, *Organometallics*, **2005**, *24*, 905.
- (10) (a) S. Ahmed, C. P. Owena, K. James, C. K. Patel, L. Sampson, *Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology*, **2002**, *80*, 429. (b) A. Ohashi, S. Kikuchi, M. Yasutake, T. Imamoto, *European Journal of Organic Chemistry*, **2002**, 2535.
- (11) Y. Wang, W. Zhang, V. J. Colandrea, L. S. Jimenez, *Tetrahedron*, **1999**, *55*, 10659
- (12) H. Friebolin, *Basic One-and Two-Dimensional NMR Spectroscopy*, VCH, Weinheim, **1991**.
- (13) (a) K. Abdur-Rashid, T. Fedorkiw, A. J. Lough, R. H. Morris, *Organometallics*, **2004**, *23*, 86. (b) M. C. MacInnis, R. McDonald, M. J. Ferguson, S. Tobisch, L. Turculet, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 13622. (c) J. N. Coalter, J. C. Huffman, W. E. Streib, K. G. Caulton, *Inorganic Chemistry*, **2000**, *39*, 3757. (d) G. Ferrando-Miguel, P. Wu, J. C. Huffman, K. G. Caulton, *New journal of Chemistry*, **2005**, *29*, 193.

CHAPITRE IV

COMPLEXES DE RUTHÉNIUM(II) η^5 - OXOCYCLOHEXADIÉNYLE ET η^6 -PHÉNOL CHÉLATES : APPLICATIONS EN CATALYSE

I. Introduction

Dans les chapitres précédents nous avons préparé une nouvelle classe de complexes de ruthénium qui correspondent aux complexes de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle- κ^1 -*P-N*-phosphinoamidine « en tabouret de piano » chélates. Il est important de rappeler qu'à ce jour encore aucun complexe de métal de transition η^5 -oxocyclohexadiényle « en tabouret de piano » chélate n'avait été synthétisé. De plus, avant nos travaux, aucun complexe de métal de transition η^5 -oxocyclohexadiényle « en tabouret de piano » n'avait été testé comme catalyseur ou précurseur catalytique dans une transformation chimique.

Ce chapitre débute par la description d'un nouveau complexe de ruthénium(II) hydruro η^6 -phénol- κ^1 -*P-N*-phosphinoamidine « en tabouret de piano » chélate. Ce complexe possède une structure qui se rapproche de celle formée en condition catalytique par le complexe dimère de Shvo [Ru₂(CO)₄(μ -H)(C₆H₅COHOC(C₆H₅)₂)]. A ce propos, une bibliographie succincte sur les différentes transformations chimiques induites par le catalyseur de Shvo, qui concernent essentiellement les réactions catalytiques d'hydrogénation des alcènes, des cétones et des imines, est présentée. Nous décrivons ensuite nos résultats préliminaires obtenus dans la réaction d'hydrogénation catalytique de l'aldéhyde cinnamique avec nos complexes de ruthénium(II) hydruro chélates mais également avec d'autres complexes de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle et du complexe η^6 -phénol précédemment synthétisé. Ces tests ont été effectués en collaboration avec le Professeur M. Urrutigoity de l'équipe Catalyse et Chimie Fine du Laboratoire de Chimie de Coordination.

Nous poursuivons ensuite par les résultats des tests catalytiques effectués avec les complexes η^5 -oxocyclohexadiényle **5** et **8** dans la réaction d'isomérisation des alcools allyliques. Et enfin des premiers tests effectués avec les complexes η^5 -oxocyclohexadiényle **5** et **10** dans la réaction d'hydratation des nitriles. Ces tests catalytiques ont été réalisés en collaboration avec l'équipe du Professeur V. Cadierno de l'Université d'Oviedo en Espagne.

Nous allons commencer par une brève étude bibliographique sur le complexe de Shvo.

II. Synthèse du complexe de ruthénium(II) de type Shvo



II.1. Introduction bibliographique sur le complexe de Shvo



Le catalyseur de Shvo $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})(\text{C}_4\text{Ph}_4\text{COHOCC}_4\text{Ph}_4)]$ **LXV** a été synthétisé pour la première fois en 1984 par Shvo et collaborateurs (Schéma 1).^[1,2]

Cette synthèse comporte 2 étapes durant lesquelles le complexe de ruthénium monomère tricarbonyle **LXIV** est préparé, isolé puis converti en dimère **LXV**. Dans la première étape, une solution du complexe de triruthénium dodécacarbonyle $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ dans un solvant aromatique sec (benzène, toluène ou mésitylène) est chauffée à reflux pendant une durée supérieure à 48 h sous atmosphère inerte. Ceci conduit à la formation du complexe **LXIV**. Le complexe dimère de Shvo **LXV** est obtenu ensuite en chauffant une solution du complexe **LXIV** à reflux dans le 2-propanol pendant 2 h.

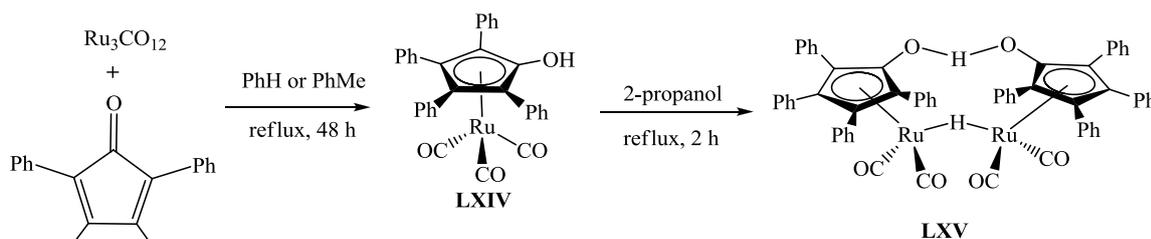


Schéma 1 Synthèse du complexe de Shvo **LXV**

Le catalyseur de Shvo est un solide cristallin stable à l'air et à l'eau commercialement disponible depuis plusieurs sources.^[2] Il est actif dans plusieurs types de transformations chimiques comme par exemple l'hydrogénation des composés carbonylés,^[2,3] l'hydrogénation par transfert d'hydrogène des cétones et des imines,^[4] la dismutation des aldéhydes en esters,^[5] et l'oxydation des alcools^[6] et des amines.^[7] Le catalyseur de Shvo **LXV** est le premier catalyseur bifonctionnel métal-ligand. Noyori avait introduit cette nomenclature en catalyse d'hydrogénation par transfert d'hydrogène pour désigner les catalyseurs transférant l'hydrure à partir du centre métallique et le proton à partir d'un ligand.^[8]

Lorsque le complexe de Shvo **LXV** est activé par chauffage à hautes températures, il se dissocie en deux complexes monoruthénium actifs en catalyse **LXVI** et **LXVII**. Un complexe à 18 électrons **LXVI** entièrement caractérisé par analyses RMN et un complexe insaturé et très réactifs à 16 électrons **LXVII** dont la structure a été proposée et qui n'a pas été directement observé (Schéma 2). Il n'existe pas de structure par diffraction des rayons X pour les composés **LXV**, **LXVI** et **LXVII**.

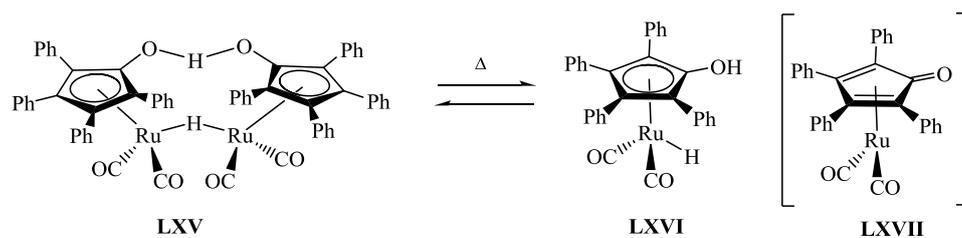


Schéma 2 Activation thermique du catalyseur de Shvo **LXV** en deux monomères **LXVI** et **LXVII**

Les deux complexes **LXVI** et **LXVII** s'inter-convertisent durant le processus de transfert d'hydrogène. L'espèce à 18 électrons **LXVI** est un catalyseur d'hydrogénation, en revanche l'espèce à 16 électrons **LXVII** agit comme un catalyseur de déshydrogénation (Schéma 3).^[9]

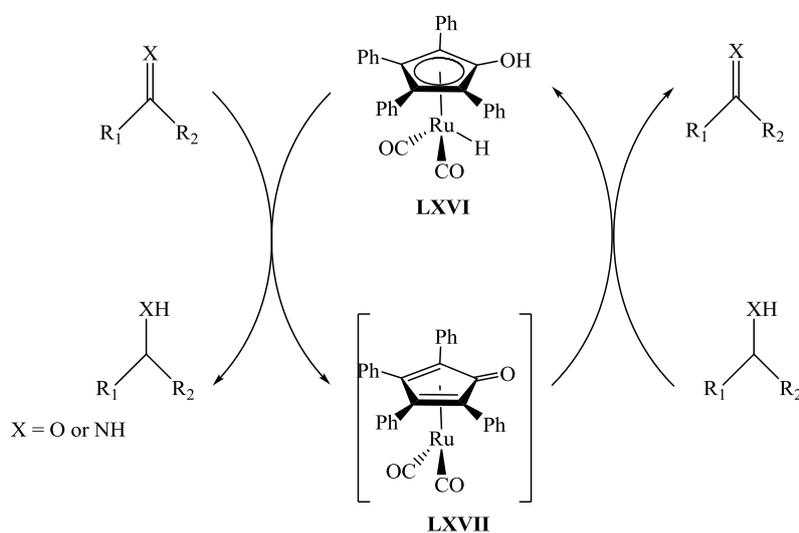


Schéma 3 Mécanisme d'inter-conversion des deux complexes monomères **LXVI** et **LXVII** via l'hydrogénation et la déshydrogénation.

En 1996, Shvo et collaborateurs ont reporté une réaction catalytique d'hydrogénation par transfert des cétones et des aldéhydes avec l'acide formique et le complexe **LXV**.^[10] Cette réaction a été effectuée à 100°C avec une quantité de catalyseur qui peut varier de 0,013 à 0,03 % mol. Les résultats révèlent une très haute sélectivité. Le nombre de turnover atteint 8000 (Schéma 4). Ce système est plus efficace que l'hydrogénation avec H₂ reportée précédemment par le même groupe.^[5]

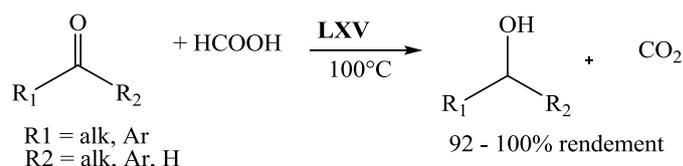


Schéma 4 Hydrogénation par transfert d'hydrogène des composés carbonylés avec le catalyseur de Shvo **LXV**

Le catalyseur de Shvo **LXV** a été utilisé avec succès dans l'hydrogénation par transfert des 1,3-diones pour former les 1,3-diols correspondants avec l'isopropanol comme donneur d'hydrogènes (Schéma 5).^[11] Cette réaction est utile pour la réduction des diones cycliques car l'utilisation du réducteur LiAlH_4 donne majoritairement l'alcool allylique.^[11a]

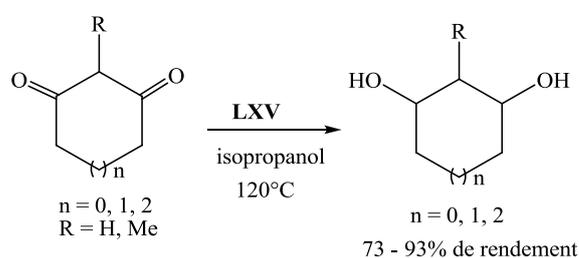


Schéma 5 Hydrogénation par transfert d'hydrogène des diones cycliques avec le catalyseur de Shvo **LXV**

L'utilisation du complexe $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ en présence de la base K_2CO_3 et de l'isopropanol pour l'hydrogénation par transfert des imines a été reportée.^[12] Cette méthode conduit à la formation des amines avec un rendement et une sélectivité élevés. Dans cette réaction les aldimines $\text{R}-\text{CH}=\text{N}-\text{R}'$ réagissent plus rapidement que les kétimines $\text{R}-\text{CR}'=\text{N}-\text{R}''$. En 2002, l'hydrogénation par transfert des imines en présence d'isopropanol et de 0,3 à 1,0 % mol du catalyseur **LXV** a été reportée (Schéma 6).^[4a] Dans cette réaction, les kétimines réagissent plus rapidement que les aldimines. Lorsque la réaction d'hydrogénation par transfert d'hydrogène des imines est effectuée sous irradiation micro-ondes, le temps de la réaction est réduit de 10 à 20 minutes avec un pourcentage molaire en catalyseur **LXV** plus faible, de 0,1 à 0,5 % mol.^[4b]

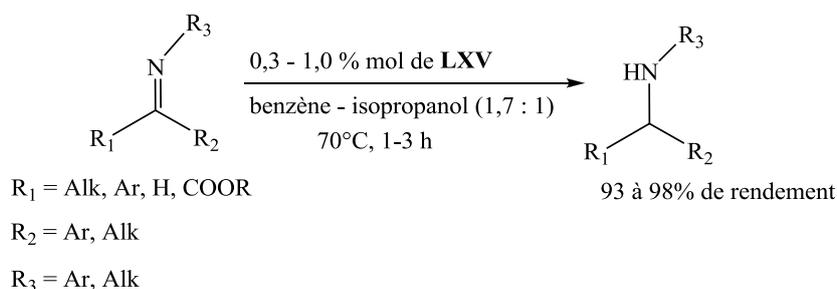


Schéma 6 Hydrogénation par transfert des imines avec le catalyseur de Shvo **LXV**

L'hydrogénation par transfert des liaisons multiples carbone-carbone est rare avec le catalyseur de Shvo **LXV**. Cette transformation chimique a été observée uniquement dans les cas où la liaison multiple carbone-carbone se trouve à proximité d'un groupement attracteur d'électron (Schéma 7).^[10]

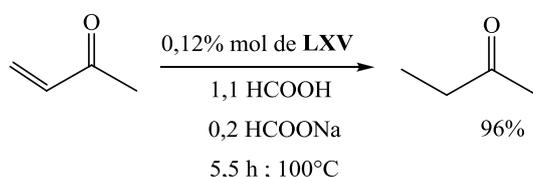


Schéma 7 Hydrogénation par transfert des alcènes avec le catalyseur de Shvo **LXV**

Il est également possible de réaliser des réactions d'hydrogénation sur des alcynes et des alcènes à 145°C sous pression de H₂ égale à 500 psi.^[6,11,13]

Nous allons maintenant décrire de manière détaillée la synthèse et la caractérisation du complexe de ruthénium(II) hydruro η^6 -phénol- κ^1 -*P-N*-phosphinoamidine chélate « en tabouret de piano » **24**.

II.2. Synthèse du complexe de ruthénium(II) hydruro η^6 -phénol- κ^1 -*P-N*-phosphinoamidine chélate {RuH(PPh₃)[η^6 : κ^1 -HOC₆H₄C(N^{*i*}Pr₂)=N-PPh₂]} (PF₆) **24**

Le complexe de ruthénium(II) η^6 -phénol chélate **20** réagit quantitativement avec deux équivalents d'hydrure de tributylétain ^{*n*}Bu₃SnH dans le toluène pour former après 2 h de réaction à 90°C le complexe hydruro η^6 -phénol **24** (Schéma 8). Il est particulièrement intéressant de relever que le complexe **24** possède une structure qui se rapproche de celle du monomère **LXVI** formé en conditions catalytiques par le complexe dimère de Shvo **LXV** (Figure 2).

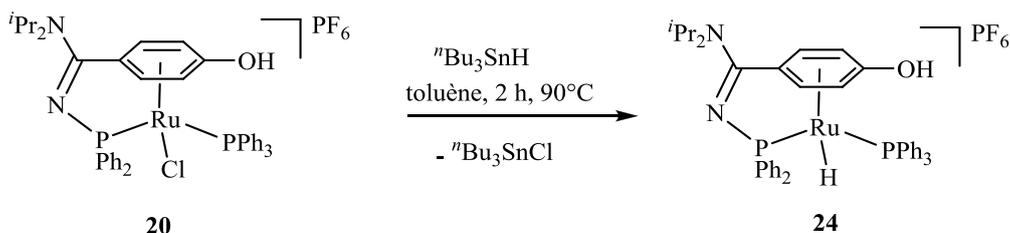


Schéma 8 Synthèse du complexe de ruthénium(II) hydruro η^6 -phénol- κ^1 -*P-N*-phosphinoamidine chélate **24**

Le complexe **24** est stable pendant plusieurs mois sous atmosphère inerte sous forme de poudre. La conversion est partielle avec seulement un équivalent du réactif hydrure de tributylétain (85% de conversion), deux équivalents sont nécessaires pour obtenir la conversion totale. Nous observons la décoordination très minoritaire du ligand PPh₃ durant la réaction de formation du complexe **24**. Cette perte est due au chauffage et elle s'accroît avec l'augmentation de la température et l'allongement de la durée de réaction. Le passage du complexe **24** sur une colonne de gel d'alumine conduit à la déprotonation du complexe **24** et l'obtention du complexe hydruro η^5 -oxocyclohexadiényle chélate **22**. Le sel d'hydrure de sodium NaH s'est révélé efficace dans la réaction de formation du complexe hydruro η^5 -oxocyclohexadiényle **22** à partir du complexe η^5 -oxocyclohexadiényle **5**. En revanche, l'ajout d'un excès d'hydrure de sodium à une solution du complexe η^6 -phénol **20** dans le THF ne conduit pas à la formation de complexe hydruro **24** après 18 h de réaction (Schéma 9). L'ajout d'un équivalent d'acide chlorhydrique en solution 1M dans l'éther à une solution du complexe hydruro η^5 -oxocyclohexadiényle **22** dans le THF ne conduit pas à la protonation du cycle et l'obtention du complexe hydruro η^6 -phénol **24** (Schéma 9) comme l'on peut constater pour la synthèse du complexe de ruthénium(II) hydruro η^6 -phénol **LIV** à partir du complexe hydruro η^5 -oxocyclohexadiényle **LI** reportée par Fogg et collaborateurs^[14] (cf chapitre I partie III.3).

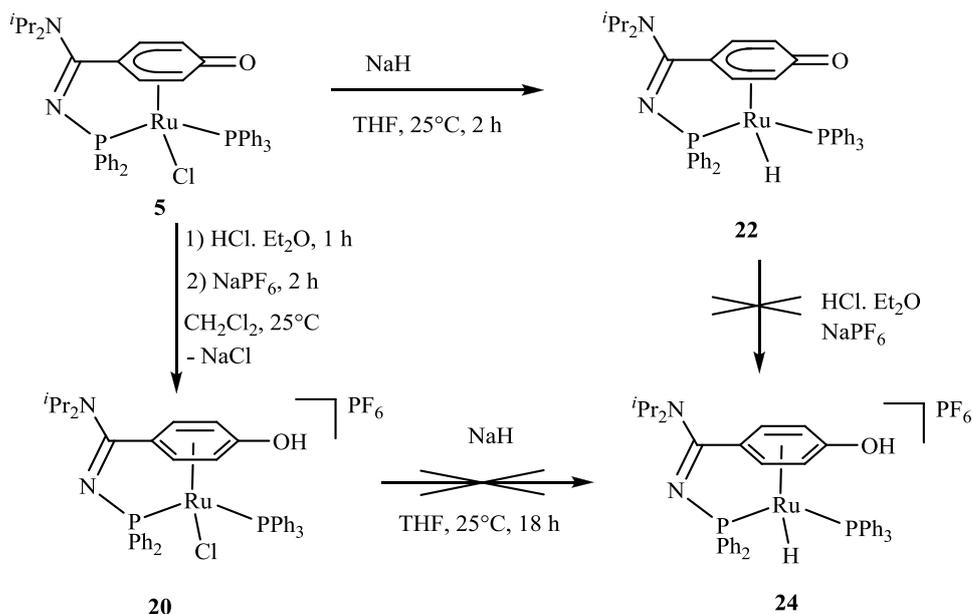


Schéma 9 Réactivité des complexes η^5 -oxocyclohexadiényle **5** et η^6 -phénol **20** vis-à-vis du réactif hydruro NaH et réactivité des complexes η^5 -oxocyclohexadiényle **5** et **22** vis-à-vis du réactif HCl

La réaction du complexe de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle **LIII** avec le dihydrogène H_2 reportée par Chaudret et collaborateurs en 1994^[15] conduit à la formation du complexe dihydruro η^6 -phénol **LVII**. Cette réaction correspond à une activation de la molécule de H_2 par le complexe **LIII**. Le complexe dihydruro η^6 -phénol **LVII** n'a pas été isolé.

L'analyse par spectrométrie de masse du complexe **24** révèle la présence du pic de l'ion moléculaire $[\text{M}]^+$ à m/z 769. Le spectre révèle également le pic correspondant à l'ion issu de la décooordination du ligand triphénylphosphine PPh_3 $[\text{M} - \text{PPh}_3]^+$ à m/z 505.

Le spectre infrarouge du complexe **24** révèle la présence d'une bande d'absorption intense à 837 cm^{-1} correspondant aux vibrations d'élongation des liaisons P-F du contre-anion PF_6^- . Les bandes d'absorption intense à 1526 et 1555 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'élongation des doubles liaisons C=C du cycle aromatique. La bande d'absorption à 1574 cm^{-1} est relative à la vibration d'élongation de la liaison C=N de la fonction amidine.^[16]

Les déplacements chimiques en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ et ^1H caractéristiques du complexe de ruthénium(II) hydruro η^6 -phénol chélate **24** sont représentés dans le tableau 1. Les déplacements chimiques du complexe η^6 -phénol **20** et du complexe hydruro η^5 -oxocyclohexadiényle chélate **22** sont représentés à titre de comparaison.

Tableau 1 Déplacements chimiques en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ et ^1H (ppm) et constantes de couplages (Hz) caractéristiques du complexe hydruro η^6 -phénol chélate **24**, du complexe η^6 -phénol **20** et du complexe hydruro η^5 -oxocyclohexadiényle chélate **22**.

	PN / PPh ₃	C ₆ H ₄ O	CO	C=N	
	$\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	$\delta^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	$\delta^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	$\delta^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	
	(mult ; J_{PP})	(mult ; J_{CP})	(mult ; J_{CP})	(mult ; J_{CP})	
24	96,8 / 51,9	122,1 (s ; $\underline{\text{C}}_{p\text{-CO}}$)	6,02 (dd ; 5,0 ; $\underline{\text{CH}}_{m\text{-CO}}$)	148,4 (s)	162,8 (d ; 15,1)
	(d ; 32,0)	96,5 (s ; $\underline{\text{C}}_{o\text{-CO}}$)	6,06 (dd ; 5,0 ; $\underline{\text{CH}}_{m\text{-CO}}$)		
		93,3 (s ; $\underline{\text{C}}_{m\text{-CO}}$)	5,54 (dd ; 5,0 ; $\underline{\text{CH}}_{o\text{-CO}}$)		
		82,3 (s ; $\underline{\text{C}}_{m\text{-CO}}$)	4,43 (dd ; 5,0 ; $\underline{\text{CH}}_{o\text{-CO}}$)		
		77,4 (s ; $\underline{\text{C}}_{o\text{-CO}}$)			
20	70,2 / 29,8	116,7 (d ; 7,2)	6,60 (m)	140,1	163,2
	(d ; 52,1)	96,5 (d ; 8,1)	6,17 (d ; 7,2)	(d ; 13,0)	(d ; 13,6)
		94,2 (d ; 7,8)	5,46 (m)		
		84,7 (s)	3,45 (s)		
		80,8 (d ; 7,7)			
22	97,1 / 53,8	117,0 (t ; 7,8)	6,13 (d ; 6,0)	157,6 (s)	164,3 (d ; 15,2)
	(d ; 29,2)	95,6 (s)	5,89 (dd ; 6,9)		
		95,4 (s)	4,99 (d ; 6,3)		
		86,3 (d ; 5,8)	4,49 (d ; 6,9)		
		72,9 (d ; 8,1)			

Le spectre RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ du complexe hydruro **24** révèle deux doublets situés à 96,8 et 51,9 ppm correspondants respectivement aux déplacements chimiques des phosphores du ligand *N*-phosphinoamidine (PN) et du ligand PPh₃. Ces deux signaux phosphores présentent une constante de couplage $^2J_{\text{PP}}$ égale à 32,0 Hz. Les signaux RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ont été déplacés d'une manière significative vers les hautes fréquences après substitution du ligand chlorure dans le complexe **20** par le ligand hydrure d'environ 26 ppm pour le ligand *N*-phosphinoamidine et 22 ppm pour le ligand PPh₃. La constante de couplage $^2J_{\text{PP}}$ évolue également d'une manière significative de 52,1 Hz dans le complexe **20** à 32,0 Hz dans le complexe **22**. Les déplacements chimiques en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ et le couplage $^2J_{\text{PP}}$ entre les deux signaux phosphores dans les complexes hydruro η^6 -phénol **24** et η^5 -oxocyclohexadiényle **22** sont très similaires.

Les protons du cycle η^6 -phénol dans le complexe **24** sont observés en RMN ^1H dans une zone classique pour un cycle de ce type (Tableau 1). Le signal de l'hydrure est observé à -8,91 ppm sous forme d'un doublet dédoublé. La constante de couplage $^2J_{(\text{PN})\text{H}}$ entre l'hydrure et le phosphore du ligand *N*-phosphinoamidine est égale à 40,0 Hz. La valeur de $^2J_{(\text{PPh}_3)\text{H}}$ entre l'hydrure et le phosphore du ligand PPh_3 est égale à 25,0 Hz. De la même manière que le complexe **24**, le signal du ligand hydrure en RMN ^1H dans le complexe hydruro η^5 -oxocyclohexadiényle **22** est observé à -9,75 ppm sous forme d'un doublet dédoublé. Les constantes de couplage $^2J_{(\text{PN})\text{H}}$ et $^2J_{(\text{PPh}_3)\text{H}}$ sont respectivement égales à 39,9 et 27,3 Hz.

Dans le spectre RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, six résonances ont été observées pour le cycle η^6 -phénol. Cinq signaux sont situés entre 77,4 et 122,1 ppm et un signal singulet déblindé est situé à 148,4 ppm correspondant au carbone COH du phénol. Dans le complexe hydruro η^5 -oxocyclohexadiényle **22**, le déplacement chimique du carbone CO du cycle est situé à 157,6 ppm.

Tous les protons et carbones du ligand η^6 -phénol ont été identifiés et tous montrent des résonances différentes ; cette spécificité indique que le complexe **24** est chiral.

Nous allons présenter maintenant les résultats préliminaires obtenus dans la réaction d'hydrogénation catalytique de l'aldéhyde cinnamique avec le complexe hydruro **24** ainsi que les complexes η^5 -oxocyclohexadiényle **5** et **8** et **22** et le complexe η^6 -phénol **20**.

III. Hydrogénation catalytique de l'aldéhyde cinnamique avec les complexes **5**, **8**, **20**, **22** et **24**

Le potentiel catalytique des complexes de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle chélates **5**, **8** et **20** et des complexes η^6 -phénol chélates **22** et **24** (Figure 1) a été étudié dans la réaction d'hydrogénation catalytique du cinnamaldéhyde **H1** (Schéma 9). Les essais catalytiques ont été effectués en collaboration avec le Professeur M. Urrutigoity de l'équipe Catalyse et Chimie Fine au laboratoire de chimie de coordination.

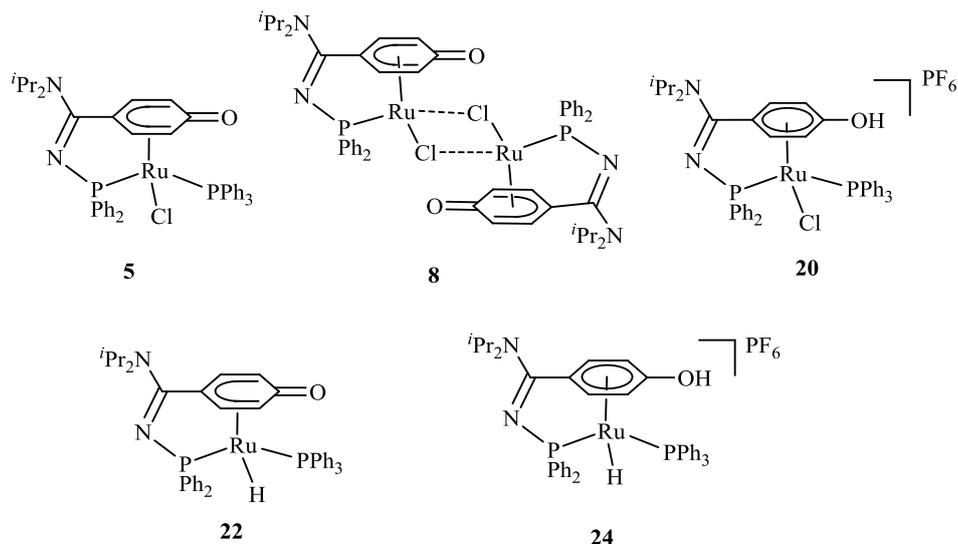


Figure 1 Complexes testés dans la réaction d'hydrogénation catalytique du cinnamaldéhyde **H1**

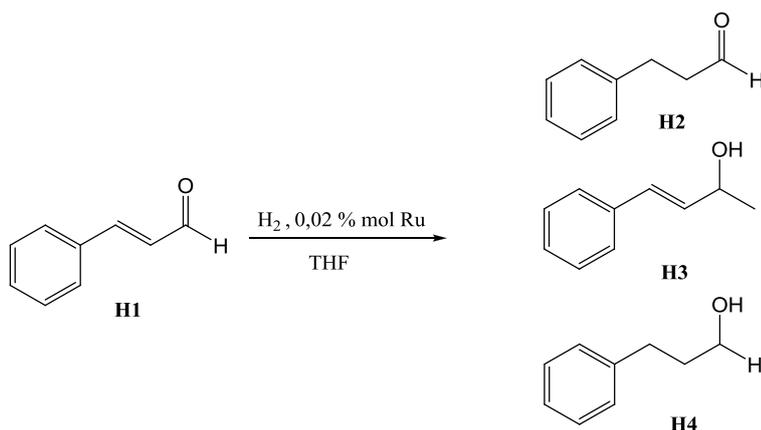


Schéma 10 Produits **H2**, **H3** et **H4** de la réaction d'hydrogénation du cinnamaldéhyde **H1**

Le cinnamaldéhyde **H1** possède deux insaturations : un carbonyle et un alcène. Ceci nous permettra d'étudier la sélectivité du catalyseur. En effet, Il est possible d'obtenir lors de la réaction d'hydrogénation plusieurs produits de réaction : le benzènepropanal **H2** issu de l'hydrogénation de la double liaison C=C, le cinnamylalcool **H3** issu de l'hydrogénation de la double liaison C=O et le benzènepropanol **H4** issu de l'hydrogénation des deux doubles liaisons C=C et C=O (Schéma 10).

Les réactions sont effectuées en autoclave sous pression de H₂ en utilisant 0,926 mmol de cinnamaldéhyde **H1** en solution 0,05 M dans le THF et 2 % mol de ruthénium. Le suivi des réactions est effectué par prélèvement d'échantillons du mélange réactionnel. Les pourcentages des composés **H1-H5** sont déterminés par chromatographie en phase gazeuse (CPG). **H5** est un intermédiaire réactionnel non identifié de la réaction d'hydrogénation du cinnamaldéhyde **H1**.

Le tableau 2 présente l'ensemble des tests catalytiques préliminaires effectués lors de la réaction d'hydrogénation du cinnamaldéhyde **H1** avec les complexes **5**, **8**, **20**, **22** et **24** (Cat). La température T

(°C), la pression de H₂ appliquée en début de réaction (bar), l'heure de l'échantillonnage t (h) et les pourcentages molaires des produits **H1-H5** sont présentés. Les profils cinétiques de la réaction d'hydrogénation du cinnamaldéhyde **H1** dans les entrées 1 à 8 sont rassemblés en annexes (Annexe 4).

Tableau 2 Tests catalytiques préliminaires de l'hydrogénation du cinnamaldéhyde **H1** avec les complexes **5, 8, 20, 22** et **24**.

Entrée	Cat.	T (°C)	P(H₂) bar	t (h)	% H1	% H2	%H3	%H4	%H5
1	8	60	35	4,75	0,60	0,27	0,02	0,04	0,08
				6,5	0,43	0,04	0,09	0,18	0,26
				20	0,29	0,03	0,12	0,33	0,23
2	8	80	35	2	0,44	0,01	0,1	0,22	0,23
				3,25	0,34	0,01	0,11	0,27	0,27
				17	0,03	0	0,12	0,79	0,06
3	8	60	50	3	0,51	0	0,10	0,18	0,22
				6,5	0,40	0	0,12	0,25	0,24
				22	0,08	0	0,14	0,66	0,11
4	8	80	50	1	0,34	0	0,13	0,31	0,22
				2	0,21	0	0,15	0,47	0,17
				3,5	0,10	0	0,15	0,65	0,11
				4,5	0,05	0	0,13	0,76	0,06
				5,5	0,02	0	0,12	0,83	0,03
				24	0	0	0	1,00	0
5	5	80	50	1	0,25	0	0,15	0,28	0,32
				2	0,04	0	0,15	0,60	0,21
				3	0	0	0,09	0,87	0,03
				4	0	0	0,01	0,98	0
				5	0	0	0	1,00	0
6	22	80	50	1	0,75	0,02	0,09	0,05	0,08
				3	0,01	0	0,12	0,86	0,01
				6	0	0	0	1,00	0

Entrée	Cat.	T (°C)	P(H ₂) bar	t (h)	% H1	% H2	%H3	%H4	%H5
7	20	80	50	1	0,81	0,01	0,08	0,04	0,06
				2	0,48	0,01	0,08	0,16	0,26
				3	0,32	0,01	0,10	0,30	0,27
				4	0,20	0,01	0,10	0,47	0,22
				7	0,07	0,01	0,08	0,72	0,12
				23	0	0	0	1,00	0
8	24	80	50	1	0,09	0	0,24	0,59	0,08
				2	0,02	0	0,19	0,77	0,02
				3	0,01	0	0,14	0,85	0,01
				4	0	0	0,06	0,94	0
				5	0	0	0,03	0,97	0

L'ensemble des tests catalytiques effectués sur les complexes **5**, **8**, **20**, **22** et **24** (entrées 1 à 8) révèlent qu'en hydrogénation du cinnamaldéhyde, ces complexes n'agissent pas de manière sélective. Le benzènepropanol **H4** issu de l'hydrogénation des deux fonctions alcène et carbonyle représente le produit largement majoritaire obtenu à la fin de chaque réaction. Le suivi cinétique révèle la formation des produits **H2**, **H3** et **H5** pendant la réaction. La fonction alcène est plus rapidement hydrogénée que la fonction carbonyle. Le benzènepropanal **H2** issu de l'hydrogénation de l'alcène est le premier produit formé in-situ. En effet, l'entrée 1 présente la conversion la plus lente en cinnamaldéhyde **H1** et nous détectons **H2** après 4,75 h de réaction avec un pourcentage de 27%. Dans les autres entrées, le premier contrôle effectué révèle **H2** avec un pourcentage maximal de 2%. L'hydrogénation de la fonction carbonyle dans le benzènepropanal **H2** conduit à la formation du produit totalement hydrogéné le benzènepropanol **H4**.

Dans les entrées 1 à 4, nous avons testé l'effet de la température et de la pression sur l'avancement de la réaction catalysée par le complexe dimère **8**. Lorsque la réaction est effectuée à 60 °C sous une pression de 35 bar de H₂, le cinnamaldéhyde **H1** atteint 69% de conversion après une durée de 20 h (entrée 1). L'augmentation de la température de 60 à 80°C permet à **H1** d'atteindre 97% de conversion après une durée de 17 h (entrée 2). L'augmentation de la pression de 35 à 50 bar permet d'atteindre 92 % de conversion après 22 h (entrée 3). L'augmentation simultanée de la température et de la pression de 60 à 80°C et de 35 à 50 bar permet d'atteindre 98% de conversion en seulement 5,5 h (entrée 4). Nous avons choisi d'utiliser ces conditions (T = 80°C et P(H₂) = 50 bar) pour tester l'activité catalytique des autres complexes de ruthénium(II) **5**, **20**, **22** et **24** (entrées 5 à 8). Dans le cas du complexe **5**, le cinnamaldéhyde **H1** atteint 100% de conversion après une durée de 3 h (entrée 5). Avec le complexe **22**, il atteint 99% de conversion après une durée de 3 h (entrée 6). Avec le complexe **20**, il atteint 93% de conversion après une durée de 7 h (entrée 7) et enfin avec le complexe

24, il atteint 100% de conversion après une durée de 4 h (entrée 8). Ces résultats révèlent que le complexe de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle **5** est le catalyseur le plus efficace parmi l'ensemble des complexes **8**, **20**, **22** et **24** testés dans la réaction d'hydrogénation du cinnamaldéhyde **H1**. Le catalyseur le moins efficace correspond au complexe de ruthénium(II) η^6 -phénol **20**.

Il est à noter que le complexe **8** reste inchangé après l'application d'une pression de H₂ égale à 50 bar dans le THF à 80°C pendant 3 h.

Nous allons présenter maintenant les résultats préliminaires obtenus dans la réaction d'isomérisation catalytique des alcools allyliques avec les complexes η^5 -oxocyclohexadiényle **5** et **8**.

IV. Isomérisation catalytique des alcools allyliques avec les complexes η^5 -oxocyclohexadiényle chélates **5** et **8**

Les complexes de ruthénium sont les plus actifs en catalyse d'isomérisation des alcools allyliques. Cette transformation chimique est simple à mettre en œuvre et ne conduit à aucun déchet.^[17-18]

Le potentiel catalytique des complexes de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle **5** et **8** chélates (Figure 2) dans la réaction d'isomérisation des alcools allyliques a été étudié en collaboration avec l'équipe du Pr V. Cadierno de l'Université d'Oviedo en Espagne (Schéma 11).

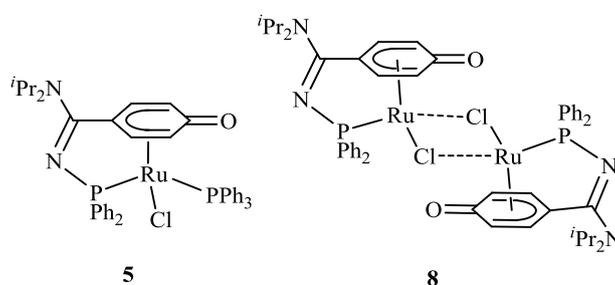


Figure 2 Complexes testés dans l'isomérisation catalytique des alcools allyliques

Les réactions sont effectuées sous atmosphère de N₂ en utilisant 2 mmol du 1-octèn-3-ol (solution 0,5 M). Les rendements sont déterminés par CPG.

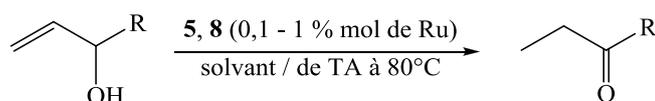


Schéma 11 Isomérisation catalytique des alcools allyliques avec les complexes de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle chélates **5** et **8**

Le tableau 3 présente l'ensemble des tests effectués avec les complexes de ruthénium (II) η^5 -oxocyclohexadiényle **5** et **8** dans la réaction catalytique d'isomérisation des alcools allyliques. Il est à noter que dans le cas de l'entrée 21, l'utilisation de 1% mol de ruthénium permet d'atteindre un rendement déterminé par chromatographie à phase gazeuse (CPG) égal à 94% après 6 h de réaction.

Tableau 3 Isomérisation catalytique des alcools allyliques en utilisant les complexes de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle **5** et **8**. Les rendements isolés après traitement sont donnés entre parenthèses.

Entrée	Substrat	Catalyseur	% mol Ru	Solvant	T°C.	durée	Rendement %
1	R = <i>n</i> -C ₅ H ₁₁	5	1	THF	80	24	79
2	R = <i>n</i> -C ₅ H ₁₁	8	1	THF	80	5 min	> 99
3	R = <i>n</i> -C ₅ H ₁₁	8	0.5	THF	80	10 min	> 99 (90)
4	R = <i>n</i> -C ₅ H ₁₁	8	0.1	THF	80	1 h	> 99
5	R = <i>n</i> -C ₅ H ₁₁	8	0.5	THF	70	30 min	> 99
6	R = <i>n</i> -C ₅ H ₁₁	8	0.5	THF	60	45 min	> 99
7	R = <i>n</i> -C ₅ H ₁₁	8	0.5	THF	50	1.5 h	> 99
8	R = <i>n</i> -C ₅ H ₁₁	8	0.5	THF	40	4 h	> 99
9	R = <i>n</i> -C ₅ H ₁₁	8	0.5	THF	30	24 h	> 99
10	R = <i>n</i> -C ₅ H ₁₁	8	0.5	THF	t.a.	72 h	96
11	R = <i>n</i> -C ₅ H ₁₁	8	0.5	1,2-dichloroéthane	80	10 min	> 99
12	R = <i>n</i> -C ₅ H ₁₁	8	0.5	toluène	80	1 h	90
13	R = <i>n</i> -C ₅ H ₁₁	8	0.5	méthanol	80	25 min	> 99
14	R = <i>n</i> -C ₅ H ₁₁	8	0.5	éthanol	80	15 min	> 99
15	R = <i>n</i> -C ₅ H ₁₁	8	0.5	H ₂ O	80	40 min	> 99
16	R = ⁿ Bu	8	0.5	THF	80	10 min	> 99 (91)
17	R = ⁿ Pr	8	0.5	THF	80	30 min	> 99 (89)
18	R = ⁿ Et	8	0.5	THF	80	20 min	> 99 (90)
19	R = Me	8	0.5	THF	80	10 min	> 99
20	R = Ph	8	0.5	THF	80	2 h	96 (84)
21	R = 4-C ₆ H ₄ OMe	8	0.5	THF	80	14 h	92 (85)
22	R = 3-furyl	8	1	THF	80	24 h	89 (77)
23	II	8	0.5	THF	80	5 h	>99 (91)

Les résultats révèlent que le complexe dimère de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle chélate **8** est extrêmement actif dans l'isomérisation du substrat modèle 1-octèn-3-ol. La formation sélective et quantitative de l'octan-3-one a été observée par chromatographie en phase gazeuse (CPG) après

seulement 5 min de chauffage. La réaction catalytique est réalisée dans le THF à 80°C avec un chargement en métal de 1% mol de ruthénium (0.5 mol% de **8**), (entrée 2 ; TOF = 1200 h⁻¹). Le complexe de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle « en tabouret de piano » **5** est également actif dans la réaction catalytique d'isomérisation de l'octan-3-one (entrée 1). Cependant, il est beaucoup moins efficace que le complexe **8**. Cette différence de réactivité est très probablement liée à la facilité du complexe dimère **8** à libérer un site de coordination vacant par rupture des ponts chlorures. Ceci permet la coordination des substrats.

Il est important de noter que, contrairement à la vaste majorité des catalyseurs de ruthénium connus pour ce type de transformation,^[17] le complexe dimère **8** est capable d'opérer en absence de base. Des études mécanistiques récentes ont démontré que l'utilisation d'une base permettant la déprotonation du groupement hydroxyl de l'alcool allylique est souvent requise pour faciliter la coordination du substrat au centre métallique.^[19] Des exemples de catalyseurs de ruthénium(II) η^6 -arène actifs en l'absence de base ont été récemment décrits ; en revanche, ils démontrent une efficacité plus faible.^[20] Dans le cas du complexe **8**, il est possible de postuler qu'un effet de coopération de l'unité C=O du ligand η^5 -oxocyclohexadiényle pourrait faciliter la déprotonation de l'alcool allylique et générer un anion oxo-allyl plus coordinant. Les entrées 3 et 4 montrent qu'un chargement en métal moins important est toléré sans avoir une augmentation drastique dans le temps de réaction.

Le complexe dimère **8** est capable d'opérer dans une large gamme de température (entrées 5-10) et de solvants (entrées 11-15). Par exemple, à 40°C, une conversion complète de l'octèn-3-ol en octan-3-one est réalisée au bout de 4 h en utilisant un chargement en métal de 0,5% mol (entrée 8). Il est très important de relever que le processus est opérationnel même à température ambiante, néanmoins, il nécessite d'avantage de temps pour atteindre une bonne conversion (entrée 10). Il est à noter que d'autres catalyseurs de ruthénium cités dans la littérature sont capables d'opérer à basse température, néanmoins, tout ces complexes nécessitent l'ajout d'une base.^[21]

L'utilisation de l'eau comme solvant mérite d'être soulignée dans le contexte actuel du développement durable (entrée 15).^[22]

Le complexe **8** est également testé avec d'autres alcools allyliques RCH(OH)CH=CH₂ (R = alkyl, aryl, alcényle et hétéroaryle). La formation sélective et efficace des composés carbonylés désirés RC(=O)CH₂CH₃ a été observée dans l'ensemble de ces cas (entrées 16 à 22). L'isomérisation de l' α -vinylbenzylalcool (entrée 20) et de son analogue méthoxy-substitué (entrée 21) nécessite un temps de réaction plus long. Ce ralentissement est attendu, en effet, des études antérieures ont indiqué que l'encombrement stérique dû à la présence d'un groupement aryle encombrant en position α par rapport à la fonction alcool rend ce type de substrat plus difficile à isomériser.^[21a] L'isomérisation du 1-(3-furyl)-2-propèn-1-ol (Schéma 12) nécessite un temps de réaction plus long (24 h) et un pourcentage en catalyseur plus élevé (1 vs 0,5% mol de Ru) (entrée 22). Il est très vraisemblable que la présence de l'unité furyl peut concurrencer la liaison C=C dans la coordination au fragment métallique. Ceci explique le ralentissement observé de la réaction d'isomérisation.

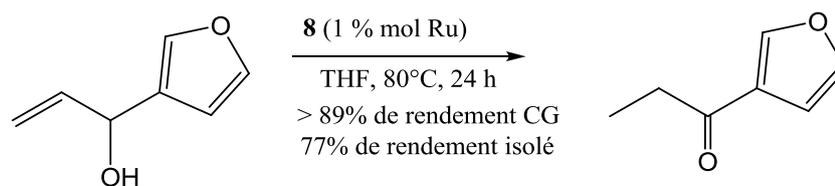


Schéma 12 Isomérisation catalytique du 1-(3-furyl)-2-propèn-1-ol avec le complexe **8**

Le complexe **8** catalyse d'une manière chimiosélective et quantitative l'isomérisation de l'alcool allylique (*E/Z*)-5,9-diméthyl-1,4,8-decatrien-3-ol **I1**, dérivé du citral, un aldéhyde naturellement présent, en cétone **I2** (Schéma 13 et entrée 23). L'isomérisation de l'alcool allylique **I1** en cétone **I2** a été reportée précédemment dans la littérature.^[23] Cette transformation est effectuée avec 2,5 % mol du complexe de ruthénium(II) arène $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-benzène})(\text{PTA-Me})]$ et 6,25 % mol de K_2CO_3 . Le chauffage dans le THF à 75°C durant 24 h conduit à l'obtention de la cétone **I2** avec un rendement de 82%. Ce résultat est nettement inférieur à celui obtenu avec le complexe dimère **8**.

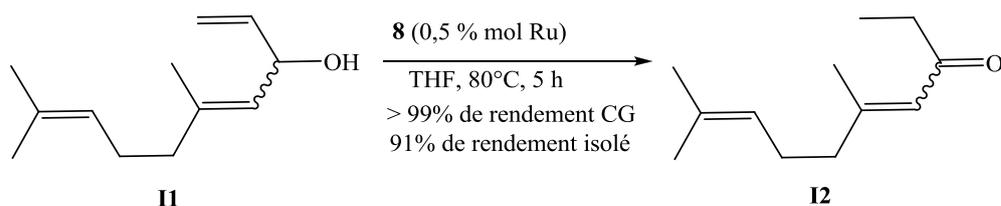


Schéma 13. Isomérisation catalytique de l'alcool allylique dérivé du citral (*E/Z*)-5,9-diméthyl-1,4,8-decatrien-3-ol **I1** avec le complexe **8**

Nous allons poursuivre par la présentation de l'étude préliminaire effectuée sur la réaction catalytique d'hydratation des nitriles avec les complexes η^5 -oxocyclohexadiényle chélatés **5** et **10**.

V. Réaction catalytique d'hydratation des nitriles avec les complexes η^5 -oxocyclohexadiényle chélatés **5** et **10**

La fonction amide se situe parmi les groupes fonctionnels les plus importants présents dans la nature ; les liaisons de type amide représentent la clé des connections chimiques dans la structure des protéines. Les amides constituent également des synthons polyvalents dans la synthèse organique et possèdent des applications industrielles diverses notamment dans le domaine de la chimie pharmaceutique.^[24] Les amides sont typiquement préparés à partir d'un acide carboxylique ou de ses

dérivés (halogène, anhydrides ou ester) et d'une amine.^[25] Ces méthodes présentent des inconvénients liés par exemple au coût de la production et à la toxicité des produits utilisés. Dans le but d'améliorer les méthodes de synthèse des amides, une alternative prometteuse consiste en l'utilisation des transformations catalysées par les métaux.^[26] Depuis quelques années, dans le contexte du développement durable, l'utilisation de procédés verts pour la synthèse des amides est fortement encouragée.^[27]

Le potentiel catalytique des complexes de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle chélate « en tabouret de piano » **5** et **10** (Figure 3) dans la réaction d'hydratation des nitriles a été étudié également en collaboration avec l'équipe du Pr V. Cadierno de l'université d'Oviedo en Espagne (Schéma 14).

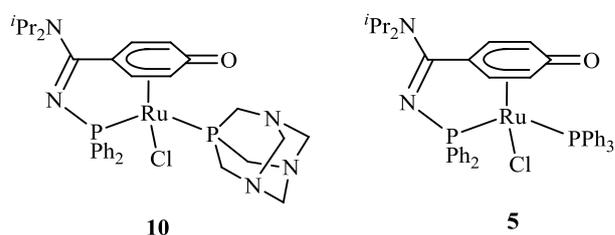


Figure 4 Complexes testés dans l'hydratation catalytique des nitriles

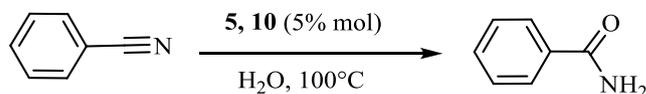


Schéma 14 Hydratation catalytique du benzonitrile en benzamide en utilisant les complexes **5** et **10**

Tableau 4 Activité des complexes **5** et **10** dans la réaction catalytique d'hydratation du benzonitrile

Complexe	durée	Rendement CG
5	7 h	96%
10	2 h	> 99%

Les premiers résultats révèlent que le complexe **10** est très actif dans l'hydratation du substrat modèle benzonitrile (Tableau 4). Une formation sélective et quantitative du benzamide a été observée par chromatographie en phase gazeuse après 2 h de chauffage dans l'eau. Le complexe de ruthénium(II)

η^5 -oxocyclohexadiényle « en tabouret de piano » **5** est également actif dans la réaction catalytique d'hydratation des nitriles. En revanche, le complexe **5** est moins efficace que le complexe **10**. Cette différence de réactivité est très probablement liée à la capacité du complexe **10** à être soluble dans l'eau contrairement au complexe **5**. Le complexe **10** est soluble dans l'eau grâce à la présence du ligand PTA (PTA = 3,5-diaza-1-azonia-7-phosphaadamantane) dans sa structure. L'utilisation de l'eau comme solvant mérite d'être soulignée dans le contexte actuel du développement durable.^[27]

L'utilisation du dérivé benzonitrile perfluoré 2,3,4,5,6-pentafluorobenzonitrile permet dans le cas du complexe **10** de réduire le temps de réaction de 2 h à 1 h dans les mêmes conditions catalytiques (Schéma 15).

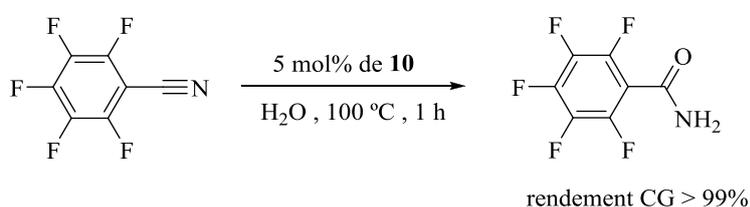


Schéma 15 Hydratation catalytique du 2,3,4,5,6-pentafluorobenzonitrile en 2,3,4,5,6-pentafluorobenzamide avec le complexe **10**

Des études sont en cours pour étendre cette transformation catalytique à d'autres substrats.

VI. Conclusion et perspectives

Nous avons préparé et entièrement caractérisé un nouveau complexe de ruthénium(II) hydruro η^6 -phénol- κ^1 -*P* *N*-phosphinoamidine « en tabouret de piano » chélate (Figure 5).

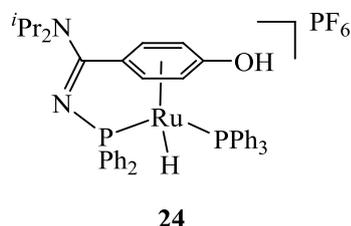


Figure 5 Complexe de ruthénium(II) hydruro η^6 -phénol- κ^1 -*P* *N*-phosphinoamidine « en tabouret de piano » chélate **24**

Ce complexe possède la fonction hydroxy connectée au cycle lié au métal de manière hapto et le ligand hydruro que l'on rencontre dans la forme active **LXVI** du complexe dimère de Shvo $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})(\text{C}_4\text{Ph}_4\text{COHOCC}_4\text{Ph}_4)]$ **LXV** (Schéma 2).

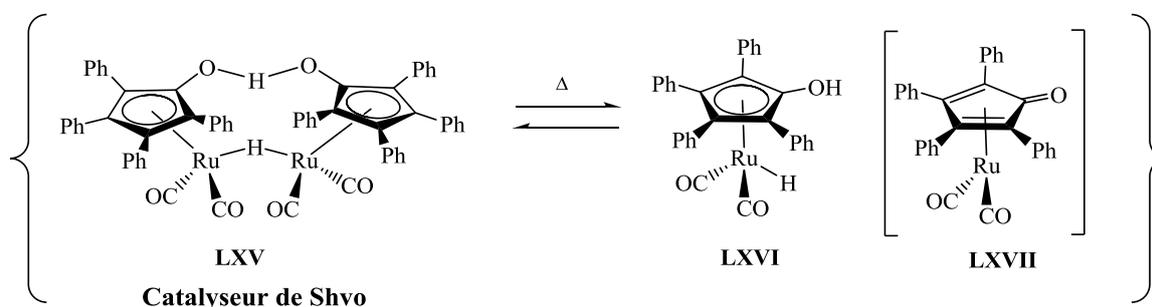


Schéma 10 Activation thermique du catalyseur de Shvo **LXV** en deux monomères **LXVI** et **LXVII**

Nous avons démontré dans cette étude la première évidence d'une activité catalytique dans la famille des complexes de métaux de transition η^5 -oxocyclohexadiényle. L'étude préliminaire de l'activité catalytique des complexes **5**, **8**, **20**, **22** et **24** dans la réaction d'hydrogénation de l'aldéhyde cinnamique révèle que ces complexes sont actifs mais qu'ils ne sont pas sélectifs dans le cas de ce substrat.

Dans l'étude de la réaction d'isomérisation catalytique des alcools allyliques, le complexe de ruthénium(II) dimère η^5 -oxocyclohexadiényle chélate **8** révèle une activité remarquable et sans précédent (Schéma 16).

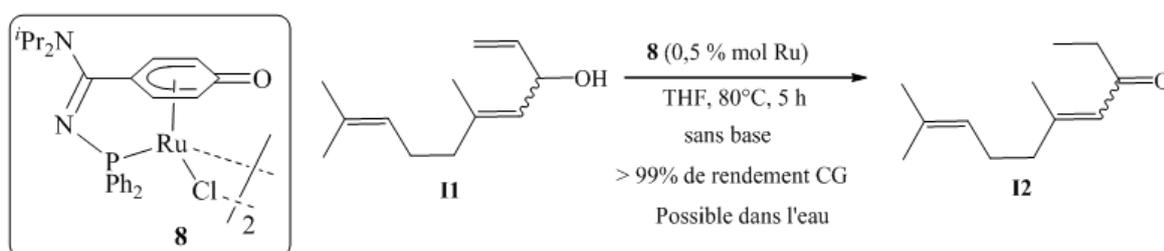


Schéma 16 Isomérisation catalytique de l'alcool allylique dérivé du citral (*E/Z*)-5,9-diméthyl-1,4,8-decatrien-3-ol **II** avec le complexe dimère de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle chélate **8**

L'étude préliminaire de la réaction d'hydratation catalytique des nitriles avec le complexe de ruthénium(II) chélate η^5 -oxocyclohexadiényle **10** met en évidence une forte activité pour ce complexe. L'utilisation de l'eau comme solvant dans ces deux réactions catalytiques mérite d'être soulignée dans le contexte actuel du développement durable (Schéma 17).

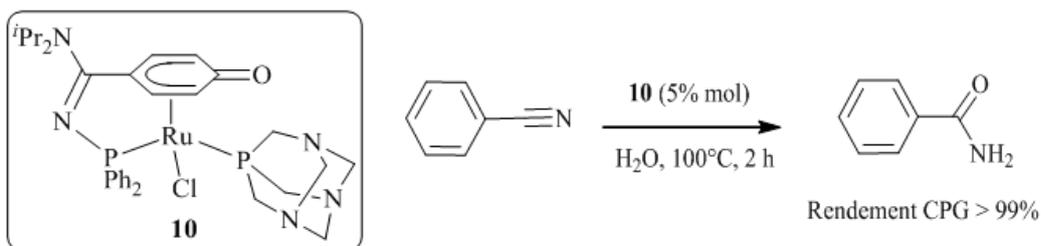
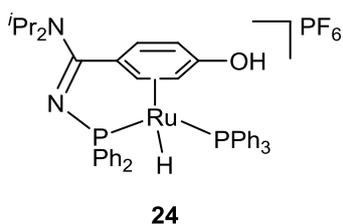


Schéma 17 Hydratation catalytique du benzonitrile en benzamide en utilisant le complexe de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle chélate **10**

Les résultats très prometteurs obtenus jusqu'à présent en catalyse avec nos complexes de ruthénium(II) η^6 -arène fonctionnalisés et η^5 -oxocyclohexadiényle chélates nous permettent d'envisager de poursuivre l'étude de leur activité en catalyse comme par exemple en catalyse d'hydrogénation par transfert d'hydrogène que nous n'avons pas encore eu le temps d'explorer.

VII. Partie expérimentale

Synthèse du complexe de ruthénium(II) hydruro η^6 -phénol- κ^1 -*P-N*-phosphinoamidine chélate **24**



2 équivalents d'hydrure de tributylétain en solution 1M dans le cyclohexane (0,210 ml ; 0,210 mmol) sont additionnés à une solution du complexe **20** (0,100 mg ; 0,105 mmol) dans 6 ml de toluène. Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation pendant une durée de 2 h à 90°C. Les sels sont éliminés par filtration. La solution obtenue est concentrée et le produit est purifié par précipitation de cette solution dans le pentane. Après séchage sous vide, le produit est obtenu sous forme d'une poudre jaune avec 90% de pureté. (Masse obtenue = 0,074 g ; Masse molaire = 913,81 g/mol).

Rendement : 70%

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121,5 MHz ; CD_2Cl_2) : $\delta = 96,8$ (d ; $^2J_{\text{PP}} = 32,0$ Hz ; PPh_2N) ; $51,9$ (d ; $^2J_{\text{PP}} = 32,0$ Hz ; PPh_2H) ; $-144,7$ (sept ; $^1J_{\text{PF}} = 711,0$ Hz ; PF_6) ppm.

RMN ^1H (500,1 MHz ; CD_2Cl_2) : $\delta = 7,87 - 6,48$ (m ; 25 H) ; $6,02$ (dd ; $^3J_{\text{HH}} = 5,0$ Hz ; 1H ; $\text{CH}_{m\text{-CO}}$) ; $6,06$ (dd ; $^3J_{\text{HH}} = 5,0$ Hz ; 1H ; $\text{CH}_{m\text{-CO}}$) ; $5,54$ (dd ; $^3J_{\text{HH}} = 5,0$ Hz ; 1H ; $\text{CH}_{o\text{-CO}}$) ; $4,43$ (dd ; $^3J_{\text{HH}} = 5,0$ Hz ; 1H ; $\text{CH}_{o\text{-CO}}$) ; $4,16$ (sept ; $^3J_{\text{HH}} = 5,0$ Hz ; 1H ; $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$) ; $3,63$ (sept ; $^3J_{\text{HH}} = 10,0$ Hz ; 1H ; $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$) ; $1,50$ (d ; $^3J_{\text{HH}} = 5,0$ Hz ; 3H ; $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$) ; $1,29$ (d ; $^3J_{\text{HH}} = 5,0$ Hz ; 3H ; $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$) ; $1,25$ (d ; $^3J_{\text{HH}} = 10$ Hz ; 3H ; $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$) ; $1,13$ (d ; $^3J_{\text{HH}} = 5$ Hz ; 3H ; $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$) ppm ; $-8,91$ (dd ; $^2J_{(\text{PN})\text{H}} = 40,0$ Hz ; $^2J_{(\text{PPh}_3)\text{H}} = 25,01$ Hz ; RuH) ppm.

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (125,8 MHz ; CD_2Cl_2) : $\delta = 162,8$ (d ; $J_{\text{CP}} = 15,1$ Hz N=C) ; $148,4$ (s ; COH) ; $136,9-127,8$ (C_6H_5) ; $122,1$ (s ; $\text{C}_{p\text{-CO}}$) ; $96,5$ (s ; $\text{C}_{o\text{-CO}}$) ; $93,3$ (s ; $\text{C}_{m\text{-CO}}$) ; $82,3$ (s ; $\text{C}_{m\text{-CO}}$) ; $77,4$ (s ; $\text{C}_{o\text{-CO}}$) ; $55,2$ (s ; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ; $47,4$ (s ; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ; $20,5$ (s ; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ; $20,4$ (s ; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ; $20,3$ (s ; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ; $19,1$ (s ; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

Masse (FAB, mode positif) $m/z = 769$ $[\text{M}]^+$, 505 $[\text{M} - \text{PPh}_3]^+$

IR (ATR) : $\nu = 670$; 739 ; 837 ; 1096 ; 1310 ; 1434 ; 1526 ; 1555 ; 1574 ; 2921 ; 2954 ; 3055 cm^{-1}

Hydrogénation catalytique de l'aldéhyde cinnamique avec les complexes **5**, **8**, **20**, **22** et **24**

L'aldéhyde cinnamique utilisé dans cette étude est obtenu du fournisseur commercial Aldrich. Les mesures de chromatographie en phase gaz (CPG) ont été effectuées sur un équipement Hewlett-Packard HP6890 utilisant une colonne Stabilawax-DA.

La procédure générale pour les réactions catalytiques est la suivante : Dans un autoclave, sous atmosphère inerte d'azote, le complexe de ruthénium (**5**, **8**, **20**, **22** ou **24**; 2 % mol de ruthénium) est additionné à une solution de l'aldéhyde cinnamique **H1** (0,926 mmol) dans le THF (18 mL). Le mélange résultant est agité à 1000 tours/minute à la température indiquée (Tableau 2). La cinétique de la réaction est suivie en prélevant des échantillons de 0,5 mL environ qui sont analysés directement par CPG. L'identité des produits d'hydrogénation le benzènepropanal (**H2**), le cinnamylalcool **H3** et le benzènepropanol **H4** est révélée par la comparaison de leurs temps de rétention avec les échantillons purs du commerce (Aldrich ou Acros).

Isomérisation catalytique des alcools allyliques avec les complexes **5** et **8**

Les alcools allyliques utilisés dans cette étude sont obtenus des fournisseurs commerciaux à l'exception du 1-(4-méthoxyphényl)-2-propèn-1-ol,^[28] 1-(3-furyl)-2-propèn-1-ol^[29] et du (*E/Z*)-5,9-diméthyl-1,4,8-decatrien-3-ol **II**,^[30] qui ont été préparés en suivant les protocoles reportés dans la littérature. Les mesures de chromatographie en phase gazeuse (CPG) ont été effectuées sur un équipement Hewlett-Packard HP6890 utilisant une colonne Supelco Beta-DexTM 120 (longueur 30 m diamètre 250 µm).

La procédure générale pour les réactions catalytiques est la suivante : Dans un tube scellé, sous atmosphère inerte d'azote, le complexe de ruthénium (**5** ou **8** ; 0,1 à 1 % mol de ruthénium) est additionné à une solution de l'alcool allylique correspondant (2 mmol) dans le solvant approprié (4 mL), et le mélange résultant est agité à la température indiquée (Tableau 3). La cinétique de la réaction est suivie en prélevant régulièrement des échantillons de 10 µL environ qui après dilution ou extraction (entrée 15), avec le dichlorométhane (3 mL) sont analysés par CPG. L'identité de la cétone résultante est révélée par la comparaison de son temps de rétention avec les échantillons purs du commerce (Aldrich ou Acros), par leur fragmentation en GC/MS, et/ou par spectroscopie RMN après traitement.

Pour les entrées 3, 16-18 et 20-23 dans le tableau 3, l'isolation du produit de la réaction a été effectuée comme suit : après la fin de la réaction, le mélange est refroidi à température ambiante et le solvant est éliminé sous pression réduite. La purification du résidu huileux de la réaction effectuée par chromatographie sur colonne de gel de silice en utilisant le mélange de solvant EtOAc-hexane (1 : 10) comme éluant conduit à l'obtention de la cétone dans une forme pure (copies des spectres RMN ¹H et ¹³C{¹H} obtenue dans l'annexe 5).

VIII. Références bibliographique

- (1) (a) Y. Blum, Y. Shvo, *Israel Journal of Chemistry*, **1984**, *24*, 144.
- (2) Y. Shvo, D. Czarkie, Y. Rahamim, *Journal of American Chemical Society*, **1986**, *108*, 7400.
- (3) N. Menashe, Y. Shvo, *Organometallics*, **1991**, *10*, 3885.
- (4) (a) J. S. M. Samec, J. E. Backvall, *Chemistry A European Journal*, **2002**, *8*, 2955. (b) J. S. M. Samec, L. Money, J. E. Backvall, *Canadian Journal Of Chemistry*, **2005**, *83*, 909.
- (5) Y. Blum, D. Czarkie, Y. Rahamim, Y. Shvo, *Organometallics*, **1985**, *4*, 1459.
- (6) (a) G. Z. Wang, U. Andreasson, J. E. Backvall, *Journal of Chemical Society Chemical Communication*, **1994**, 1037. (b) M. L. S. Almeida, M. Beller, G. Z. Wang, J. E. Backvall, *Chemistry A European Journal*, **1996**, *2*, 1533. (c) G. Csajernyik, A. H. Ell, L. Fadini, B. Pugin, J. E. Backvall, *Journal of Organic Chemistry*, **2002**, *67*, 1657.
- (7) (a) A. H. Ell, J. S. M. Samec, C. Brasse, J. E. Backvall, *Chemical Communication*, **2002**, 1144. (b) A. H. Ell, J. B. Johnson, J. E. Backvall, *Chemical Communication*, **2003**, 1652. (c) J. S. M. Samec, A. H. Ell, J. E. Backvall, *Chemistry A European Journal*, **2005**, *11*, 2327.
- (8) (a) M. Yamakawa, H. Ito, R. Noyori, *Journal of American Chemical Society*, **2000**, *122*, 1466. (b) T. Ikariya, K. Murata, R. Noyori, *Organic Biomolecular Chemistry*, **2006**, *4*, 393.
- (9) (a) C. P. Casey, S. W. Singer, D. R. Powell, R. K. Hayashi, M. Kavana, *Journal of American Chemical Society*, **2001**, *123*, 1090. (b) G. Csajernyik, A. H. Ell, L. Fadini, B. Pugin, J. E. Backvall, *Journal of Organic Chemistry*, **2002**, *27*, 1657.
- (10) N. Menashe, E. Salant, Y. Shvo, *Journal of Organometallic Chemistry*, **1996**, *514*, 97.
- (11) (a) K. Leijondahl, A. B. Fransson, J. E. Backvall, *Journal of Organic Chemistry*, **2006**, *71*, 8622. (b) B. Olofsson, K. Bogar, A. B. Fransson, J. E. Backvall, *Journal of Organic Chemistry*, **2006**, *71*, 8256;
- (12) G. Z. Wang, J. E. Backvall, *Journal of Chemical Society Chemical Communication*, **1992**, 980.
- (13) R. Karvembu, R. Prabhakaran, K. Natarajan, *Coordination Chemistry Review*, **2005**, *249*, 911.
- (14) J.L. Snelgrove, J.C. Conrad, G.P.A. Yap, D.E. Fogg, *Inorganica Chimica Acta*, **2003**, *345*, 268.
- (15) M. L. Christ, S. Sabo-Etienne, G. Chung, B. Chaudret, *Inorganic Chemistry* **1994**, *33*, 5316.
- (16) D. Arquier, L. Vendier, K. Miqueu, J.M. Sotiropoulos, S. Bastin, A. Igau, *Organometallics*, **2009**, *28*, 4945
- (17) Pour les revue voir (a) R. Uma, C. Crévisy, R. Grée, *Chem. Rev*, **2003**, *103*, 27. (b) V. Cadierno, P. Crochet, J. Gimeno, *Synlett*, **2008**, 1105.
- (18) Des exemples de cette réaction en synthèse totale peuvent être trouvés dans (a) M. Ito, S. Kitahara, T. Ikariya, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 6172 (b) A. Bouziane, T. Régnier, F. Carreaux,

- B. Carboni, C. Bruneau, J-L. Renaud, *Synlett*, **2010**, 207(c) G. Sabitha, S. Nayak, M. Bhikshapathi, J.S. Yadav, *Org. Lett.*, **2011**, *13*, 382.
- (19) A. Varela-Álvarez, J.A. Sordo, E. Piedra, N. Nebra, V. Cadierno, J. Gimeno, *Chem. Eur. J.*, **2011**, *17*, 10583.
- (20) R. García-Álvarez, F.J. Suárez, J. Díez, P. Crochet, V. Cadierno, A. Antiñolo, R. Fernández-Galán, F. Carrillo-Hermosilla, *Organometallics*, **2012**, *31*, 8301.
- (21) (a) P. Crochet, M.A. Fernández-Zumel, J. Gimeno, M. Scheele, *Organometallics*, **2006**, *25*, 4846 and references therein. (b) Un catalyseur de Rh(I) actif à température ambiante et en absence de base a été décrit : Ahlsten, H. Lundberg, B. Martín-Matute, *Green Chem.*, **2010**, *12*, 1628.
- (22) Voir par exemple: *Metal-Catalyzed Reactions in Water*, P. Dixneuf, V. Cadierno, Eds., Wiley-VCH: Weinheim, **2013**.
- (23) L. Menendez-Rodriguez, P. Crochet, V. Cadierno, *J. Mol. Catal. A: Chem*, **2013**, *366*, 390.
- (24) Par exemple: (a) *The Chemistry of Amides*, ed. J. Zabicky, Wiley-Interscience, New York, **1970**. (b) *The Amide Linkage: Structural Significance in Chemistry, Biochemistry and Materials Science*, ed. A. Greenberg, C. M. Breneman et J. F. Liebman, John Wiley & Sons, New York, **2000**. (c) *Polyesters and Polyamides*, ed. B. L. Deopura, B. Gupta, M. Joshi et R. Alagirusami, CRC Press, Boca Raton, **2008**. (d) I. Johansson, in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, JohnWiley & Sons, New York, **2004**, vol. 2, pp. 442–463.
- (25) Par exemple: (a) *Methoden Org. Chem. (Houben Weyl)*, ed. D. Dopp et H. Dopp, Thieme Verlag, Stuttgart, **1985**, vol. E5, pp. 1024–1031. (b) P. D. Bailey, T. J. Mills, R. Pettecrew et R. A. Price, dans *Comprehensive Organic Functional Group Transformations II*, ed. A. R. Katritzky et R. J. K. Taylor, Elsevier, Oxford, **2005**, vol. 5, pp. 201–294. (c) E. Valeur and M. Bradley, *Chemical Society Review*, **2009**, *38*, 606.
- (26) (a) C. L. Allen, J. M. J. Williams, *Chemical. Society. Review.*, **2011**, *40*, 3405. (b) V. R. Pattabiraman, J. W. Bode, *Nature*, **2011**, *480*, 471.
- (27) (a) V. Cadierno, J. Francos, J. Gimeno, *Chemistry A European Journal*, **2008**, *14*, 6601. (b) V. Cadierno, J. Diez, J. Francos, J. Gimeno, *Chemistry A European Journal*, **2010**, *16*, 9808. (c) R. Garcia-Alvarez, P. Crochet, V. Cadierno, *Green Chemistry*, **2013**, *15*, 46 (d) C. Scolaro, T. J. Geldbach, S. Rochas, A. Dorcier, C. Gossens, A. Bergamo, M. Cocchietto, I. Travernelli, G. Sava, U. Rothlisberger, P. Dyson, *Organometallics*, **2006**, *25*, 756.
- (28) Laabs, S.; Münch, W.; Bats, J.W.; Nubbemeyer, U. *Tetrahedron* **2002**, *58*, 1317-1334.
- (29) Ito, M.; Kitahara, S.; Ikariya, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6172-6173.
- (30) Chen, H.; Li, Y. *Lett. Org. Chem.* **2008**, *5*, 467-469.

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail, nous décrivons la synthèse en une seule étape des premiers complexes de ruthénium(II) «en tabouret de piano» η^5 -oxocyclohexadiényle chélates. Le complexe de ruthénium(II) linéaire $\{\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}_2[\kappa^1\text{-P}(\text{Ph}_2)\text{N}=\text{C}(\text{N}^i\text{Pr}_2)(\text{C}_6\text{H}_4\text{OSiMe}_2^t\text{Bu})]\}$ réagit quantitativement avec le sel de fluorure de césium CsF à température ambiante dans le solvant acétonitrile pour former le complexe dimère η^5 -oxocyclohexadiényle- κ^1 -*P-N*-phosphinoamidine chélate $[\text{RuCl}(\eta^5:\kappa^1\text{-OC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{N}^i\text{Pr}_2)=\text{N-PPh}_2)]_2$. Les analyses expérimentales et les études théoriques confirment la structure dimérique de ce complexe. L'ajout de ligands de type L avec L = PPh₃, Ph₂PH, PTA, PPh₂(CH₂)₂OH, NHC*(CH₃)Ph (PTA = 3,5-diaza-1-azonia-7-phosphaadamantane) sur ce complexe dimère conduit à la formation d'une famille de complexes de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle- κ^1 -*P-N*-phosphinoamidine «en tabouret de piano» chélates $\{\text{RuCl}(\text{L})[\eta^5:\kappa^1\text{-(OC}_6\text{H}_4\text{)C}(\text{N}^i\text{Pr}_2)=\text{N-PPh}_2]\}$ avec des rendements isolés compris entre 40 et 80%. Il est important de noter que le complexe $\{\text{RuCl}(\text{PPh}_3)[\eta^5:\kappa^1\text{-(OC}_6\text{H}_4\text{)C}(\text{N}^i\text{Pr}_2)=\text{N-PPh}_2]\}$ est le premier complexe η^5 -oxocyclohexadiényle «en tabouret de piano» chélate dont la structure est caractérisée par diffraction des rayons X. Ce complexe peut être stocké à l'air et à température ambiante durant des mois sans observer aucune décomposition. Sa stabilité thermique a été étudiée par analyse thermogravimétrique (ATG). La température de décomposition se situe autour de 250°C sous atmosphère inerte.

Nous avons ensuite poursuivi nos travaux par l'étude de la réactivité de cette famille de complexes η^5 -oxocyclohexadiényle «en tabouret de piano» chélates $\{\text{RuCl}(\text{L})[\eta^5:\kappa^1\text{-(OC}_6\text{H}_4\text{)C}(\text{N}^i\text{Pr}_2)=\text{N-PPh}_2]\}$. Pour L= PPh₃, le complexe conduit après addition de l'acide chlorhydrique à la formation sélective du complexe cationique η^6 -phénol correspondant. De la même manière, pour L= PPh₃, Ph₂PH et NHC*(CH₃)Ph, l'addition d'électrophiles tels que les réactifs alkyltriflates ROTf (R =Me, (CH₂)₂Br, (CH₂)₃Br ; Tf = SO₂CF₃) permettent la synthèse des complexes η^6 -alkoxy. Pour L = PPh₃, l'addition du sel d'hexafluorure de thallium conduit à la formation sélective du complexe dimère η^6 -C₆H₄Otl. La réactivité vis-à-vis des réactifs hydruro a été également étudiée. Pour L = PPh₃ et PTA, l'ajout de l'hydruro de sodium permet la formation des complexes hydruro η^5 -oxocyclohexadiényle. L'ajout de l'hydruro de tributylétain sur le complexe $\{\text{RuCl}(\text{PPh}_3)[\eta^6:\kappa^1\text{-(OC}_6\text{H}_4\text{)C}(\text{N}^i\text{Pr}_2)=\text{N-PPh}_2]\}(\text{PF}_6)$ conduit à la formation du complexe hydruro η^6 -phénol. Il est particulièrement intéressant de relever que ce complexe possède une structure qui se rapproche de celle formée en condition catalytique par le complexe dimère de Shvo.

Nous avons démontré également l'activité catalytique remarquable du complexe dimère $[\text{RuCl}(\eta^5:\kappa^1\text{-OC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{N}^i\text{Pr}_2)=\text{N-PPh}_2)]_2$ dans la réaction d'isomérisation des alcools

allyliques ainsi que celle du complexe $\{\text{RuCl(PTA)}[\eta^5:\kappa^1\text{-(OC}_6\text{H}_4\text{)C(N}^i\text{Pr}_2\text{)=N-PPh}_2]\}$ dans la réaction catalytique d'hydratation des nitriles. Tous les essais catalytiques ont été menés en absence de base. L'utilisation de l'eau comme solvant dans ces deux transformations catalytiques mérite d'être soulignée dans le contexte actuel du développement durable.

Cette étude ouvre la voie à de nombreux travaux sur la synthèse de complexe de métaux de transition η^5 -oxocyclohexadiényle « en tabouret de piano » incorporant, par exemple, de nouveaux ponts chélatants, des centres stéréogéniques, de la chiralité axiale ou planaire pour des applications dans les réactions catalytiques énantiosélectives.

Il est également bien entendu que la méthode de synthèse que nous avons mise au point pour préparer les complexes de ruthénium(II) η^5 -oxocyclohexadiényle chélates pourra être appliquée à d'autres métaux de transition comme par exemple le rhodium, le nickel, le manganèse mais également le fer.

ANNEXES

NOUVELLE FAMILLE DE COMPLEXES DE RUTHÉNIUM(II) η^5 -OXOCYCLOHEXADIÈNYLE CHÉLATES : SYNTHÈSE, CARACTÉRISATION ET APPLICATION EN CATALYSE

ANNEXE 1. Informations générales : appareillages, techniques, solvants et réactifs

Conditions de manipulations :

L'ensemble des manipulations a été effectué sous atmosphère inerte d'argon sec en utilisant des techniques standard de travail pour cet atmosphère (rampe à vide, tube de Schlenk, ...).

Solvants :

Les solvants non deutérés ont été séchés, distillés et dégazés par les méthodes standard avant utilisation. Le pentane et le dichlorométhane sont séchés sur hydrure de calcium. Le toluène est séché sur sodium. L'éther diéthylique et le tétrahydrofurane sont séchés sur sodium en présence de benzophénone.

Réactifs :

Les réactifs proviennent de chez Aldrich, Acros, ALFA AESAR, Strem et TCI et sont utilisés sous argon sans purification supplémentaire, excepté la chlorodiphénylphosphine, la diisopropylamine, la pyridine, le 2-bromoéthanol et le 3-bromopropanol qui sont distillés puis stockés sous argon avant utilisation.

Appareillages :

Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) :

Les spectres RMN ont été réalisés sur des spectromètres Bruker AV 300, AV 400 et AV 500. Sur ce dernier, les spectres ont été réalisés par Dr Christian BIJANI. Sauf indication contraire, les mesures sont effectuées à température ambiante de la sonde. Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm par rapport aux références externes : tétraméthylsilane SiMe_4 en RMN ^1H et ^{13}C , H_3PO_4 aqueux à 85% en RMN ^{31}P et CH_3NO_2 en RMN ^{15}N . Les solvants deutérés sont utilisés comme solvant ou dans un capillaire pour contrôler le brut du mélange réactionnel.

Infrarouge (IR) :

Les spectres IR ont été réalisés sur les spectromètres Perkin-Elmer 100 FT-IR en utilisant la technique ATR (Attenuated Total. Reflectance) universelle.

Spectroscopie de masse :

Pour la technique ESI, Les spectres de masse ont été réalisés sur le spectromètre Waters UPLC XEVO-G2QTOF. Pour la technique, les spectres sont réalisés que le spectromètre

Waters DCI/CH₄GCT Premier. Pour la technique FAB, les spectres sont réalisés que le spectromètre NERMAG R10-10.

Le travail est effectué par le service commun de spectrométrie de masse de la Structure Fédérative en Chimie Moléculaire.

Analyse élémentaire :

Les analyses élémentaires ont été réalisées avec un appareil Perkin-Elmer 2400 Série II par le service d'analyse du Laboratoire de Chimie de Coordination.

Température de fusion :

Les températures de décomposition ont été mesurées en utilisant un appareil digital de mesure électrothermale Stuart Scientific SMP3 sans correction de température.

Analyse Thermique Différentielle (ATD) et Thermo-gravimétrie (ATG)

Les specters ATD/ATG sont réalisés sur le spectromètre Perkin-Elmer Diamond TG/DTA.

Diffraction des rayons X :

Les études cristallographiques ont été effectuées par Laure Vendier sur le diffractomètre Gemini Agilent.

ANNEXE 2. Données cristallographiques

Complexe 2

Tableau 1 Données cristallographiques de 2

Empirical formula	C ₄₁ H ₅₇ Cl ₂ N ₂ OPRuSi
Formula weight	824.92
Temperature	180(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P -1
Unit cell dimensions	a = 10.5674(5) Å alpha = 85.813(3) deg. b = 13.5911(6) Å beta = 84.420(3) deg. c = 15.2689(6) Å gamma = 81.729(4) deg.
Volume	2155.98(16) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.271 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.584 mm ⁻¹
F(000)	864
Crystal size	0.25 x 0.18 x 0.08 mm
Theta range for data collection	2.69 to 26.37 deg.
Limiting indices	-11<=h<=13, -16<=k<=16, -19<=l<=16
Reflections collected / unique	16586 / 8777 [R(int) = 0.0681]
Completeness to theta = 26.37	99.7 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.948 and 0.881
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	8777 / 0 / 454
Goodness-of-fit on F ²	0.917
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0452, wR2 = 0.0993
R indices (all data)	R1 = 0.0841, wR2 = 0.1088
Largest diff. peak and hole	0.998 and -0.681 e.Å ⁻³

Tableau 2. Longueurs (Å) et angles (°) de liaisons de 2

C(1)-N(1)	1.290(5)	C(9)-C(10)	1.373(5)	C(18)-H(18B)	0.98
C(1)-N(2)	1.361(5)	C(9)-H(9)	0.95	C(18)-H(18C)	0.98
C(1)-C(8)	1.501(5)	C(10)-C(11)	1.373(5)	C(19)-H(19A)	0.98
C(2)-N(2)	1.488(5)	C(10)-H(10)	0.95	C(19)-H(19B)	0.98
C(2)-C(3)	1.503(6)	C(11)-O(1)	1.366(4)	C(19)-H(19C)	0.98
C(2)-C(4)	1.518(6)	C(11)-C(12)	1.375(5)	C(20)-C(25)	1.382(6)
C(2)-H(2)	1	C(12)-C(13)	1.380(5)	C(20)-C(21)	1.384(5)
C(3)-H(3A)	0.98	C(12)-H(12)	0.95	C(20)-P(1)	1.826(4)
C(3)-H(3B)	0.98	C(13)-H(13)	0.95	C(21)-C(22)	1.379(6)
C(3)-H(3C)	0.98	C(14)-Si(1)	1.864(4)	C(21)-H(21)	0.95
C(4)-H(4A)	0.98	C(14)-H(14A)	0.98	C(22)-C(23)	1.359(7)
C(4)-H(4B)	0.98	C(14)-H(14B)	0.98	C(22)-H(22)	0.95
C(4)-H(4C)	0.98	C(14)-H(14C)	0.98	C(23)-C(24)	1.385(7)
C(5)-N(2)	1.471(5)	C(15)-Si(1)	1.833(4)	C(23)-H(23)	0.95
C(5)-C(7)	1.505(6)	C(15)-H(15A)	0.98	C(24)-C(25)	1.380(6)
C(5)-C(6)	1.507(6)	C(15)-H(15B)	0.98	C(24)-H(24)	0.95
C(5)-H(5)	1	C(15)-H(15C)	0.98	C(25)-H(25)	0.95
C(6)-H(6A)	0.98	C(16)-C(17)	1.529(6)	C(26)-C(31)	1.377(5)
C(6)-H(6B)	0.98	C(16)-C(18)	1.533(6)	C(26)-C(27)	1.385(5)
C(6)-H(6C)	0.98	C(16)-C(19)	1.538(6)	C(26)-P(1)	1.819(4)
C(7)-H(7A)	0.98	C(16)-Si(1)	1.850(4)	C(27)-C(28)	1.374(5)
C(7)-H(7B)	0.98	C(17)-H(17A)	0.98	C(27)-H(27)	0.95
C(7)-H(7C)	0.98	C(17)-H(17B)	0.98	C(28)-C(29)	1.376(6)
C(8)-C(9)	1.381(5)	C(17)-H(17C)	0.98	C(28)-H(28)	0.95
C(8)-C(13)	1.385(5)	C(18)-H(18A)	0.98	C(29)-C(30)	1.368(6)

C(29)-H(29)	0.95	C(5)-C(6)-H(6A)	109.5	C(25)-C(20)-P(1)	119.5(3)
C(30)-C(31)	1.377(5)	C(5)-C(6)-H(6B)	109.5	C(21)-C(20)-P(1)	122.2(3)
C(30)-H(30)	0.95	H(6A)-C(6)-H(6B)	109.5	C(22)-C(21)-C(20)	121.7(4)
C(31)-H(31)	0.95	C(5)-C(6)-H(6C)	109.5	C(20)-C(21)-H(21)	119.1
C(32)-C(33)	1.392(5)	H(6A)-C(6)-H(6C)	109.5	C(22)-C(21)-H(21)	119.1
C(32)-C(37)	1.423(6)	H(6B)-C(6)-H(6C)	109.5	C(23)-C(22)-C(21)	119.4(4)
C(32)-C(39)	1.499(6)	C(5)-C(7)-H(7A)	109.5	C(23)-C(22)-H(22)	120.3
C(32)-Ru(1)	2.191(4)	C(5)-C(7)-H(7B)	109.5	C(21)-C(22)-H(22)	120.3
C(33)-C(34)	1.426(6)	H(7A)-C(7)-H(7B)	109.5	C(22)-C(23)-C(24)	120.2(4)
C(33)-Ru(1)	2.175(4)	C(5)-C(7)-H(7C)	109.5	C(22)-C(23)-H(23)	119.9
C(33)-H(33)	0.95	H(7A)-C(7)-H(7C)	109.5	C(24)-C(23)-H(23)	119.9
C(34)-C(35)	1.392(6)	H(7B)-C(7)-H(7C)	109.5	C(25)-C(24)-C(23)	120.2(4)
C(34)-Ru(1)	2.157(4)	C(9)-C(8)-C(13)	118.6(3)	C(25)-C(24)-H(24)	119.9
C(34)-H(34)	0.95	C(9)-C(8)-C(1)	120.9(3)	C(23)-C(24)-H(24)	119.9
C(35)-C(36)	1.434(6)	C(13)-C(8)-C(1)	120.5(3)	C(24)-C(25)-C(20)	120.3(4)
C(35)-C(38)	1.479(6)	C(10)-C(9)-C(8)	120.7(4)	C(24)-C(25)-H(25)	119.8
C(35)-Ru(1)	2.196(4)	C(10)-C(9)-H(9)	119.7	C(20)-C(25)-H(25)	119.8
C(36)-C(37)	1.348(6)	C(8)-C(9)-H(9)	119.7	C(31)-C(26)-C(27)	118.9(4)
C(36)-Ru(1)	2.241(4)	C(11)-C(10)-C(9)	120.6(4)	C(31)-C(26)-P(1)	122.3(3)
C(36)-H(36)	0.95	C(11)-C(10)-H(10)	119.7	C(27)-C(26)-P(1)	118.7(3)
C(37)-Ru(1)	2.234(4)	C(9)-C(10)-H(10)	119.7	C(28)-C(27)-C(26)	120.6(4)
C(37)-H(37)	0.95	O(1)-C(11)-C(10)	116.9(3)	C(28)-C(27)-H(27)	119.7
C(38)-H(38A)	0.98	O(1)-C(11)-C(12)	123.8(4)	C(26)-C(27)-H(27)	119.7
C(38)-H(38B)	0.98	C(10)-C(11)-C(12)	119.3(3)	C(27)-C(28)-C(29)	120.0(4)
C(38)-H(38C)	0.98	C(11)-C(12)-C(13)	120.4(4)	C(27)-C(28)-H(28)	120
C(39)-C(41)	1.506(7)	C(11)-C(12)-H(12)	119.8	C(29)-C(28)-H(28)	120
C(39)-C(40)	1.538(6)	C(13)-C(12)-H(12)	119.8	C(30)-C(29)-C(28)	119.5(4)
C(39)-H(39)	1	C(12)-C(13)-C(8)	120.4(4)	C(30)-C(29)-H(29)	120.2
C(40)-H(40A)	0.98	C(12)-C(13)-H(13)	119.8	C(28)-C(29)-H(29)	120.2
C(40)-H(40B)	0.98	C(8)-C(13)-H(13)	119.8	C(29)-C(30)-C(31)	120.8(4)
C(40)-H(40C)	0.98	Si(1)-C(14)-H(14A)	109.5	C(29)-C(30)-H(30)	119.6
C(41)-H(41A)	0.98	Si(1)-C(14)-H(14B)	109.5	C(31)-C(30)-H(30)	119.6
C(41)-H(41B)	0.98	H(14A)-C(14)-H(14B)	109.5	C(30)-C(31)-C(26)	120.1(4)
C(41)-H(41C)	0.98	Si(1)-C(14)-H(14C)	109.5	C(30)-C(31)-H(31)	120
N(1)-P(1)	1.666(3)	H(14A)-C(14)-H(14C)	109.5	C(26)-C(31)-H(31)	120
O(1)-Si(1)	1.653(3)	H(14B)-C(14)-H(14C)	109.5	C(33)-C(32)-C(37)	117.4(4)
Cl(1)-Ru(1)	2.4022(10)	Si(1)-C(15)-H(15A)	109.5	C(33)-C(32)-C(39)	123.9(4)
Cl(2)-Ru(1)	2.3955(10)	Si(1)-C(15)-H(15B)	109.5	C(37)-C(32)-C(39)	118.6(4)
Ru(1)-P(1)	2.3596(10)	H(15A)-C(15)-H(15B)	109.5	C(33)-C(32)-Ru(1)	70.8(2)
		Si(1)-C(15)-H(15C)	109.5	C(37)-C(32)-Ru(1)	72.9(2)
N(1)-C(1)-N(2)	120.2(3)	H(15A)-C(15)-H(15C)	109.5	C(39)-C(32)-Ru(1)	129.3(3)
N(1)-C(1)-C(8)	124.5(4)	H(15B)-C(15)-H(15C)	109.5	C(32)-C(33)-C(34)	119.8(4)
N(2)-C(1)-C(8)	115.3(3)	C(17)-C(16)-C(18)	109.5(4)	C(32)-C(33)-Ru(1)	72.0(2)
N(2)-C(2)-C(3)	114.9(3)	C(17)-C(16)-C(19)	109.0(4)	C(34)-C(33)-Ru(1)	70.1(2)
N(2)-C(2)-C(4)	110.6(4)	C(18)-C(16)-C(19)	107.8(4)	C(32)-C(33)-H(33)	120.1
C(3)-C(2)-C(4)	113.4(4)	C(17)-C(16)-Si(1)	109.8(3)	C(34)-C(33)-H(33)	120.1
N(2)-C(2)-H(2)	105.7	C(18)-C(16)-Si(1)	111.5(3)	Ru(1)-C(33)-H(33)	130.3
C(3)-C(2)-H(2)	105.7	C(19)-C(16)-Si(1)	109.2(3)	C(35)-C(34)-C(33)	122.2(4)
C(4)-C(2)-H(2)	105.7	C(16)-C(17)-H(17A)	109.5	C(35)-C(34)-Ru(1)	72.9(2)
C(2)-C(3)-H(3A)	109.5	C(16)-C(17)-H(17B)	109.5	C(33)-C(34)-Ru(1)	71.4(2)
C(2)-C(3)-H(3B)	109.5	H(17A)-C(17)-H(17B)	109.5	C(35)-C(34)-H(34)	118.9
H(3A)-C(3)-H(3B)	109.5	C(16)-C(17)-H(17C)	109.5	C(33)-C(34)-H(34)	118.9
C(2)-C(3)-H(3C)	109.5	H(17A)-C(17)-H(17C)	109.5	Ru(1)-C(34)-H(34)	129.4
H(3A)-C(3)-H(3C)	109.5	H(17B)-C(17)-H(17C)	109.5	C(34)-C(35)-C(36)	116.4(4)
H(3B)-C(3)-H(3C)	109.5	C(16)-C(18)-H(18A)	109.5	C(34)-C(35)-C(38)	122.8(4)
C(2)-C(4)-H(4A)	109.5	C(16)-C(18)-H(18B)	109.5	C(36)-C(35)-C(38)	120.7(4)
C(2)-C(4)-H(4B)	109.5	H(18A)-C(18)-H(18B)	109.5	C(34)-C(35)-Ru(1)	69.8(2)
H(4A)-C(4)-H(4B)	109.5	C(16)-C(18)-H(18C)	109.5	C(36)-C(35)-Ru(1)	72.8(2)
C(2)-C(4)-H(4C)	109.5	H(18A)-C(18)-H(18C)	109.5	C(38)-C(35)-Ru(1)	128.4(3)
H(4A)-C(4)-H(4C)	109.5	H(18B)-C(18)-H(18C)	109.5	C(37)-C(36)-C(35)	121.3(4)
H(4B)-C(4)-H(4C)	109.5	C(16)-C(19)-H(19A)	109.5	C(37)-C(36)-Ru(1)	72.2(3)
N(2)-C(5)-C(7)	112.5(3)	C(16)-C(19)-H(19B)	109.5	C(35)-C(36)-Ru(1)	69.5(2)
N(2)-C(5)-C(6)	111.3(3)	H(19A)-C(19)-H(19B)	109.5	C(37)-C(36)-H(36)	119.3
C(7)-C(5)-C(6)	112.1(4)	C(16)-C(19)-H(19C)	109.5	C(35)-C(36)-H(36)	119.3
N(2)-C(5)-H(5)	106.8	H(19A)-C(19)-H(19C)	109.5	Ru(1)-C(36)-H(36)	132.1
C(7)-C(5)-H(5)	106.8	H(19B)-C(19)-H(19C)	109.5	C(36)-C(37)-C(32)	122.6(4)
C(6)-C(5)-H(5)	106.8	C(25)-C(20)-C(21)	118.2(4)	C(36)-C(37)-Ru(1)	72.7(3)

C(32)-C(37)-Ru(1)	69.6(2)	H(41B)-C(41)-H(41C)	109.5	C(34)-Ru(1)-P(1)	90.11(11)
C(36)-C(37)-H(37)	118.7	C(1)-N(1)-P(1)	131.2(3)	C(33)-Ru(1)-P(1)	91.45(11)
C(32)-C(37)-H(37)	118.7	C(1)-N(2)-C(5)	122.7(3)	C(32)-Ru(1)-P(1)	118.63(11)
Ru(1)-C(37)-H(37)	132.2	C(1)-N(2)-C(2)	122.4(3)	C(35)-Ru(1)-P(1)	114.98(12)
C(35)-C(38)-H(38A)	109.5	C(5)-N(2)-C(2)	114.9(3)	C(37)-Ru(1)-P(1)	155.93(12)
C(35)-C(38)-H(38B)	109.5	C(11)-O(1)-Si(1)	134.6(3)	C(36)-Ru(1)-P(1)	152.69(13)
H(38A)-C(38)-H(38B)	109.5	O(1)-Si(1)-C(15)	110.58(18)	C(34)-Ru(1)-Cl(2)	116.96(12)
C(35)-C(38)-H(38C)	109.5	O(1)-Si(1)-C(16)	104.27(17)	C(33)-Ru(1)-Cl(2)	155.39(12)
H(38A)-C(38)-H(38C)	109.5	C(15)-Si(1)-C(16)	111.6(2)	C(32)-Ru(1)-Cl(2)	152.70(11)
H(38B)-C(38)-H(38C)	109.5	O(1)-Si(1)-C(14)	108.7(2)	C(35)-Ru(1)-Cl(2)	89.00(12)
C(32)-C(39)-C(41)	114.3(4)	C(15)-Si(1)-C(14)	110.9(2)	C(37)-Ru(1)-Cl(2)	115.40(12)
C(32)-C(39)-C(40)	109.2(4)	C(16)-Si(1)-C(14)	110.6(2)	C(36)-Ru(1)-Cl(2)	90.40(12)
C(41)-C(39)-C(40)	111.3(4)	C(34)-Ru(1)-C(33)	38.44(16)	P(1)-Ru(1)-Cl(2)	88.60(4)
C(32)-C(39)-H(39)	107.2	C(34)-Ru(1)-C(32)	68.21(16)	C(34)-Ru(1)-Cl(1)	155.20(12)
C(41)-C(39)-H(39)	107.2	C(33)-Ru(1)-C(32)	37.20(14)	C(33)-Ru(1)-Cl(1)	116.78(12)
C(40)-C(39)-H(39)	107.2	C(34)-Ru(1)-C(35)	37.28(15)	C(32)-Ru(1)-Cl(1)	89.24(11)
C(39)-C(40)-H(40A)	109.5	C(33)-Ru(1)-C(35)	68.74(16)	C(35)-Ru(1)-Cl(1)	152.73(12)
C(39)-C(40)-H(40B)	109.5	C(32)-Ru(1)-C(35)	81.37(16)	C(37)-Ru(1)-Cl(1)	90.73(12)
H(40A)-C(40)-H(40B)	109.5	C(34)-Ru(1)-C(37)	77.77(15)	C(36)-Ru(1)-Cl(1)	115.22(12)
C(39)-C(40)-H(40C)	109.5	C(33)-Ru(1)-C(37)	66.11(15)	P(1)-Ru(1)-Cl(1)	92.01(3)
H(40A)-C(40)-H(40C)	109.5	C(32)-Ru(1)-C(37)	37.49(16)	Cl(2)-Ru(1)-Cl(1)	87.80(4)
H(40B)-C(40)-H(40C)	109.5	C(35)-Ru(1)-C(37)	66.39(17)	N(1)-P(1)-C(26)	109.86(17)
C(39)-C(41)-H(41A)	109.5	C(34)-Ru(1)-C(36)	66.19(15)	N(1)-P(1)-C(20)	101.34(17)
C(39)-C(41)-H(41B)	109.5	C(33)-Ru(1)-C(36)	78.45(15)	C(26)-P(1)-C(20)	100.58(18)
H(41A)-C(41)-H(41B)	109.5	C(32)-Ru(1)-C(36)	66.50(17)	N(1)-P(1)-Ru(1)	115.36(12)
C(39)-C(41)-H(41C)	109.5	C(35)-Ru(1)-C(36)	37.71(16)	C(26)-P(1)-Ru(1)	120.22(13)
H(41A)-C(41)-H(41C)	109.5	C(37)-Ru(1)-C(36)	35.06(16)	C(20)-P(1)-Ru(1)	106.43(13)

Ligand LVIII

Tableau 3 Données cristallographiques de LVII

Empirical formula	C ₂₅ H ₂₉ N ₂ P
Formula weight	388.47
Temperature	180 K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P 21/c
Unit cell dimensions	a = 11.1170(18) Å alpha = 90 deg. b = 14.1737(15) Å beta = 111.234(13) deg. c = 15.3531(17) Å gamma = 90 deg.
Volume	2254.9(5) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.144 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.134 mm ⁻¹
F(000)	832
Crystal size	0.25 x 0.15 x 0.075 mm
Theta range for data collection	3.16 to 24.71 deg.
Limiting indices	-7<=h<=13, -16<=k<=16, -18<=l<=17
Reflections collected / unique	13899 / 3835 [R(int) = 0.0904]
Completeness to theta = 26.37	99.8 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9998 and 0.9133
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3835 / 0 / 257
Goodness-of-fit on F ²	1.023
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0680, wR2 = 0.1277
R indices (all data)	R1 = 0.1354, wR2 = 0.1556
Largest diff. peak and hole	0.267 and -0.305 e.Å ⁻³

Tableau 4. Longueurs (Å) et angles (°) de liaisons de LVII

C(1)-N(1)	1.307(4)	C(20)-C(25)	1.380(4)	C(19)-C(14)-C(15)	117.0(4)
C(1)-N(2)	1.363(4)	C(21)-C(22)	1.388(5)	C(19)-C(14)-P(1)	123.3(3)
C(1)-C(20)	1.503(5)	C(22)-C(23)	1.377(5)	C(15)-C(14)-P(1)	119.5(3)
C(2)-N(2)	1.484(4)	C(23)-C(24)	1.359(5)	C(16)-C(15)-C(14)	121.2(4)
C(2)-C(3)	1.515(5)	C(24)-C(25)	1.393(5)	C(17)-C(16)-C(15)	121.2(4)
C(2)-C(4)	1.523(5)	N(1)-P(1)	1.710(3)	C(16)-C(17)-C(18)	118.8(4)
C(5)-N(2)	1.484(4)			C(17)-C(18)-C(19)	120.3(4)
C(5)-C(6)	1.511(5)	N(1)-C(1)-N(2)	120.5(3)	C(18)-C(19)-C(14)	121.6(4)
C(5)-C(7)	1.524(5)	N(1)-C(1)-C(20)	123.1(3)	C(21)-C(20)-C(25)	118.8(3)
C(8)-C(9)	1.388(5)	N(2)-C(1)-C(20)	116.5(3)	C(21)-C(20)-C(1)	121.3(3)
C(8)-C(13)	1.390(5)	N(2)-C(2)-C(3)	111.9(3)	C(25)-C(20)-C(1)	119.9(3)
C(8)-P(1)	1.836(4)	N(2)-C(2)-C(4)	113.0(3)	C(20)-C(21)-C(22)	121.0(4)
C(9)-C(10)	1.401(5)	C(3)-C(2)-C(4)	112.6(3)	C(23)-C(22)-C(21)	119.2(4)
C(10)-C(11)	1.361(6)	N(2)-C(5)-C(6)	111.8(3)	C(24)-C(23)-C(22)	120.6(4)
C(11)-C(12)	1.376(5)	N(2)-C(5)-C(7)	111.6(3)	C(23)-C(24)-C(25)	120.0(4)
C(12)-C(13)	1.395(5)	C(6)-C(5)-C(7)	112.2(3)	C(20)-C(25)-C(24)	120.3(4)
C(14)-C(19)	1.386(5)	C(9)-C(8)-C(13)	119.0(3)	C(1)-N(1)-P(1)	119.2(2)
C(14)-C(15)	1.400(5)	C(9)-C(8)-P(1)	117.5(3)	C(1)-N(2)-C(5)	121.6(3)
C(14)-P(1)	1.833(4)	C(13)-C(8)-P(1)	123.4(3)	C(1)-N(2)-C(2)	122.6(3)
C(15)-C(16)	1.372(5)	C(8)-C(9)-C(10)	120.0(4)	C(5)-N(2)-C(2)	115.8(3)
C(16)-C(17)	1.370(5)	C(11)-C(10)-C(9)	120.2(4)	N(1)-P(1)-C(14)	101.30(16)
C(17)-C(18)	1.383(5)	C(10)-C(11)-C(12)	120.7(4)	N(1)-P(1)-C(8)	99.41(15)
C(18)-C(19)	1.384(5)	C(11)-C(12)-C(13)	119.8(4)	C(14)-P(1)-C(8)	98.34(15)
C(20)-C(21)	1.376(5)	C(8)-C(13)-C(12)	120.3(4)		

Complexe 5

Tableau 5 Données cristallographiques de 5

Empirical formula	C ₄₃ H ₄₃ ClN ₂ OP ₂ Ru
Formula weight	802.25
Temperature	180(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P 1 21/c 1
Unit cell dimensions	a = 18.3414(4) Å alpha = 90 deg. b = 11.3506(3) Å beta = 97.724(2) deg. c = 18.2756(5) Å gamma = 90 deg.
Volume	3770.20(17) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.413 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.608 mm ⁻¹
F(000)	1656
Crystal size	0.18 x 0.12 x 0.02 mm
Theta range for data collection	3.38 to 26.37 deg.
Limiting indices	-22<=h<=22, -14<=k<=14, -22<=l<=22
Reflections collected / unique	26350 / 7532 [R(int) = 0.0876]
Completeness to theta = 26.37	26.37 97.7 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.992 and 0.897
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	7532 / 0 / 455
Goodness-of-fit on F ²	0.776
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0385, wR2 = 0.0476
R indices (all data)	R1 = 0.0952, wR2 = 0.0530
Largest diff. peak and hole	0.695 and -0.542 e.Å ⁻³

Tableau 6. Longueurs (Å) et angles (°) de liaisons de 5

C(1)-N(1)	1.326(3)	C(9)-H(9)	1.0000	C(21)-H(21)	0.9500
C(1)-N(2)	1.347(4)	C(10)-C(11)	1.439(4)	C(22)-C(23)	1.366(5)
C(1)-C(8)	1.515(4)	C(10)-Ru(1)	2.334(3)	C(22)-H(22)	0.9500
C(2)-N(2)	1.486(4)	C(10)-H(10)	1.0000	C(23)-C(24)	1.367(5)
C(2)-C(4)	1.520(4)	C(11)-O(1)	1.246(3)	C(23)-H(23)	0.9500
C(2)-C(3)	1.525(3)	C(11)-C(12)	1.468(4)	C(24)-C(25)	1.387(4)
C(2)-H(2)	1.0000	C(11)-Ru(1)	2.572(3)	C(24)-H(24)	0.9500
C(3)-H(3A)	0.9800	C(12)-C(13)	1.381(4)	C(25)-H(25)	0.9500
C(3)-H(3B)	0.9800	C(12)-Ru(1)	2.326(3)	C(26)-C(31)	1.383(4)
C(3)-H(3C)	0.9800	C(12)-H(12)	1.0000	C(26)-C(27)	1.397(4)
C(4)-H(4A)	0.9800	C(13)-Ru(1)	2.239(3)	C(26)-P(2)	1.819(3)
C(4)-H(4B)	0.9800	C(13)-H(13)	1.0000	C(27)-C(28)	1.376(4)
C(4)-H(4C)	0.9800	C(14)-C(19)	1.381(4)	C(27)-H(27)	0.9500
C(5)-N(2)	1.480(3)	C(14)-C(15)	1.392(4)	C(28)-C(29)	1.374(5)
C(5)-C(7)	1.504(4)	C(14)-P(1)	1.812(3)	C(28)-H(28)	0.9500
C(5)-C(6)	1.506(4)	C(15)-C(16)	1.385(4)	C(29)-C(30)	1.362(5)
C(5)-H(5)	1.0000	C(15)-H(15)	0.9500	C(29)-H(29)	0.9500
C(6)-H(6A)	0.9800	C(16)-C(17)	1.371(5)	C(30)-C(31)	1.388(4)
C(6)-H(6B)	0.9800	C(16)-H(16)	0.9500	C(30)-H(30)	0.9500
C(6)-H(6C)	0.9800	C(17)-C(18)	1.361(5)	C(31)-H(31)	0.9500
C(7)-H(7A)	0.9800	C(17)-H(17)	0.9500	C(32)-C(33)	1.368(4)
C(7)-H(7B)	0.9800	C(18)-C(19)	1.394(4)	C(32)-C(37)	1.407(4)
C(7)-H(7C)	0.9800	C(18)-H(18)	0.9500	C(32)-P(2)	1.840(3)
C(8)-C(9)	1.417(4)	C(19)-H(19)	0.9500	C(33)-C(34)	1.381(4)
C(8)-C(13)	1.421(4)	C(20)-C(21)	1.369(4)	C(33)-H(33)	0.9500
C(8)-Ru(1)	2.113(3)	C(20)-C(25)	1.379(5)	C(35)-C(34)	1.378(4)
C(9)-C(10)	1.420(4)	C(20)-P(1)	1.838(3)	C(35)-C(36)	1.378(4)
C(9)-Ru(1)	2.164(3)	C(21)-C(22)	1.380(4)	C(35)-H(35)	0.9500

C(36)-C(37)	1.383(4)	C(8)-C(9)-Ru(1)	68.75(16)	C(27)-C(26)-P(2)	118.0(3)
C(36)-H(36)	0.9500	C(10)-C(9)-Ru(1)	78.27(18)	C(28)-C(27)-C(26)	120.8(4)
C(37)-H(37)	0.9500	C(8)-C(9)-H(9)	119.6	C(28)-C(27)-H(27)	119.6
C(38)-C(39)	1.386(4)	C(10)-C(9)-H(9)	119.6	C(26)-C(27)-H(27)	119.6
C(38)-C(43)	1.394(4)	Ru(1)-C(9)-H(9)	119.6	C(29)-C(28)-C(27)	120.2(4)
C(38)-P(2)	1.835(3)	C(9)-C(10)-C(11)	122.5(3)	C(29)-C(28)-H(28)	119.9
C(39)-C(40)	1.379(4)	C(9)-C(10)-Ru(1)	65.18(16)	C(27)-C(28)-H(28)	119.9
C(39)-H(39)	0.9500	C(11)-C(10)-Ru(1)	82.27(17)	C(30)-C(29)-C(28)	119.7(4)
C(40)-C(41)	1.377(5)	C(9)-C(10)-H(10)	118.5	C(30)-C(29)-H(29)	120.1
C(40)-H(40)	0.9500	C(11)-C(10)-H(10)	118.5	C(28)-C(29)-H(29)	120.1
C(41)-C(42)	1.374(4)	Ru(1)-C(10)-H(10)	118.5	C(29)-C(30)-C(31)	120.8(4)
C(41)-H(41)	0.9500	O(1)-C(11)-C(10)	124.9(3)	C(29)-C(30)-H(30)	119.6
C(42)-C(43)	1.385(4)	O(1)-C(11)-C(12)	121.3(3)	C(31)-C(30)-H(30)	119.6
C(42)-H(42)	0.9500	C(10)-C(11)-C(12)	113.5(3)	C(26)-C(31)-C(30)	120.4(4)
C(43)-H(43)	0.9500	O(1)-C(11)-Ru(1)	138.3(2)	C(26)-C(31)-H(31)	119.8
C(34)-H(34)	0.9500	C(10)-C(11)-Ru(1)	64.07(16)	C(30)-C(31)-H(31)	119.8
N(1)-P(1)	1.696(2)	C(12)-C(11)-Ru(1)	63.59(16)	C(33)-C(32)-C(37)	119.0(3)
P(1)-Ru(1)	2.3048(9)	C(13)-C(12)-C(11)	122.2(3)	C(33)-C(32)-P(2)	123.3(2)
P(2)-Ru(1)	2.3251(8)	C(13)-C(12)-Ru(1)	68.98(17)	C(37)-C(32)-P(2)	117.5(3)
Cl(1)-Ru(1)	2.4274(9)	C(11)-C(12)-Ru(1)	81.99(17)	C(32)-C(33)-C(34)	120.6(3)
		C(13)-C(12)-H(12)	118.9	C(32)-C(33)-H(33)	119.7
N(1)-C(1)-N(2)	121.7(3)	C(11)-C(12)-H(12)	118.9	C(34)-C(33)-H(33)	119.7
N(1)-C(1)-C(8)	119.3(3)	Ru(1)-C(12)-H(12)	118.9	C(34)-C(35)-C(36)	119.4(3)
N(2)-C(1)-C(8)	118.7(3)	C(12)-C(13)-C(8)	121.0(3)	C(34)-C(35)-H(35)	120.3
N(2)-C(2)-C(4)	113.4(3)	C(12)-C(13)-Ru(1)	75.87(18)	C(36)-C(35)-H(35)	120.3
N(2)-C(2)-C(3)	112.0(3)	C(8)-C(13)-Ru(1)	66.22(16)	C(35)-C(36)-C(37)	120.3(3)
C(4)-C(2)-C(3)	113.3(2)	C(12)-C(13)-H(13)	118.7	C(35)-C(36)-H(36)	119.9
N(2)-C(2)-H(2)	105.8	C(8)-C(13)-H(13)	118.7	C(37)-C(36)-H(36)	119.9
C(4)-C(2)-H(2)	105.8	Ru(1)-C(13)-H(13)	118.7	C(36)-C(37)-C(32)	119.9(3)
C(3)-C(2)-H(2)	105.8	C(19)-C(14)-C(15)	118.1(3)	C(36)-C(37)-H(37)	120.0
C(2)-C(3)-H(3A)	109.5	C(19)-C(14)-P(1)	120.0(3)	C(32)-C(37)-H(37)	120.0
C(2)-C(3)-H(3B)	109.5	C(15)-C(14)-P(1)	121.8(2)	C(39)-C(38)-C(43)	118.4(3)
H(3A)-C(3)-H(3B)	109.5	C(16)-C(15)-C(14)	121.1(3)	C(39)-C(38)-P(2)	120.9(3)
C(2)-C(3)-H(3C)	109.5	C(16)-C(15)-H(15)	119.5	C(43)-C(38)-P(2)	120.0(2)
H(3A)-C(3)-H(3C)	109.5	C(14)-C(15)-H(15)	119.5	C(40)-C(39)-C(38)	121.0(3)
H(3B)-C(3)-H(3C)	109.5	C(17)-C(16)-C(15)	119.9(4)	C(40)-C(39)-H(39)	119.5
C(2)-C(4)-H(4A)	109.5	C(17)-C(16)-H(16)	120.0	C(38)-C(39)-H(39)	119.5
C(2)-C(4)-H(4B)	109.5	C(15)-C(16)-H(16)	120.0	C(41)-C(40)-C(39)	120.1(3)
H(4A)-C(4)-H(4B)	109.5	C(18)-C(17)-C(16)	119.8(3)	C(41)-C(40)-H(40)	120.0
C(2)-C(4)-H(4C)	109.5	C(19)-C(17)-H(17)	120.1	C(39)-C(40)-H(40)	120.0
H(4A)-C(4)-H(4C)	109.5	C(16)-C(17)-H(17)	120.1	C(42)-C(41)-C(40)	119.7(3)
H(4B)-C(4)-H(4C)	109.5	C(17)-C(18)-C(19)	120.8(4)	C(42)-C(41)-H(41)	120.1
N(2)-C(5)-C(7)	111.7(3)	C(17)-C(18)-H(18)	119.6	C(40)-C(41)-H(41)	120.1
N(2)-C(5)-C(6)	111.8(2)	C(19)-C(18)-H(18)	119.6	C(41)-C(42)-C(43)	120.5(3)
C(7)-C(5)-C(6)	111.7(3)	C(14)-C(19)-C(18)	120.3(4)	C(41)-C(42)-H(42)	119.7
N(2)-C(5)-H(5)	107.1	C(14)-C(19)-H(19)	119.8	C(43)-C(42)-H(42)	119.7
C(7)-C(5)-H(5)	107.1	C(18)-C(19)-H(19)	119.8	C(42)-C(43)-C(38)	120.2(3)
C(6)-C(5)-H(5)	107.1	C(21)-C(20)-C(25)	118.5(3)	C(42)-C(43)-H(43)	119.9
C(5)-C(6)-H(6A)	109.5	C(21)-C(20)-P(1)	121.7(3)	C(38)-C(43)-H(43)	119.9
C(5)-C(6)-H(6B)	109.5	C(25)-C(20)-P(1)	119.7(3)	C(35)-C(34)-C(33)	120.7(3)
H(6A)-C(6)-H(6B)	109.5	C(20)-C(21)-C(22)	121.1(3)	C(35)-C(34)-H(34)	119.6
C(5)-C(6)-H(6C)	109.5	C(20)-C(21)-H(21)	119.4	C(33)-C(34)-H(34)	119.6
H(6A)-C(6)-H(6C)	109.5	C(22)-C(21)-H(21)	119.4	C(1)-N(1)-P(1)	114.3(2)
H(6B)-C(6)-H(6C)	109.5	C(23)-C(22)-C(21)	119.9(4)	C(1)-N(2)-C(5)	121.8(3)
C(5)-C(7)-H(7A)	109.5	C(23)-C(22)-H(22)	120.1	C(1)-N(2)-C(2)	121.7(3)
C(5)-C(7)-H(7B)	109.5	C(21)-C(22)-H(22)	120.1	C(5)-N(2)-C(2)	116.5(2)
H(7A)-C(7)-H(7B)	109.5	C(22)-C(23)-C(24)	120.1(3)	N(1)-P(1)-C(14)	101.05(14)
C(5)-C(7)-H(7C)	109.5	C(22)-C(23)-H(23)	120.0	N(1)-P(1)-C(20)	103.92(14)
H(7A)-C(7)-H(7C)	109.5	C(24)-C(23)-H(23)	120.0	C(14)-P(1)-C(20)	99.86(14)
H(7B)-C(7)-H(7C)	109.5	C(23)-C(24)-C(25)	119.8(4)	N(1)-P(1)-Ru(1)	106.68(9)
C(9)-C(8)-C(13)	118.1(3)	C(23)-C(24)-H(24)	120.1	C(14)-P(1)-Ru(1)	128.75(10)
C(9)-C(8)-C(1)	125.8(3)	C(25)-C(24)-H(24)	120.1	C(20)-P(1)-Ru(1)	113.67(12)
C(13)-C(8)-C(1)	115.6(2)	C(20)-C(25)-C(24)	120.6(3)	C(26)-P(2)-C(38)	106.28(15)
C(9)-C(8)-Ru(1)	72.58(17)	C(20)-C(25)-H(25)	119.7	C(26)-P(2)-C(32)	99.90(14)
C(13)-C(8)-Ru(1)	75.80(17)	C(24)-C(25)-H(25)	119.7	C(38)-P(2)-C(32)	101.33(13)
C(1)-C(8)-Ru(1)	115.7(2)	C(31)-C(26)-C(27)	118.0(3)	C(26)-P(2)-Ru(1)	122.66(10)
C(8)-C(9)-C(10)	120.5(3)	C(31)-C(26)-P(2)	123.3(2)	C(38)-P(2)-Ru(1)	109.05(10)

C(32)-P(2)-Ru(1)	115.25(11)	C(13)-Ru(1)-C(12)	35.14(11)	P(2)-Ru(1)-Cl(1)	88.46(3)
C(8)-Ru(1)-C(9)	38.66(10)	P(1)-Ru(1)-C(12)	108.29(8)	C(12)-Ru(1)-Cl(1)	89.19(10)
C(8)-Ru(1)-C(13)	37.98(10)	P(2)-Ru(1)-C(12)	154.45(7)	C(10)-Ru(1)-Cl(1)	110.49(9)
C(9)-Ru(1)-C(13)	67.12(11)	C(8)-Ru(1)-C(10)	67.02(11)	C(8)-Ru(1)-C(11)	76.19(11)
C(8)-Ru(1)-P(1)	77.85(8)	C(9)-Ru(1)-C(10)	36.55(11)	C(9)-Ru(1)-C(11)	63.21(11)
C(9)-Ru(1)-P(1)	109.45(9)	C(13)-Ru(1)-C(10)	75.71(11)	C(13)-Ru(1)-C(11)	62.02(10)
C(13)-Ru(1)-P(1)	80.07(8)	P(1)-Ru(1)-C(10)	144.45(9)	P(1)-Ru(1)-C(11)	141.51(7)
C(8)-Ru(1)-P(2)	117.18(8)	P(2)-Ru(1)-C(10)	94.31(8)	P(2)-Ru(1)-C(11)	120.08(7)
C(9)-Ru(1)-P(2)	91.20(8)	C(12)-Ru(1)-C(10)	62.88(10)	C(12)-Ru(1)-C(11)	34.41(9)
C(13)-Ru(1)-P(2)	155.15(8)	C(8)-Ru(1)-Cl(1)	154.17(8)	C(10)-Ru(1)-C(11)	33.66(10)
P(1)-Ru(1)-P(2)	96.99(3)	C(9)-Ru(1)-Cl(1)	146.91(9)	Cl(1)-Ru(1)-C(11)	88.60(8)
C(8)-Ru(1)-C(12)	66.44(12)	C(13)-Ru(1)-Cl(1)	116.29(8)		
C(9)-Ru(1)-C(12)	77.22(12)	P(1)-Ru(1)-Cl(1)	103.42(3)		

Complexe 13

Tableau 7 Données cristallographiques de 13

Empirical formula	C ₄₄ H ₄₆ ClN ₂ OP ₂ Ru, 2(C ₃ H ₆ O), CF ₃ O ₃ S
Formula weight	1082.51
Temperature	180(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P 1 21/c 1
Unit cell dimensions	a = 11.6970(2) Å alpha = 90 deg. b = 15.0260(3) Å beta = 99.864(2) deg. c = 29.7770(6) Å gamma = 90 deg.
Volume	5156.21(17) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.394 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.518 mm ⁻¹
F(000)	2240
Crystal size	0.19 x 0.1 x 0.03 mm
Theta range for data collection	3.32 to 26.37 deg.
Limiting indices	-14<=h<=14, -18<=k<=18, -37<=l<=36
Reflections collected / unique	43527 / 10532 [R(int) = 0.0457]
Completeness to theta = 26.37	99.8 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9817 and 0.9325
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	10532 / 0 / 608
Goodness-of-fit on F ²	1.092
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0428, wR2 = 0.0827
R indices (all data)	R1 = 0.0626, wR2 = 0.0892
Largest diff. peak and hole	0.485 and -0.366 e.Å ⁻³

Tableau 8. Longueurs (Å) et angles (°) de liaisons de 13

C(1)-N(1)	1.312(4)	C(10)-C(11)	1.394(4)	C(22)-H(22)	0.9500
C(1)-N(2)	1.337(4)	C(10)-Ru(1)	2.333(3)	C(23)-C(24)	1.376(5)
C(1)-C(8)	1.514(4)	C(10)-H(10)	1.0000	C(23)-H(23)	0.9500
C(2)-N(2)	1.486(4)	C(11)-O(1)	1.344(3)	C(24)-C(25)	1.377(4)
C(2)-C(3)	1.522(5)	C(11)-C(12)	1.435(4)	C(24)-H(24)	0.9500
C(2)-C(4)	1.523(5)	C(11)-Ru(1)	2.398(3)	C(25)-H(25)	0.9500
C(2)-H(2)	1.0000	C(12)-C(13)	1.395(4)	C(26)-O(1)	1.448(4)
C(3)-H(3A)	0.9800	C(12)-Ru(1)	2.299(3)	C(26)-H(26A)	0.9800
C(3)-H(3B)	0.9800	C(12)-H(12)	1.0000	C(26)-H(26B)	0.9800
C(3)-H(3C)	0.9800	C(13)-Ru(1)	2.252(3)	C(26)-H(26C)	0.9800
C(4)-H(4A)	0.9800	C(13)-H(13)	1.0000	C(27)-C(28)	1.389(4)
C(4)-H(4B)	0.9800	C(14)-C(19)	1.388(4)	C(27)-C(32)	1.401(4)
C(4)-H(4C)	0.9800	C(14)-C(15)	1.396(4)	C(27)-P(2)	1.832(3)
C(5)-N(2)	1.487(4)	C(14)-P(1)	1.814(3)	C(28)-C(29)	1.388(4)
C(5)-C(7)	1.516(4)	C(15)-C(16)	1.380(4)	C(28)-H(28)	0.9500
C(5)-C(6)	1.524(4)	C(15)-H(15)	0.9500	C(29)-C(30)	1.379(4)
C(5)-H(5)	1.0000	C(16)-C(17)	1.388(5)	C(29)-H(29)	0.9500
C(6)-H(6A)	0.9800	C(16)-H(16)	0.9500	C(30)-C(31)	1.380(4)
C(6)-H(6B)	0.9800	C(17)-C(18)	1.377(5)	C(30)-H(30)	0.9500
C(6)-H(6C)	0.9800	C(17)-H(17)	0.9500	C(31)-C(32)	1.378(4)
C(7)-H(7A)	0.9800	C(18)-C(19)	1.398(4)	C(31)-H(31)	0.9500
C(7)-H(7B)	0.9800	C(18)-H(18)	0.9500	C(32)-H(32)	0.9500
C(7)-H(7C)	0.9800	C(19)-H(19)	0.9500	C(33)-C(34)	1.387(4)
C(8)-C(9)	1.411(4)	C(20)-C(21)	1.381(4)	C(33)-C(38)	1.394(4)
C(8)-C(13)	1.434(4)	C(20)-C(25)	1.398(4)	C(33)-P(2)	1.832(3)
C(8)-Ru(1)	2.137(3)	C(20)-P(1)	1.836(3)	C(34)-C(35)	1.389(4)
C(9)-C(10)	1.427(4)	C(21)-C(22)	1.391(4)	C(34)-H(34)	0.9500
C(9)-Ru(1)	2.189(3)	C(21)-H(21)	0.9500	C(35)-C(36)	1.387(5)
C(9)-H(9)	1.0000	C(22)-C(23)	1.375(5)	C(35)-H(35)	0.9500

C(36)-C(37)	1.374(5)	H(4B)-C(4)-H(4C)	109.5	C(17)-C(18)-C(19)	119.6(3)
C(36)-H(36)	0.9500	N(2)-C(5)-C(7)	110.9(2)	C(17)-C(18)-H(18)	120.2
C(37)-C(38)	1.387(4)	N(2)-C(5)-C(6)	110.5(3)	C(19)-C(18)-H(18)	120.2
C(37)-H(37)	0.9500	C(7)-C(5)-C(6)	113.4(3)	C(14)-C(19)-C(18)	120.2(3)
C(38)-H(38)	0.9500	N(2)-C(5)-H(5)	107.3	C(14)-C(19)-H(19)	119.9
C(39)-C(40)	1.388(4)	C(7)-C(5)-H(5)	107.3	C(18)-C(19)-H(19)	119.9
C(39)-C(44)	1.397(4)	C(6)-C(5)-H(5)	107.3	C(21)-C(20)-C(25)	119.5(3)
C(39)-P(2)	1.824(3)	C(5)-C(6)-H(6A)	109.5	C(21)-C(20)-P(1)	123.8(2)
C(40)-C(41)	1.395(4)	C(5)-C(6)-H(6B)	109.5	C(25)-C(20)-P(1)	116.7(2)
C(40)-H(40)	0.9500	H(6A)-C(6)-H(6B)	109.5	C(20)-C(21)-C(22)	119.5(3)
C(41)-C(42)	1.370(5)	C(5)-C(6)-H(6C)	109.5	C(20)-C(21)-H(21)	120.2
C(41)-H(41)	0.9500	H(6A)-C(6)-H(6C)	109.5	C(22)-C(21)-H(21)	120.2
C(42)-C(43)	1.382(5)	H(6B)-C(6)-H(6C)	109.5	C(23)-C(22)-C(21)	120.3(3)
C(42)-H(42)	0.9500	C(5)-C(7)-H(7A)	109.5	C(23)-C(22)-H(22)	119.9
C(43)-C(44)	1.382(4)	C(5)-C(7)-H(7B)	109.5	C(21)-C(22)-H(22)	119.9
C(43)-H(43)	0.9500	H(7A)-C(7)-H(7B)	109.5	C(22)-C(23)-C(24)	120.6(3)
C(44)-H(44)	0.9500	C(5)-C(7)-H(7C)	109.5	C(22)-C(23)-H(23)	119.7
C(50)-F(1)	1.299(5)	H(7A)-C(7)-H(7C)	109.5	C(24)-C(23)-H(23)	119.7
C(50)-F(3)	1.320(5)	H(7B)-C(7)-H(7C)	109.5	C(23)-C(24)-C(25)	119.5(3)
C(50)-F(2)	1.328(5)	C(9)-C(8)-C(13)	119.1(3)	C(23)-C(24)-H(24)	120.2
C(50)-S(1)	1.810(4)	C(9)-C(8)-C(1)	123.8(2)	C(25)-C(24)-H(24)	120.2
C(66)-O(6)	1.210(4)	C(13)-C(8)-C(1)	116.7(2)	C(24)-C(25)-C(20)	120.5(3)
C(66)-C(68)	1.486(5)	C(9)-C(8)-Ru(1)	72.97(16)	C(24)-C(25)-H(25)	119.7
C(66)-C(67)	1.490(5)	C(13)-C(8)-Ru(1)	75.33(16)	C(20)-C(25)-H(25)	119.7
C(67)-H(67A)	0.9800	C(1)-C(8)-Ru(1)	116.66(18)	O(1)-C(26)-H(26A)	109.5
C(67)-H(67B)	0.9800	C(8)-C(9)-C(10)	119.8(3)	O(1)-C(26)-H(26B)	109.5
C(67)-H(67C)	0.9800	C(8)-C(9)-Ru(1)	68.97(15)	H(26A)-C(26)-H(26B)	109.5
C(68)-H(68A)	0.9800	C(10)-C(9)-Ru(1)	77.18(16)	O(1)-C(26)-H(26C)	109.5
C(68)-H(68B)	0.9800	C(8)-C(9)-H(9)	120.0	H(26A)-C(26)-H(26C)	109.5
C(68)-H(68C)	0.9800	C(10)-C(9)-H(9)	120.0	H(26B)-C(26)-H(26C)	109.5
C(69)-O(5)	1.199(6)	Ru(1)-C(9)-H(9)	120.0	C(28)-C(27)-C(32)	118.6(3)
C(69)-C(70)	1.416(8)	C(11)-C(10)-C(9)	121.1(3)	C(28)-C(27)-P(2)	123.2(2)
C(69)-C(71)	1.493(9)	C(11)-C(10)-Ru(1)	75.44(16)	C(32)-C(27)-P(2)	118.1(2)
C(70)-H(70A)	0.9800	C(9)-C(10)-Ru(1)	66.20(15)	C(29)-C(28)-C(27)	120.6(3)
C(70)-H(70B)	0.9800	C(11)-C(10)-H(10)	118.6	C(29)-C(28)-H(28)	119.7
C(70)-H(70C)	0.9800	C(9)-C(10)-H(10)	118.6	C(27)-C(28)-H(28)	119.7
C(71)-H(71A)	0.9800	Ru(1)-C(10)-H(10)	118.6	C(30)-C(29)-C(28)	120.1(3)
C(71)-H(71B)	0.9800	O(1)-C(11)-C(10)	117.1(3)	C(30)-C(29)-H(29)	120.0
C(71)-H(71C)	0.9800	O(1)-C(11)-C(12)	124.0(3)	C(28)-C(29)-H(29)	120.0
N(1)-P(1)	1.682(2)	C(10)-C(11)-C(12)	118.9(3)	C(29)-C(30)-C(31)	119.8(3)
O(2)-S(1)	1.432(2)	O(1)-C(11)-Ru(1)	132.48(19)	C(29)-C(30)-H(30)	120.1
O(3)-S(1)	1.430(2)	C(10)-C(11)-Ru(1)	70.33(16)	C(31)-C(30)-H(30)	120.1
O(4)-S(1)	1.435(3)	C(12)-C(11)-Ru(1)	68.49(15)	C(32)-C(31)-C(30)	120.5(3)
P(1)-Ru(1)	2.3240(8)	C(13)-C(12)-C(11)	120.4(3)	C(32)-C(31)-H(31)	119.7
P(2)-Ru(1)	2.3505(7)	C(13)-C(12)-Ru(1)	70.31(15)	C(30)-C(31)-H(31)	119.7
Cl(1)-Ru(1)	2.3984(7)	C(11)-C(12)-Ru(1)	76.01(16)	C(31)-C(32)-C(27)	120.4(3)
		C(13)-C(12)-H(12)	119.6	C(31)-C(32)-H(32)	119.8
N(1)-C(1)-N(2)	122.3(3)	C(11)-C(12)-H(12)	119.6	C(27)-C(32)-H(32)	119.8
N(1)-C(1)-C(8)	119.0(2)	Ru(1)-C(12)-H(12)	119.6	C(34)-C(33)-C(38)	119.1(3)
N(2)-C(1)-C(8)	118.6(2)	C(12)-C(13)-C(8)	120.2(3)	C(34)-C(33)-P(2)	119.2(2)
N(2)-C(2)-C(3)	112.7(3)	C(12)-C(13)-Ru(1)	74.01(16)	C(38)-C(33)-P(2)	120.9(2)
N(2)-C(2)-C(4)	111.4(3)	C(8)-C(13)-Ru(1)	66.65(15)	C(33)-C(34)-C(35)	120.5(3)
C(3)-C(2)-C(4)	113.6(3)	C(12)-C(13)-H(13)	119.0	C(33)-C(34)-H(34)	119.8
N(2)-C(2)-H(2)	106.2	C(8)-C(13)-H(13)	119.0	C(35)-C(34)-H(34)	119.8
C(3)-C(2)-H(2)	106.2	Ru(1)-C(13)-H(13)	119.0	C(36)-C(35)-C(34)	119.8(3)
C(4)-C(2)-H(2)	106.2	C(19)-C(14)-C(15)	119.4(3)	C(36)-C(35)-H(35)	120.1
C(2)-C(3)-H(3A)	109.5	C(19)-C(14)-P(1)	121.7(2)	C(34)-C(35)-H(35)	120.1
C(2)-C(3)-H(3B)	109.5	C(15)-C(14)-P(1)	118.7(2)	C(37)-C(36)-C(35)	120.0(3)
H(3A)-C(3)-H(3B)	109.5	C(16)-C(15)-C(14)	120.2(3)	C(37)-C(36)-H(36)	120.0
C(2)-C(3)-H(3C)	109.5	C(16)-C(15)-H(15)	119.9	C(35)-C(36)-H(36)	120.0
H(3A)-C(3)-H(3C)	109.5	C(14)-C(15)-H(15)	119.9	C(36)-C(37)-C(38)	120.4(3)
H(3B)-C(3)-H(3C)	109.5	C(15)-C(16)-C(17)	120.0(3)	C(36)-C(37)-H(37)	119.8
C(2)-C(4)-H(4A)	109.5	C(15)-C(16)-H(16)	120.0	C(38)-C(37)-H(37)	119.8
C(2)-C(4)-H(4B)	109.5	C(17)-C(16)-H(16)	120.0	C(37)-C(38)-C(33)	120.2(3)
H(4A)-C(4)-H(4B)	109.5	C(18)-C(17)-C(16)	120.5(3)	C(37)-C(38)-H(38)	119.9
C(2)-C(4)-H(4C)	109.5	C(18)-C(17)-H(17)	119.7	C(33)-C(38)-H(38)	119.9
H(4A)-C(4)-H(4C)	109.5	C(16)-C(17)-H(17)	119.7	C(40)-C(39)-C(44)	119.0(3)

C(40)-C(39)-P(2)	121.6(2)	O(5)-C(69)-C(70)	122.4(7)	C(8)-Ru(1)-C(9)	38.06(10)
C(44)-C(39)-P(2)	118.9(2)	O(5)-C(69)-C(71)	117.0(6)	C(8)-Ru(1)-C(13)	38.02(10)
C(39)-C(40)-C(41)	120.0(3)	C(70)-C(69)-C(71)	120.6(7)	C(9)-Ru(1)-C(13)	67.02(10)
C(39)-C(40)-H(40)	120.0	C(69)-C(70)-H(70A)	109.5	C(8)-Ru(1)-C(12)	66.99(10)
C(41)-C(40)-H(40)	120.0	C(69)-C(70)-H(70B)	109.5	C(9)-Ru(1)-C(12)	77.96(10)
C(42)-C(41)-C(40)	120.8(3)	H(70A)-C(70)-H(70B)	109.5	C(13)-Ru(1)-C(12)	35.68(10)
C(42)-C(41)-H(41)	119.6	C(69)-C(70)-H(70C)	109.5	C(8)-Ru(1)-P(1)	77.72(8)
C(40)-C(41)-H(41)	119.6	H(70A)-C(70)-H(70C)	109.5	C(9)-Ru(1)-P(1)	106.01(8)
C(41)-C(42)-C(43)	119.4(3)	H(70B)-C(70)-H(70C)	109.5	C(13)-Ru(1)-P(1)	83.61(8)
C(41)-C(42)-H(42)	120.3	C(69)-C(71)-H(71A)	109.5	C(12)-Ru(1)-P(1)	113.63(8)
C(43)-C(42)-H(42)	120.3	C(69)-C(71)-H(71B)	109.5	C(8)-Ru(1)-C(10)	66.47(10)
C(42)-C(43)-C(44)	120.8(3)	H(71A)-C(71)-H(71B)	109.5	C(9)-Ru(1)-C(10)	36.61(10)
C(42)-C(43)-H(43)	119.6	C(69)-C(71)-H(71C)	109.5	C(13)-Ru(1)-C(10)	75.79(10)
C(44)-C(43)-H(43)	119.6	H(71A)-C(71)-H(71C)	109.5	C(12)-Ru(1)-C(10)	63.45(10)
C(43)-C(44)-C(39)	120.0(3)	H(71B)-C(71)-H(71C)	109.5	P(1)-Ru(1)-C(10)	142.20(7)
C(43)-C(44)-H(44)	120.0	C(1)-N(1)-P(1)	116.5(2)	C(8)-Ru(1)-P(2)	120.95(8)
C(39)-C(44)-H(44)	120.0	C(1)-N(2)-C(2)	121.7(2)	C(9)-Ru(1)-P(2)	93.03(7)
F(1)-C(50)-F(3)	108.2(4)	C(1)-N(2)-C(5)	121.8(2)	C(13)-Ru(1)-P(2)	158.72(7)
F(1)-C(50)-F(2)	106.8(4)	C(2)-N(2)-C(5)	116.5(2)	C(12)-Ru(1)-P(2)	150.77(8)
F(3)-C(50)-F(2)	106.0(4)	C(11)-O(1)-C(26)	118.4(2)	P(1)-Ru(1)-P(2)	95.56(3)
F(1)-C(50)-S(1)	112.2(3)	N(1)-P(1)-C(14)	102.38(13)	C(10)-Ru(1)-P(2)	92.76(7)
F(3)-C(50)-S(1)	112.2(3)	N(1)-P(1)-C(20)	102.62(13)	C(8)-Ru(1)-C(11)	77.60(10)
F(2)-C(50)-S(1)	111.1(3)	C(14)-P(1)-C(20)	98.99(13)	C(9)-Ru(1)-C(11)	64.57(10)
O(6)-C(66)-C(68)	120.7(4)	N(1)-P(1)-Ru(1)	106.16(9)	C(13)-Ru(1)-C(11)	63.67(10)
O(6)-C(66)-C(67)	121.9(4)	C(14)-P(1)-Ru(1)	127.40(10)	C(12)-Ru(1)-C(11)	35.50(10)
C(68)-C(66)-C(67)	117.4(3)	C(20)-P(1)-Ru(1)	116.18(10)	P(1)-Ru(1)-C(11)	147.21(7)
C(66)-C(67)-H(67A)	109.5	C(39)-P(2)-C(27)	99.05(13)	C(10)-Ru(1)-C(11)	34.23(10)
C(66)-C(67)-H(67B)	109.5	C(39)-P(2)-C(33)	106.32(13)	P(2)-Ru(1)-C(11)	115.64(7)
H(67A)-C(67)-H(67B)	109.5	C(27)-P(2)-C(33)	103.16(13)	C(8)-Ru(1)-Cl(1)	152.47(8)
C(66)-C(67)-H(67C)	109.5	C(39)-P(2)-Ru(1)	123.58(9)	C(9)-Ru(1)-Cl(1)	157.13(8)
H(67A)-C(67)-H(67C)	109.5	C(27)-P(2)-Ru(1)	115.43(9)	C(13)-Ru(1)-Cl(1)	115.01(7)
H(67B)-C(67)-H(67C)	109.5	C(33)-P(2)-Ru(1)	107.27(9)	C(12)-Ru(1)-Cl(1)	91.60(7)
C(66)-C(68)-H(68A)	109.5	O(3)-S(1)-O(2)	114.85(16)	P(1)-Ru(1)-Cl(1)	96.80(3)
C(66)-C(68)-H(68B)	109.5	O(3)-S(1)-O(4)	114.49(17)	C(10)-Ru(1)-Cl(1)	120.54(7)
H(68A)-C(68)-H(68B)	109.5	O(2)-S(1)-O(4)	114.44(17)	P(2)-Ru(1)-Cl(1)	86.24(3)
C(66)-C(68)-H(68C)	109.5	O(3)-S(1)-C(50)	103.96(19)	C(11)-Ru(1)-Cl(1)	95.17(7)
H(68A)-C(68)-H(68C)	109.5	O(2)-S(1)-C(50)	103.62(18)		
H(68B)-C(68)-H(68C)	109.5	O(4)-S(1)-C(50)	103.45(19)		

Complexe 14

Tableau 9 Données cristallographiques de 14

Empirical formula	C ₄₅ H ₄₇ BrClN ₂ OP ₂ Ru, CF ₃ O ₃ S
Formula weight	1059.29
Temperature	180(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P 1 21/c 1
Unit cell dimensions	a = 29.6728(7) Å alpha = 90 deg. b = 11.1296(5) Å beta = 117.523(3) deg. c = 30.8075(6) Å gamma = 90 deg.
Volume	9022.6(5) Å ³
Z, Calculated density	8, 1.560 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.468 mm ⁻¹
F(000)	4304
Crystal size	0.18 x 0.1 x 0.02 mm
Theta range for data collection	0.77 to 26.37 deg.
Limiting indices	-37<=h<=37, -13<=k<=13, -38<=l<=38
Reflections collected / unique	123666 / 18208 [R(int) = 0.0808]
Completeness to theta = 26.37	98.7 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.912 and 0.778
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	18208 / 0 / 1107
Goodness-of-fit on F ²	1.007
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0516, wR2 = 0.1099
R indices (all data)	R1 = 0.1156, wR2 = 0.1393
Largest diff. peak and hole	2.684 and -1.518 e.Å ⁻³

Tableau 10. Longueurs (Å) et angles (°) de liaisons de 14

C(1)-F(4)	1.286(10)	C(8)-C(13)	1.427(7)	C(17A)-H(17A)	0.9500
C(1)-F(6)	1.320(9)	C(8)-Ru(1)	2.144(5)	C(18A)-C(19)	1.513(14)
C(1)-F(5)	1.536(17)	C(9)-C(10)	1.411(7)	C(18A)-H(18A)	0.9500
C(1)-S(2)	1.706(10)	C(9)-Ru(1)	2.178(5)	C(17B)-C(18B)	1.40(3)
C(111)-N(1)	1.303(7)	C(9)-H(9)	1.0000	C(17B)-H(17B)	0.9500
C(111)-N(2)	1.335(7)	C(10)-C(11)	1.394(7)	C(18B)-C(19)	1.04(2)
C(111)-C(8)	1.527(8)	C(10)-Ru(1)	2.310(5)	C(18B)-C(20)	2.04(2)
C(2)-N(2)	1.486(7)	C(10)-H(10)	1.0000	C(18B)-H(18B)	0.9500
C(2)-C(3)	1.510(8)	C(11)-O(1)	1.342(6)	C(19)-C(20)	1.363(15)
C(2)-C(4)	1.531(8)	C(11)-C(12)	1.434(8)	C(19)-H(19)	0.9500
C(2)-H(2)	1.0000	C(11)-Ru(1)	2.384(6)	C(20)-C(21)	1.390(11)
C(3)-H(3A)	0.9800	C(12)-C(13)	1.398(8)	C(20)-H(20)	0.9500
C(3)-H(3B)	0.9800	C(12)-Ru(1)	2.297(6)	C(21)-H(21)	0.9500
C(3)-H(3C)	0.9800	C(12)-H(12)	1.0000	C(22)-C(27)	1.378(8)
C(4)-H(4A)	0.9800	C(13)-Ru(1)	2.247(5)	C(22)-C(23)	1.400(8)
C(4)-H(4B)	0.9800	C(13)-H(13)	1.0000	C(22)-P(1)	1.806(6)
C(4)-H(4C)	0.9800	C(14)-O(1)	1.441(7)	C(23)-C(24)	1.365(9)
C(5)-N(2)	1.491(7)	C(14)-C(15)	1.494(9)	C(23)-H(23)	0.9500
C(5)-C(7)	1.504(9)	C(14)-H(14A)	0.9900	C(24)-C(25)	1.382(10)
C(5)-C(6)	1.521(9)	C(14)-H(14B)	0.9900	C(24)-H(24)	0.9500
C(5)-H(5)	1.0000	C(15)-Br(1)	1.942(7)	C(25)-C(26)	1.359(9)
C(6)-H(6A)	0.9800	C(15)-H(15A)	0.9900	C(25)-H(25)	0.9500
C(6)-H(6B)	0.9800	C(15)-H(15B)	0.9900	C(26)-C(27)	1.374(8)
C(6)-H(6C)	0.9800	C(16)-C(17B)	1.24(3)	C(26)-H(26)	0.9500
C(7)-H(7A)	0.9800	C(16)-C(21)	1.346(9)	C(27)-H(27)	0.9500
C(7)-H(7B)	0.9800	C(16)-C(17A)	1.440(14)	C(28)-C(29)	1.391(8)
C(7)-H(7C)	0.9800	C(16)-P(1)	1.844(6)	C(28)-C(33)	1.392(8)
C(8)-C(9)	1.421(7)	C(17A)-C(18A)	1.372(15)	C(28)-P(2)	1.830(6)

C(29)-C(30)	1.388(8)	C(61)-Ru(2)	2.380(5)	C(92)-H(92)	0.9500
C(29)-H(29)	0.9500	C(62)-C(63)	1.382(7)	C(93)-C(94)	1.387(10)
C(30)-C(31)	1.367(9)	C(62)-Ru(2)	2.294(5)	C(93)-H(93)	0.9500
C(30)-H(30)	0.9500	C(62)-H(62)	1.0000	C(94)-C(95)	1.370(9)
C(31)-C(32)	1.369(10)	C(63)-Ru(2)	2.244(5)	C(94)-H(94)	0.9500
C(31)-H(31)	0.9500	C(63)-H(63)	1.0000	C(95)-H(95)	0.9500
C(32)-C(33)	1.391(9)	C(64)-O(2)	1.445(6)	C(118)-F(3)	1.334(7)
C(32)-H(32)	0.9500	C(64)-C(65)	1.485(8)	C(118)-F(2)	1.337(7)
C(33)-H(33)	0.9500	C(64)-H(64A)	0.9900	C(118)-F(1)	1.338(7)
C(34)-C(39)	1.388(8)	C(64)-H(64B)	0.9900	C(118)-S(1)	1.793(6)
C(34)-C(35)	1.392(8)	C(65)-Br(2)	1.941(6)	N(1)-P(1)	1.682(4)
C(34)-P(2)	1.832(5)	C(65)-H(65A)	0.9900	N(3)-P(3)	1.678(4)
C(35)-C(36)	1.388(8)	C(65)-H(65B)	0.9900	P(1)-Ru(1)	2.3220(15)
C(35)-H(35)	0.9500	C(66)-C(67)	1.383(8)	P(2)-Ru(1)	2.3463(15)
C(36)-C(37)	1.381(8)	C(66)-C(71)	1.398(7)	P(3)-Ru(2)	2.3304(15)
C(36)-H(36)	0.9500	C(66)-P(3)	1.829(6)	P(4)-Ru(2)	2.3406(14)
C(37)-C(38)	1.370(9)	C(67)-C(68)	1.390(9)	Cl(1)-Ru(1)	2.4068(13)
C(37)-H(37)	0.9500	C(67)-H(67)	0.9500	Cl(2)-Ru(2)	2.4069(13)
C(38)-C(39)	1.400(9)	C(68)-C(69)	1.372(10)	S(1)-O(3)	1.432(4)
C(38)-H(38)	0.9500	C(68)-H(68)	0.9500	S(1)-O(4)	1.434(4)
C(39)-H(39)	0.9500	C(69)-C(70)	1.360(10)	S(1)-O(5)	1.434(4)
C(40)-C(41)	1.378(8)	C(69)-H(69)	0.9500	S(2)-O(8)	1.355(6)
C(40)-C(45)	1.399(8)	C(70)-C(71)	1.384(8)	S(2)-O(6)	1.421(5)
C(40)-P(2)	1.831(6)	C(70)-H(70)	0.9500	S(2)-O(7)	1.637(7)
C(41)-C(42)	1.385(9)	C(71)-H(71)	0.9500	F(4)-C(1)-F(6)	110.8(8)
C(41)-H(41)	0.9500	C(72)-C(77)	1.388(8)	F(4)-C(1)-F(5)	108.2(10)
C(42)-C(43)	1.380(9)	C(72)-C(73)	1.392(8)	F(6)-C(1)-F(5)	106.4(10)
C(42)-H(42)	0.9500	C(72)-P(3)	1.819(6)	F(4)-C(1)-S(2)	117.4(8)
C(43)-C(44)	1.379(10)	C(73)-C(74)	1.384(8)	F(6)-C(1)-S(2)	115.4(8)
C(43)-H(43)	0.9500	C(73)-H(73)	0.9500	F(5)-C(1)-S(2)	96.9(7)
C(44)-C(45)	1.374(9)	C(74)-C(75)	1.379(9)	N(1)-C(111)-N(2)	123.0(5)
C(44)-H(44)	0.9500	C(74)-H(74)	0.9500	N(1)-C(111)-C(8)	119.6(4)
C(45)-H(45)	0.9500	C(75)-C(76)	1.360(9)	N(2)-C(111)-C(8)	117.4(5)
C(51)-N(3)	1.304(7)	C(75)-H(75)	0.9500	N(2)-C(2)-C(3)	110.7(5)
C(51)-N(4)	1.337(6)	C(76)-C(77)	1.393(9)	N(2)-C(2)-C(4)	110.2(5)
C(51)-C(58)	1.525(7)	C(76)-H(76)	0.9500	C(3)-C(2)-C(4)	112.1(5)
C(52)-N(4)	1.487(7)	C(77)-H(77)	0.9500	N(2)-C(2)-H(2)	107.9
C(52)-C(53)	1.513(8)	C(78)-C(83)	1.388(8)	C(3)-C(2)-H(2)	107.9
C(52)-C(54)	1.534(9)	C(78)-C(79)	1.396(8)	C(4)-C(2)-H(2)	107.9
C(52)-H(52)	1.0000	C(78)-P(4)	1.830(5)	C(2)-C(3)-H(3A)	109.5
C(53)-H(53A)	0.9800	C(79)-C(80)	1.390(8)	C(2)-C(3)-H(3B)	109.5
C(53)-H(53B)	0.9800	C(79)-H(79)	0.9500	H(3A)-C(3)-H(3B)	109.5
C(53)-H(53C)	0.9800	C(80)-C(81)	1.403(9)	C(2)-C(3)-H(3C)	109.5
C(54)-H(54A)	0.9800	C(80)-H(80)	0.9500	H(3A)-C(3)-H(3C)	109.5
C(54)-H(54B)	0.9800	C(81)-C(82)	1.361(10)	H(3B)-C(3)-H(3C)	109.5
C(54)-H(54C)	0.9800	C(81)-H(81)	0.9500	C(2)-C(4)-H(4A)	109.5
C(55)-N(4)	1.492(7)	C(82)-C(83)	1.392(8)	C(2)-C(4)-H(4B)	109.5
C(55)-C(57)	1.516(8)	C(82)-H(82)	0.9500	H(4A)-C(4)-H(4B)	109.5
C(55)-C(56)	1.529(8)	C(83)-H(83)	0.9500	C(2)-C(4)-H(4C)	109.5
C(55)-H(55)	1.0000	C(84)-C(85)	1.384(8)	H(4A)-C(4)-H(4C)	109.5
C(56)-H(56A)	0.9800	C(84)-C(89)	1.405(8)	H(4B)-C(4)-H(4C)	109.5
C(56)-H(56B)	0.9800	C(84)-P(4)	1.837(6)	N(2)-C(5)-C(7)	111.7(5)
C(56)-H(56C)	0.9800	C(85)-C(86)	1.374(8)	N(2)-C(5)-C(6)	112.4(5)
C(57)-H(57A)	0.9800	C(85)-H(85)	0.9500	C(7)-C(5)-C(6)	114.4(6)
C(57)-H(57B)	0.9800	C(86)-C(87)	1.376(9)	N(2)-C(5)-H(5)	105.8
C(57)-H(57C)	0.9800	C(86)-H(86)	0.9500	C(7)-C(5)-H(5)	105.8
C(58)-C(59)	1.405(7)	C(87)-C(88)	1.383(9)	C(6)-C(5)-H(5)	105.8
C(58)-C(63)	1.437(7)	C(87)-H(87)	0.9500	C(5)-C(6)-H(6A)	109.5
C(58)-Ru(2)	2.133(5)	C(88)-C(89)	1.366(8)	C(5)-C(6)-H(6B)	109.5
C(59)-C(60)	1.420(7)	C(88)-H(88)	0.9500	H(6A)-C(6)-H(6B)	109.5
C(59)-Ru(2)	2.175(5)	C(89)-H(89)	0.9500	C(5)-C(6)-H(6C)	109.5
C(59)-H(59)	1.0000	C(90)-C(91)	1.378(8)	H(6A)-C(6)-H(6C)	109.5
C(60)-C(61)	1.401(7)	C(90)-C(95)	1.402(8)	H(6B)-C(6)-H(6C)	109.5
C(60)-Ru(2)	2.312(5)	C(90)-P(4)	1.834(5)	C(5)-C(7)-H(7A)	109.5
C(60)-H(60)	1.0000	C(91)-C(92)	1.395(8)	C(5)-C(7)-H(7B)	109.5
C(61)-O(2)	1.350(6)	C(91)-H(91)	0.9500	H(7A)-C(7)-H(7B)	109.5
C(61)-C(62)	1.426(7)	C(92)-C(93)	1.372(9)		

C(5)-C(7)-H(7C)	109.5	C(19)-C(18B)-C(20)	37.2(10)	C(36)-C(37)-H(37)	120.2
H(7A)-C(7)-H(7C)	109.5	C(17B)-C(18B)-C(20)	91.6(13)	C(37)-C(38)-C(39)	120.4(6)
H(7B)-C(7)-H(7C)	109.5	C(19)-C(18B)-H(18B)	115.9	C(37)-C(38)-H(38)	119.8
C(9)-C(8)-C(13)	119.0(5)	C(17B)-C(18B)-H(18B)	115.9	C(39)-C(38)-H(38)	119.8
C(9)-C(8)-C(111)	121.7(5)	C(20)-C(18B)-H(18B)	151.7	C(34)-C(39)-C(38)	120.2(6)
C(13)-C(8)-C(111)	118.5(5)	C(18B)-C(19)-C(20)	115.5(16)	C(34)-C(39)-H(39)	119.9
C(9)-C(8)-Ru(1)	72.1(3)	C(18B)-C(19)-C(18A)	18.9(17)	C(38)-C(39)-H(39)	119.9
C(13)-C(8)-Ru(1)	75.0(3)	C(20)-C(19)-C(18A)	120.6(8)	C(41)-C(40)-C(45)	119.0(6)
C(111)-C(8)-Ru(1)	115.2(3)	C(18B)-C(19)-H(19)	121.3	C(41)-C(40)-P(2)	123.2(5)
C(10)-C(9)-C(8)	120.1(5)	C(20)-C(19)-H(19)	119.7	C(45)-C(40)-P(2)	117.5(5)
C(10)-C(9)-Ru(1)	76.8(3)	C(18A)-C(19)-H(19)	119.7	C(40)-C(41)-C(42)	120.1(6)
C(8)-C(9)-Ru(1)	69.5(3)	C(19)-C(20)-C(21)	119.3(9)	C(40)-C(41)-H(41)	119.9
C(10)-C(9)-H(9)	119.8	C(19)-C(20)-C(18B)	27.3(8)	C(42)-C(41)-H(41)	119.9
C(8)-C(9)-H(9)	119.8	C(21)-C(20)-C(18B)	92.2(10)	C(43)-C(42)-C(41)	120.7(6)
Ru(1)-C(9)-H(9)	119.8	C(19)-C(20)-H(20)	120.4	C(43)-C(42)-H(42)	119.6
C(11)-C(10)-C(9)	121.1(5)	C(21)-C(20)-H(20)	120.4	C(41)-C(42)-H(42)	119.6
C(11)-C(10)-Ru(1)	75.6(3)	C(18B)-C(20)-H(20)	147.2	C(44)-C(43)-C(42)	119.2(6)
C(9)-C(10)-Ru(1)	66.7(3)	C(16)-C(21)-C(20)	120.6(8)	C(44)-C(43)-H(43)	120.4
C(11)-C(10)-H(10)	118.7	C(16)-C(21)-H(21)	119.7	C(42)-C(43)-H(43)	120.4
C(9)-C(10)-H(10)	118.7	C(20)-C(21)-H(21)	119.7	C(45)-C(44)-C(43)	120.6(6)
Ru(1)-C(10)-H(10)	118.7	C(27)-C(22)-C(23)	118.0(5)	C(45)-C(44)-H(44)	119.7
O(1)-C(11)-C(10)	117.3(5)	C(27)-C(22)-P(1)	122.2(4)	C(43)-C(44)-H(44)	119.7
O(1)-C(11)-C(12)	123.9(5)	C(23)-C(22)-P(1)	119.8(5)	C(44)-C(45)-C(40)	120.3(6)
C(10)-C(11)-C(12)	118.8(5)	C(24)-C(23)-C(22)	120.5(6)	C(44)-C(45)-H(45)	119.8
O(1)-C(11)-Ru(1)	132.2(4)	C(24)-C(23)-H(23)	119.8	C(40)-C(45)-H(45)	119.8
C(10)-C(11)-Ru(1)	69.8(3)	C(22)-C(23)-H(23)	119.8	N(3)-C(51)-N(4)	122.8(5)
C(12)-C(11)-Ru(1)	68.9(3)	C(23)-C(24)-C(25)	120.2(6)	N(3)-C(51)-C(58)	118.8(4)
C(13)-C(12)-C(11)	120.8(5)	C(23)-C(24)-H(24)	119.9	N(4)-C(51)-C(58)	118.4(5)
C(13)-C(12)-Ru(1)	70.2(3)	C(25)-C(24)-H(24)	119.9	N(4)-C(52)-C(53)	113.3(5)
C(11)-C(12)-Ru(1)	75.5(3)	C(26)-C(25)-C(24)	120.0(6)	N(4)-C(52)-C(54)	110.8(5)
C(13)-C(12)-H(12)	119.4	C(26)-C(25)-H(25)	120.0	C(53)-C(52)-C(54)	113.4(5)
C(11)-C(12)-H(12)	119.4	C(24)-C(25)-H(25)	120.0	N(4)-C(52)-H(52)	106.2
Ru(1)-C(12)-H(12)	119.4	C(25)-C(26)-C(27)	120.1(6)	C(53)-C(52)-H(52)	106.2
C(12)-C(13)-C(8)	119.8(5)	C(25)-C(26)-H(26)	120.0	C(54)-C(52)-H(52)	106.2
C(12)-C(13)-Ru(1)	74.0(3)	C(27)-C(26)-H(26)	120.0	C(52)-C(53)-H(53A)	109.5
C(8)-C(13)-Ru(1)	67.1(3)	C(26)-C(27)-C(22)	121.3(6)	C(52)-C(53)-H(53B)	109.5
C(12)-C(13)-H(13)	119.4	C(26)-C(27)-H(27)	119.4	H(53A)-C(53)-H(53B)	109.5
C(8)-C(13)-H(13)	119.4	C(22)-C(27)-H(27)	119.4	C(52)-C(53)-H(53C)	109.5
Ru(1)-C(13)-H(13)	119.4	C(29)-C(28)-C(33)	119.1(5)	H(53A)-C(53)-H(53C)	109.5
O(1)-C(14)-C(15)	108.5(5)	C(29)-C(28)-P(2)	121.5(4)	H(53B)-C(53)-H(53C)	109.5
O(1)-C(14)-H(14A)	110.0	C(33)-C(28)-P(2)	119.4(5)	C(52)-C(54)-H(54A)	109.5
C(15)-C(14)-H(14A)	110.0	C(30)-C(29)-C(28)	119.8(6)	C(52)-C(54)-H(54B)	109.5
O(1)-C(14)-H(14B)	110.0	C(30)-C(29)-H(29)	120.1	H(54A)-C(54)-H(54B)	109.5
C(15)-C(14)-H(14B)	110.0	C(28)-C(29)-H(29)	120.1	C(52)-C(54)-H(54C)	109.5
H(14A)-C(14)-H(14B)	108.4	C(31)-C(30)-C(29)	120.8(6)	H(54A)-C(54)-H(54C)	109.5
C(14)-C(15)-Br(1)	113.5(4)	C(31)-C(30)-H(30)	119.6	H(54B)-C(54)-H(54C)	109.5
C(14)-C(15)-H(15A)	108.9	C(29)-C(30)-H(30)	119.6	N(4)-C(55)-C(57)	111.8(4)
Br(1)-C(15)-H(15A)	108.9	C(30)-C(31)-C(32)	120.1(6)	N(4)-C(55)-C(56)	110.7(4)
C(14)-C(15)-H(15B)	108.9	C(30)-C(31)-H(31)	120.0	C(57)-C(55)-C(56)	111.6(4)
Br(1)-C(15)-H(15B)	108.9	C(32)-C(31)-H(31)	120.0	N(4)-C(55)-H(55)	107.5
H(15A)-C(15)-H(15B)	107.7	C(31)-C(32)-C(33)	120.3(6)	C(57)-C(55)-H(55)	107.5
C(17B)-C(16)-C(21)	110.7(13)	C(31)-C(32)-H(32)	119.9	C(56)-C(55)-H(55)	107.5
C(17B)-C(16)-C(17A)	22.0(13)	C(33)-C(32)-H(32)	119.9	C(55)-C(56)-H(56A)	109.5
C(21)-C(16)-C(17A)	122.6(8)	C(32)-C(33)-C(28)	120.0(6)	C(55)-C(56)-H(56B)	109.5
C(17B)-C(16)-P(1)	126.7(13)	C(32)-C(33)-H(33)	120.0	H(56A)-C(56)-H(56B)	109.5
C(21)-C(16)-P(1)	121.4(5)	C(28)-C(33)-H(33)	120.0	C(55)-C(56)-H(56C)	109.5
C(17A)-C(16)-P(1)	115.5(7)	C(39)-C(34)-C(35)	118.9(5)	H(56A)-C(56)-H(56C)	109.5
C(18A)-C(17A)-C(16)	118.2(10)	C(39)-C(34)-P(2)	122.2(4)	H(56B)-C(56)-H(56C)	109.5
C(18A)-C(17A)-H(17A)	120.9	C(35)-C(34)-P(2)	118.6(4)	C(55)-C(57)-H(57A)	109.5
C(16)-C(17A)-H(17A)	120.9	C(36)-C(35)-C(34)	120.3(5)	C(55)-C(57)-H(57B)	109.5
C(17A)-C(18A)-C(19)	117.1(9)	C(36)-C(35)-H(35)	119.8	H(57A)-C(57)-H(57B)	109.5
C(17A)-C(18A)-H(18A)	121.5	C(34)-C(35)-H(35)	119.8	C(55)-C(57)-H(57C)	109.5
C(19)-C(18A)-H(18A)	121.5	C(37)-C(36)-C(35)	120.5(6)	H(57A)-C(57)-H(57C)	109.5
C(16)-C(17B)-C(18B)	124(2)	C(37)-C(36)-H(36)	119.7	H(57B)-C(57)-H(57C)	109.5
C(16)-C(17B)-H(17B)	118.2	C(35)-C(36)-H(36)	119.7	C(59)-C(58)-C(63)	119.3(5)
C(18B)-C(17B)-H(17B)	118.2	C(38)-C(37)-C(36)	119.7(6)	C(59)-C(58)-C(51)	121.8(5)
C(19)-C(18B)-C(17B)	128(2)	C(38)-C(37)-H(37)	120.2	C(63)-C(58)-C(51)	118.3(5)

C(59)-C(58)-Ru(2)	72.6(3)	C(74)-C(73)-H(73)	119.9	C(90)-C(95)-H(95)	119.6
C(63)-C(58)-Ru(2)	75.1(3)	C(72)-C(73)-H(73)	119.9	F(3)-C(118)-F(2)	107.2(5)
C(51)-C(58)-Ru(2)	116.3(3)	C(75)-C(74)-C(73)	120.9(6)	F(3)-C(118)-F(1)	106.2(5)
C(58)-C(59)-C(60)	120.4(5)	C(75)-C(74)-H(74)	119.6	F(2)-C(118)-F(1)	106.6(5)
C(58)-C(59)-Ru(2)	69.3(3)	C(73)-C(74)-H(74)	119.6	F(3)-C(118)-S(1)	112.2(4)
C(60)-C(59)-Ru(2)	76.9(3)	C(76)-C(75)-C(74)	118.9(6)	F(2)-C(118)-S(1)	112.2(4)
C(58)-C(59)-H(59)	119.6	C(76)-C(75)-H(75)	120.6	F(1)-C(118)-S(1)	112.0(4)
C(60)-C(59)-H(59)	119.6	C(74)-C(75)-H(75)	120.6	C(111)-N(1)-P(1)	115.7(4)
Ru(2)-C(59)-H(59)	119.6	C(75)-C(76)-C(77)	121.7(6)	C(111)-N(2)-C(2)	121.4(5)
C(61)-C(60)-C(59)	120.1(5)	C(75)-C(76)-H(76)	119.2	C(111)-N(2)-C(5)	121.5(5)
C(61)-C(60)-Ru(2)	75.3(3)	C(77)-C(76)-H(76)	119.2	C(2)-N(2)-C(5)	117.0(4)
C(59)-C(60)-Ru(2)	66.4(3)	C(72)-C(77)-C(76)	119.6(5)	C(51)-N(3)-P(3)	116.5(4)
C(61)-C(60)-H(60)	119.3	C(72)-C(77)-H(77)	120.2	C(51)-N(4)-C(52)	122.3(4)
C(59)-C(60)-H(60)	119.3	C(76)-C(77)-H(77)	120.2	C(51)-N(4)-C(55)	121.2(4)
Ru(2)-C(60)-H(60)	119.3	C(83)-C(78)-C(79)	118.9(5)	C(52)-N(4)-C(55)	116.5(4)
O(2)-C(61)-C(60)	115.8(5)	C(83)-C(78)-P(4)	122.2(4)	N(1)-P(1)-C(22)	102.5(2)
O(2)-C(61)-C(62)	125.0(5)	C(79)-C(78)-P(4)	118.5(4)	N(1)-P(1)-C(16)	103.5(2)
C(60)-C(61)-C(62)	119.2(5)	C(80)-C(79)-C(78)	120.4(6)	C(22)-P(1)-C(16)	101.4(3)
O(2)-C(61)-Ru(2)	133.9(3)	C(80)-C(79)-H(79)	119.8	N(1)-P(1)-Ru(1)	105.98(17)
C(60)-C(61)-Ru(2)	70.0(3)	C(78)-C(79)-H(79)	119.8	C(22)-P(1)-Ru(1)	127.31(18)
C(62)-C(61)-Ru(2)	68.9(3)	C(79)-C(80)-C(81)	120.1(6)	C(16)-P(1)-Ru(1)	113.48(19)
C(63)-C(62)-C(61)	121.2(5)	C(79)-C(80)-H(80)	120.0	C(28)-P(2)-C(40)	98.8(3)
C(63)-C(62)-Ru(2)	70.3(3)	C(81)-C(80)-H(80)	120.0	C(28)-P(2)-C(34)	104.3(3)
C(61)-C(62)-Ru(2)	75.6(3)	C(82)-C(81)-C(80)	119.0(6)	C(40)-P(2)-C(34)	105.0(3)
C(63)-C(62)-H(62)	119.1	C(82)-C(81)-H(81)	120.5	C(28)-P(2)-Ru(1)	114.25(19)
C(61)-C(62)-H(62)	119.1	C(80)-C(81)-H(81)	120.5	C(40)-P(2)-Ru(1)	122.81(19)
Ru(2)-C(62)-H(62)	119.1	C(81)-C(82)-C(83)	121.5(6)	C(34)-P(2)-Ru(1)	109.78(17)
C(62)-C(63)-C(58)	119.5(5)	C(81)-C(82)-H(82)	119.2	N(3)-P(3)-C(72)	102.7(2)
C(62)-C(63)-Ru(2)	74.2(3)	C(83)-C(82)-H(82)	119.2	N(3)-P(3)-C(66)	105.3(2)
C(58)-C(63)-Ru(2)	66.7(3)	C(78)-C(83)-C(82)	120.1(6)	C(72)-P(3)-C(66)	100.9(3)
C(62)-C(63)-H(63)	119.5	C(78)-C(83)-H(83)	120.0	N(3)-P(3)-Ru(2)	106.24(16)
C(58)-C(63)-H(63)	119.5	C(82)-C(83)-H(83)	120.0	C(72)-P(3)-Ru(2)	127.05(18)
Ru(2)-C(63)-H(63)	119.5	C(85)-C(84)-C(89)	119.0(5)	C(66)-P(3)-Ru(2)	112.56(18)
O(2)-C(64)-C(65)	108.3(5)	C(85)-C(84)-P(4)	123.7(4)	C(78)-P(4)-C(90)	104.9(2)
O(2)-C(64)-H(64A)	110.0	C(89)-C(84)-P(4)	117.2(4)	C(78)-P(4)-C(84)	105.2(2)
C(65)-C(64)-H(64A)	110.0	C(86)-C(85)-C(84)	120.1(6)	C(90)-P(4)-C(84)	98.0(2)
O(2)-C(64)-H(64B)	110.0	C(86)-C(85)-H(85)	120.0	C(78)-P(4)-Ru(2)	109.81(17)
C(65)-C(64)-H(64B)	110.0	C(84)-C(85)-H(85)	120.0	C(90)-P(4)-Ru(2)	114.02(19)
H(64A)-C(64)-H(64B)	108.4	C(85)-C(86)-C(87)	121.1(6)	C(84)-P(4)-Ru(2)	123.01(18)
C(64)-C(65)-Br(2)	112.4(4)	C(85)-C(86)-H(86)	119.5	C(8)-Ru(1)-C(9)	38.37(19)
C(64)-C(65)-H(65A)	109.1	C(87)-C(86)-H(86)	119.5	C(8)-Ru(1)-C(13)	37.84(19)
Br(2)-C(65)-H(65A)	109.1	C(86)-C(87)-C(88)	119.0(6)	C(9)-Ru(1)-C(13)	67.35(19)
C(64)-C(65)-H(65B)	109.1	C(86)-C(87)-H(87)	120.5	C(8)-Ru(1)-C(12)	66.68(19)
Br(2)-C(65)-H(65B)	109.1	C(88)-C(87)-H(87)	120.5	C(9)-Ru(1)-C(12)	77.9(2)
H(65A)-C(65)-H(65B)	107.9	C(89)-C(88)-C(87)	120.9(6)	C(13)-Ru(1)-C(12)	35.80(19)
C(67)-C(66)-C(71)	118.5(5)	C(89)-C(88)-H(88)	119.6	C(8)-Ru(1)-C(10)	66.76(19)
C(67)-C(66)-P(3)	121.5(4)	C(87)-C(88)-H(88)	119.6	C(9)-Ru(1)-C(10)	36.51(19)
C(71)-C(66)-P(3)	120.0(4)	C(88)-C(89)-C(84)	120.0(6)	C(13)-Ru(1)-C(10)	76.5(2)
C(66)-C(67)-C(68)	120.6(6)	C(88)-C(89)-H(89)	120.0	C(12)-Ru(1)-C(10)	63.79(19)
C(66)-C(67)-H(67)	119.7	C(84)-C(89)-H(89)	120.0	C(8)-Ru(1)-P(1)	77.31(15)
C(68)-C(67)-H(67)	119.7	C(91)-C(90)-C(95)	119.6(5)	C(9)-Ru(1)-P(1)	106.45(14)
C(69)-C(68)-C(67)	119.5(6)	C(91)-C(90)-P(4)	122.2(4)	C(13)-Ru(1)-P(1)	82.01(15)
C(69)-C(68)-H(68)	120.2	C(95)-C(90)-P(4)	118.1(4)	C(12)-Ru(1)-P(1)	112.06(15)
C(67)-C(68)-H(68)	120.2	C(90)-C(91)-C(92)	119.5(6)	C(10)-Ru(1)-P(1)	142.40(14)
C(70)-C(69)-C(68)	120.8(6)	C(90)-C(91)-H(91)	120.2	C(8)-Ru(1)-P(2)	120.33(15)
C(70)-C(69)-H(69)	119.6	C(92)-C(91)-H(91)	120.2	C(9)-Ru(1)-P(2)	91.85(14)
C(68)-C(69)-H(69)	119.6	C(93)-C(92)-C(91)	119.9(6)	C(13)-Ru(1)-P(2)	157.89(14)
C(69)-C(70)-C(71)	120.2(6)	C(93)-C(92)-H(92)	120.0	C(12)-Ru(1)-P(2)	150.18(15)
C(69)-C(70)-H(70)	119.9	C(91)-C(92)-H(92)	120.0	C(10)-Ru(1)-P(2)	91.33(14)
C(71)-C(70)-H(70)	119.9	C(92)-C(93)-C(94)	121.1(6)	P(1)-Ru(1)-P(2)	97.66(5)
C(70)-C(71)-C(66)	120.2(6)	C(92)-C(93)-H(93)	119.4	C(8)-Ru(1)-C(11)	77.66(19)
C(70)-C(71)-H(71)	119.9	C(94)-C(93)-H(93)	119.4	C(9)-Ru(1)-C(11)	64.57(19)
C(66)-C(71)-H(71)	119.9	C(95)-C(94)-C(93)	118.9(6)	C(13)-Ru(1)-C(11)	64.1(2)
C(77)-C(72)-C(73)	118.7(5)	C(95)-C(94)-H(94)	120.5	C(12)-Ru(1)-C(11)	35.61(19)
C(77)-C(72)-P(3)	120.9(4)	C(93)-C(94)-H(94)	120.5	C(10)-Ru(1)-C(11)	34.51(18)
C(73)-C(72)-P(3)	120.2(4)	C(94)-C(95)-C(90)	120.8(6)	P(1)-Ru(1)-C(11)	145.99(14)
C(74)-C(73)-C(72)	120.2(5)	C(94)-C(95)-H(95)	119.6	P(2)-Ru(1)-C(11)	114.80(14)

C(8)-Ru(1)-Cl(1)	152.59(15)	C(63)-Ru(2)-P(3)	82.92(14)	C(60)-Ru(2)-Cl(2)	120.56(13)
C(9)-Ru(1)-Cl(1)	156.54(15)	C(62)-Ru(2)-P(3)	113.04(14)	P(3)-Ru(2)-Cl(2)	96.88(5)
C(13)-Ru(1)-Cl(1)	115.20(14)	C(60)-Ru(2)-P(3)	142.03(13)	P(4)-Ru(2)-Cl(2)	87.02(5)
C(12)-Ru(1)-Cl(1)	91.76(14)	C(58)-Ru(2)-P(4)	121.28(15)	C(61)-Ru(2)-Cl(2)	94.83(12)
C(10)-Ru(1)-Cl(1)	120.06(14)	C(59)-Ru(2)-P(4)	92.37(14)	O(3)-S(1)-O(4)	115.3(3)
P(1)-Ru(1)-Cl(1)	96.92(5)	C(63)-Ru(2)-P(4)	158.98(13)	O(3)-S(1)-O(5)	114.8(3)
P(2)-Ru(1)-Cl(1)	86.85(5)	C(62)-Ru(2)-P(4)	148.94(14)	O(4)-S(1)-O(5)	115.1(3)
C(11)-Ru(1)-Cl(1)	94.80(13)	C(60)-Ru(2)-P(4)	90.58(13)	O(3)-S(1)-C(118)	102.8(3)
C(58)-Ru(2)-C(59)	38.05(19)	P(3)-Ru(2)-P(4)	97.95(5)	O(4)-S(1)-C(118)	102.5(3)
C(58)-Ru(2)-C(63)	38.22(19)	C(58)-Ru(2)-C(61)	77.54(18)	O(5)-S(1)-C(118)	103.9(3)
C(59)-Ru(2)-C(63)	67.40(19)	C(59)-Ru(2)-C(61)	64.72(18)	O(8)-S(2)-O(6)	121.6(3)
C(58)-Ru(2)-C(62)	66.65(19)	C(63)-Ru(2)-C(61)	63.79(18)	O(8)-S(2)-O(7)	109.7(5)
C(59)-Ru(2)-C(62)	77.82(19)	C(62)-Ru(2)-C(61)	35.47(18)	O(6)-S(2)-O(7)	110.5(3)
C(63)-Ru(2)-C(62)	35.44(18)	C(60)-Ru(2)-C(61)	34.71(18)	O(8)-S(2)-C(1)	113.3(5)
C(58)-Ru(2)-C(60)	66.79(19)	P(3)-Ru(2)-C(61)	146.64(13)	O(6)-S(2)-C(1)	107.6(4)
C(59)-Ru(2)-C(60)	36.74(18)	P(4)-Ru(2)-C(61)	113.79(14)	O(7)-S(2)-C(1)	89.5(7)
C(63)-Ru(2)-C(60)	76.67(18)	C(58)-Ru(2)-Cl(2)	151.51(15)	C(11)-O(1)-C(14)	118.2(4)
C(62)-Ru(2)-C(60)	63.93(18)	C(59)-Ru(2)-Cl(2)	157.30(14)	C(61)-O(2)-C(64)	118.8(4)
C(58)-Ru(2)-P(3)	77.32(14)	C(63)-Ru(2)-Cl(2)	113.81(13)		
C(59)-Ru(2)-P(3)	105.66(14)	C(62)-Ru(2)-Cl(2)	91.11(13)		

Complexe 15

Tableau 11 Données cristallographiques de 15

Empirical formula	C ₃₉ H ₄₃ BrClN ₂ OP ₂ Ru, CF ₃ O ₃ S
Formula weight	983.19
Temperature	100(2) K
Wavelength	1.54180 Å
Crystal system, space group	Orthorhombic, P 21 21 21
Unit cell dimensions	a = 11.3420(2) Å alpha = 90 deg. b = 16.1630(3) Å beta = 90 deg. c = 21.9150(4) Å gamma = 90 deg.
Volume	4017.47(13) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.626 Mg/m ³
Absorption coefficient	6.666 mm ⁻¹
F(000)	1992
Crystal size	0.12 x 0.06 x 0.02 mm
Theta range for data collection	3.40 to 60.65 deg.
Limiting indices	-12<=h<=12, -18<=k<=16, -24<=l<=24
Reflections collected / unique	20800 / 5915 [R(int) = 0.0474]
Completeness to theta = 26.37	99.8 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9054 and 0.8068
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5915 / 0 / 504
Goodness-of-fit on F ²	1.049
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0300, wR2 = 0.0725
R indices (all data)	R1 = 0.0334, wR2 = 0.0742
Absolute structure parameter	-0.012(8)
Largest diff. peak and hole	0.658 and -0.647 e.Å ⁻³

Tableau 12. Longueurs (Å) et angles (°) de liaisons de 15

C(1)-N(1)	1.304(6)	C(9)-Ru(1)	2.240(4)	C(19)-C(20)	1.373(7)
C(1)-N(2)	1.340(6)	C(9)-H(9)	1.0000	C(19)-H(19)	0.9500
C(1)-C(8)	1.518(7)	C(10)-C(11)	1.421(6)	C(20)-C(21)	1.389(7)
C(2)-N(2)	1.495(6)	C(10)-Ru(1)	2.282(4)	C(20)-H(20)	0.9500
C(2)-C(4)	1.512(7)	C(10)-H(10)	1.0000	C(21)-H(21)	0.9500
C(2)-C(3)	1.521(7)	C(11)-O(1)	1.352(6)	C(22)-C(23)	1.383(7)
C(2)-H(2)	1.0000	C(11)-C(12)	1.387(7)	C(22)-C(27)	1.390(7)
C(3)-H(3A)	0.9800	C(11)-Ru(1)	2.380(4)	C(22)-P(1)	1.828(4)
C(3)-H(3B)	0.9800	C(12)-C(13)	1.431(7)	C(23)-C(24)	1.389(8)
C(3)-H(3C)	0.9800	C(12)-Ru(1)	2.331(5)	C(23)-H(23)	0.9500
C(4)-H(4A)	0.9800	C(12)-H(12)	1.0000	C(24)-C(25)	1.366(9)
C(4)-H(4B)	0.9800	C(13)-Ru(1)	2.161(4)	C(24)-H(24)	0.9500
C(4)-H(4C)	0.9800	C(13)-H(13)	1.0000	C(25)-C(26)	1.380(9)
C(5)-N(2)	1.480(6)	C(14)-O(1)	1.439(6)	C(25)-H(25)	0.9500
C(5)-C(6)	1.519(7)	C(14)-C(15)	1.501(7)	C(26)-C(27)	1.377(8)
C(5)-C(7)	1.527(7)	C(14)-H(14A)	0.9900	C(26)-H(26)	0.9500
C(5)-H(5)	1.0000	C(14)-H(14B)	0.9900	C(27)-H(27)	0.9500
C(6)-H(6A)	0.9800	C(15)-Br(1)	1.944(5)	C(28)-C(29)	1.394(7)
C(6)-H(6B)	0.9800	C(15)-H(15A)	0.9900	C(28)-C(33)	1.396(7)
C(6)-H(6C)	0.9800	C(15)-H(15B)	0.9900	C(28)-P(2)	1.809(5)
C(7)-H(7A)	0.9800	C(16)-C(17)	1.377(7)	C(29)-C(30)	1.388(7)
C(7)-H(7B)	0.9800	C(16)-C(21)	1.400(7)	C(29)-H(29)	0.9500
C(7)-H(7C)	0.9800	C(16)-P(1)	1.814(4)	C(30)-C(31)	1.384(7)
C(8)-C(13)	1.411(7)	C(17)-C(18)	1.385(7)	C(30)-H(30)	0.9500
C(8)-C(9)	1.435(6)	C(17)-H(17)	0.9500	C(31)-C(32)	1.382(7)
C(8)-Ru(1)	2.127(4)	C(18)-C(19)	1.384(7)	C(31)-H(31)	0.9500
C(9)-C(10)	1.395(6)	C(18)-H(18)	0.9500	C(32)-C(33)	1.371(6)

C(32)-H(32)	0.9500	C(13)-C(8)-C(1)	121.8(4)	C(27)-C(22)-P(1)	121.6(4)
C(33)-H(33)	0.9500	C(9)-C(8)-C(1)	118.8(4)	C(22)-C(23)-C(24)	121.1(6)
C(34)-C(35)	1.391(7)	C(13)-C(8)-Ru(1)	72.1(2)	C(22)-C(23)-H(23)	119.5
C(34)-C(39)	1.394(7)	C(9)-C(8)-Ru(1)	75.2(2)	C(24)-C(23)-H(23)	119.5
C(34)-P(2)	1.820(5)	C(1)-C(8)-Ru(1)	115.0(3)	C(25)-C(24)-C(23)	119.8(6)
C(35)-C(36)	1.396(7)	C(10)-C(9)-C(8)	119.7(4)	C(25)-C(24)-H(24)	120.1
C(35)-H(35)	0.9500	C(10)-C(9)-Ru(1)	73.7(3)	C(23)-C(24)-H(24)	120.1
C(36)-C(37)	1.372(7)	C(8)-C(9)-Ru(1)	66.6(2)	C(24)-C(25)-C(26)	120.0(5)
C(36)-H(36)	0.9500	C(10)-C(9)-H(9)	119.3	C(24)-C(25)-H(25)	120.0
C(37)-C(38)	1.382(7)	C(8)-C(9)-H(9)	119.3	C(26)-C(25)-H(25)	120.0
C(37)-H(37)	0.9500	Ru(1)-C(9)-H(9)	119.3	C(27)-C(26)-C(25)	120.2(6)
C(38)-C(39)	1.398(7)	C(9)-C(10)-C(11)	120.8(4)	C(27)-C(26)-H(26)	119.9
C(38)-H(38)	0.9500	C(9)-C(10)-Ru(1)	70.4(2)	C(25)-C(26)-H(26)	119.9
C(39)-H(39)	0.9500	C(11)-C(10)-Ru(1)	76.0(3)	C(26)-C(27)-C(22)	120.7(5)
C(50)-F(3)	1.320(6)	C(9)-C(10)-H(10)	119.4	C(26)-C(27)-H(27)	119.6
C(50)-F(2)	1.328(5)	C(11)-C(10)-H(10)	119.4	C(22)-C(27)-H(27)	119.6
C(50)-F(1)	1.346(6)	Ru(1)-C(10)-H(10)	119.4	C(29)-C(28)-C(33)	118.4(4)
C(50)-S(1)	1.826(5)	O(1)-C(11)-C(12)	115.9(4)	C(29)-C(28)-P(2)	121.6(4)
O(2)-S(1)	1.435(4)	O(1)-C(11)-C(10)	124.1(4)	C(33)-C(28)-P(2)	120.0(4)
O(3)-S(1)	1.418(4)	C(12)-C(11)-C(10)	120.0(4)	C(30)-C(29)-C(28)	120.0(5)
O(4)-S(1)	1.431(4)	O(1)-C(11)-Ru(1)	133.6(3)	C(30)-C(29)-H(29)	120.0
Ru(1)-P(1)	2.2916(11)	C(12)-C(11)-Ru(1)	71.0(3)	C(28)-C(29)-H(29)	120.0
Ru(1)-P(2)	2.3041(12)	C(10)-C(11)-Ru(1)	68.5(2)	C(31)-C(30)-C(29)	120.6(5)
Ru(1)-Cl(1)	2.3972(11)	C(11)-C(12)-C(13)	119.6(4)	C(31)-C(30)-H(30)	119.7
P(1)-N(1)	1.675(4)	C(11)-C(12)-Ru(1)	74.8(3)	C(29)-C(30)-H(30)	119.7
P(2)-H(2B)	1.19(4)	C(13)-C(12)-Ru(1)	65.0(2)	C(32)-C(31)-C(30)	119.7(5)
		C(11)-C(12)-H(12)	119.3	C(32)-C(31)-H(31)	120.2
N(1)-C(1)-N(2)	122.6(4)	C(13)-C(12)-H(12)	119.3	C(30)-C(31)-H(31)	120.2
N(1)-C(1)-C(8)	119.8(4)	Ru(1)-C(12)-H(12)	119.3	C(33)-C(32)-C(31)	119.9(5)
N(2)-C(1)-C(8)	117.6(4)	C(8)-C(13)-C(12)	120.8(4)	C(33)-C(32)-H(32)	120.0
N(2)-C(2)-C(4)	112.3(4)	C(8)-C(13)-Ru(1)	69.5(2)	C(31)-C(32)-H(32)	120.0
N(2)-C(2)-C(3)	112.7(4)	C(12)-C(13)-Ru(1)	78.1(3)	C(32)-C(33)-C(28)	121.4(4)
C(4)-C(2)-C(3)	112.0(4)	C(8)-C(13)-H(13)	119.5	C(32)-C(33)-H(33)	119.3
N(2)-C(2)-H(2)	106.4	C(12)-C(13)-H(13)	119.5	C(28)-C(33)-H(33)	119.3
C(4)-C(2)-H(2)	106.4	Ru(1)-C(13)-H(13)	119.5	C(35)-C(34)-C(39)	119.9(4)
C(3)-C(2)-H(2)	106.4	O(1)-C(14)-C(15)	106.6(4)	C(35)-C(34)-P(2)	117.9(4)
C(2)-C(3)-H(3A)	109.5	O(1)-C(14)-H(14A)	110.4	C(39)-C(34)-P(2)	122.1(4)
C(2)-C(3)-H(3B)	109.5	C(15)-C(14)-H(14A)	110.4	C(34)-C(35)-C(36)	119.6(4)
H(3A)-C(3)-H(3B)	109.5	O(1)-C(14)-H(14B)	110.4	C(34)-C(35)-H(35)	120.2
C(2)-C(3)-H(3C)	109.5	C(15)-C(14)-H(14B)	110.4	C(36)-C(35)-H(35)	120.2
H(3A)-C(3)-H(3C)	109.5	H(14A)-C(14)-H(14B)	108.6	C(37)-C(36)-C(35)	120.3(5)
H(3B)-C(3)-H(3C)	109.5	C(14)-C(15)-Br(1)	112.1(4)	C(37)-C(36)-H(36)	119.9
C(2)-C(4)-H(4A)	109.5	C(14)-C(15)-H(15A)	109.2	C(35)-C(36)-H(36)	119.9
C(2)-C(4)-H(4B)	109.5	Br(1)-C(15)-H(15A)	109.2	C(36)-C(37)-C(38)	120.6(5)
H(4A)-C(4)-H(4B)	109.5	C(14)-C(15)-H(15B)	109.2	C(36)-C(37)-H(37)	119.7
C(2)-C(4)-H(4C)	109.5	Br(1)-C(15)-H(15B)	109.2	C(38)-C(37)-H(37)	119.7
H(4A)-C(4)-H(4C)	109.5	H(15A)-C(15)-H(15B)	107.9	C(37)-C(38)-C(39)	119.9(5)
H(4B)-C(4)-H(4C)	109.5	C(17)-C(16)-C(21)	119.4(4)	C(37)-C(38)-H(38)	120.1
N(2)-C(5)-C(6)	111.6(4)	C(17)-C(16)-P(1)	121.5(4)	C(39)-C(38)-H(38)	120.1
N(2)-C(5)-C(7)	111.4(4)	C(21)-C(16)-P(1)	119.0(4)	C(34)-C(39)-C(38)	119.7(4)
C(6)-C(5)-C(7)	112.3(4)	C(16)-C(17)-C(18)	120.4(4)	C(34)-C(39)-H(39)	120.2
N(2)-C(5)-H(5)	107.1	C(16)-C(17)-H(17)	119.8	C(38)-C(39)-H(39)	120.2
C(6)-C(5)-H(5)	107.1	C(18)-C(17)-H(17)	119.8	F(3)-C(50)-F(2)	108.4(4)
C(7)-C(5)-H(5)	107.1	C(19)-C(18)-C(17)	120.0(5)	F(3)-C(50)-F(1)	107.2(4)
C(5)-C(6)-H(6A)	109.5	C(19)-C(18)-H(18)	120.0	F(2)-C(50)-F(1)	106.2(4)
C(5)-C(6)-H(6B)	109.5	C(17)-C(18)-H(18)	120.0	F(3)-C(50)-S(1)	111.3(3)
H(6A)-C(6)-H(6B)	109.5	C(20)-C(19)-C(18)	120.2(5)	F(2)-C(50)-S(1)	111.9(3)
C(5)-C(6)-H(6C)	109.5	C(20)-C(19)-H(19)	119.9	F(1)-C(50)-S(1)	111.6(3)
H(6A)-C(6)-H(6C)	109.5	C(18)-C(19)-H(19)	119.9	C(11)-O(1)-C(14)	119.3(4)
H(6B)-C(6)-H(6C)	109.5	C(19)-C(20)-C(21)	120.1(5)	O(3)-S(1)-O(4)	116.2(3)
C(5)-C(7)-H(7A)	109.5	C(19)-C(20)-H(20)	119.9	O(3)-S(1)-O(2)	114.8(2)
C(5)-C(7)-H(7B)	109.5	C(21)-C(20)-H(20)	119.9	O(4)-S(1)-O(2)	113.8(2)
H(7A)-C(7)-H(7B)	109.5	C(20)-C(21)-C(16)	119.8(5)	O(3)-S(1)-C(50)	104.3(2)
C(5)-C(7)-H(7C)	109.5	C(20)-C(21)-H(21)	120.1	O(4)-S(1)-C(50)	103.7(2)
H(7A)-C(7)-H(7C)	109.5	C(16)-C(21)-H(21)	120.1	O(2)-S(1)-C(50)	101.5(2)
H(7B)-C(7)-H(7C)	109.5	C(23)-C(22)-C(27)	118.2(4)	C(8)-Ru(1)-C(13)	38.43(18)
C(13)-C(8)-C(9)	118.6(4)	C(23)-C(22)-P(1)	120.3(4)	C(8)-Ru(1)-C(9)	38.26(17)

C(13)-Ru(1)-C(9)	67.56(17)	P(1)-Ru(1)-C(12)	143.12(12)	N(1)-P(1)-C(16)	105.1(2)
C(8)-Ru(1)-C(10)	67.30(16)	P(2)-Ru(1)-C(12)	95.29(13)	N(1)-P(1)-C(22)	104.2(2)
C(13)-Ru(1)-C(10)	78.23(17)	C(8)-Ru(1)-C(11)	77.87(17)	C(16)-P(1)-C(22)	103.7(2)
C(9)-Ru(1)-C(10)	35.91(16)	C(13)-Ru(1)-C(11)	64.67(16)	N(1)-P(1)-Ru(1)	106.24(14)
C(8)-Ru(1)-P(1)	78.12(13)	C(9)-Ru(1)-C(11)	63.90(16)	C(16)-P(1)-Ru(1)	121.30(14)
C(13)-Ru(1)-P(1)	106.57(12)	C(10)-Ru(1)-C(11)	35.41(16)	C(22)-P(1)-Ru(1)	114.68(15)
C(9)-Ru(1)-P(1)	84.02(12)	P(1)-Ru(1)-C(11)	147.83(11)	C(28)-P(2)-C(34)	105.2(2)
C(10)-Ru(1)-P(1)	114.26(12)	P(2)-Ru(1)-C(11)	118.68(11)	C(28)-P(2)-Ru(1)	123.14(15)
C(8)-Ru(1)-P(2)	121.03(12)	C(12)-Ru(1)-C(11)	34.23(16)	C(34)-P(2)-Ru(1)	112.77(16)
C(13)-Ru(1)-P(2)	94.35(13)	C(8)-Ru(1)-Cl(1)	153.28(12)	C(28)-P(2)-H(2B)	95.3(18)
C(9)-Ru(1)-P(2)	159.28(12)	C(13)-Ru(1)-Cl(1)	156.78(12)	C(34)-P(2)-H(2B)	102.2(18)
C(10)-Ru(1)-P(2)	153.64(12)	C(9)-Ru(1)-Cl(1)	115.57(12)	Ru(1)-P(2)-H(2B)	115.2(18)
P(1)-Ru(1)-P(2)	92.09(4)	C(10)-Ru(1)-Cl(1)	92.03(11)	C(1)-N(1)-P(1)	115.5(3)
C(8)-Ru(1)-C(12)	67.13(18)	P(1)-Ru(1)-Cl(1)	96.65(4)	C(1)-N(2)-C(5)	123.1(4)
C(13)-Ru(1)-C(12)	36.90(17)	P(2)-Ru(1)-Cl(1)	85.07(4)	C(1)-N(2)-C(2)	121.1(4)
C(9)-Ru(1)-C(12)	76.48(17)	C(12)-Ru(1)-Cl(1)	119.95(12)	C(5)-N(2)-C(2)	115.9(4)
C(10)-Ru(1)-C(12)	63.61(17)	C(11)-Ru(1)-Cl(1)	95.24(11)		

Complexe 20

Tableau 13 Données cristallographiques de 20

Empirical formula	C ₄₃ H ₄₄ ClN ₂ OP ₂ Ru, PF ₆
Formula weight	948.23
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P -1
Unit cell dimensions	a = 13.3441(8) Å alpha = 113.122(4) deg. b = 13.7573(7) Å beta = 105.398(5) deg. c = 14.6670(10) Å gamma = 91.204(3) deg.
Volume	2363.4(2) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.332 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.546 mm ⁻¹
F(000)	968
Crystal size	0.15 x 0.12 x 0.07 mm
Theta range for data collection	1.58 to 25.68 deg.
Limiting indices	-16<=h<=16, -16<=k<=16, -17<=l<=17
Reflections collected / unique	47858 / 8884 [R(int) = 0.0281]
Completeness to theta = 26.37	99.0 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.912 and 0.778
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	8884 / 1 / 521
Goodness-of-fit on F ²	1.062
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0249, wR2 = 0.0654
R indices (all data)	R1 = 0.0291, wR2 = 0.0671
Largest diff. peak and hole	0.416 and -0.417 e.Å ⁻³

Tableau 14. Longueurs (Å) et angles (°) de liaisons de 20

C(1)-N(1)	1.300(3)	C(10)-C(11)	1.427(3)	C(33)-H(33)	0.9500
C(1)-N(2)	1.340(3)	C(10)-Ru(1)	2.2341(19)	C(34)-C(35)	1.390(3)
C(1)-C(8)	1.512(3)	C(10)-H(10)	1.0000	C(34)-H(34)	0.9500
C(2)-N(2)	1.490(2)	C(11)-O(1)	1.344(2)	C(35)-C(36)	1.389(3)
C(2)-C(4)	1.518(3)	C(11)-C(12)	1.399(3)	C(35)-H(35)	0.9500
C(2)-C(3)	1.526(3)	C(11)-Ru(1)	2.3777(19)	C(36)-H(36)	0.9500
C(2)-H(2)	1.0000	C(12)-C(13)	1.428(3)	C(41)-C(42)	1.392(3)
C(3)-H(3A)	0.9800	C(12)-Ru(1)	2.3066(19)	C(41)-C(46)	1.401(3)
C(3)-H(3B)	0.9800	C(12)-H(12)	1.0000	C(41)-P(2)	1.823(2)
C(3)-H(3C)	0.9800	C(13)-Ru(1)	2.2099(19)	C(42)-C(43)	1.388(3)
C(4)-H(4A)	0.9800	C(13)-H(13)	1.0000	C(42)-H(42)	0.9500
C(4)-H(4B)	0.9800	C(21)-C(26)	1.395(3)	C(43)-C(44)	1.385(3)
C(4)-H(4C)	0.9800	C(21)-C(22)	1.395(3)	C(43)-H(43)	0.9500
C(5)-N(2)	1.482(3)	C(21)-P(1)	1.812(2)	C(44)-C(45)	1.386(3)
C(5)-C(6)	1.526(3)	C(22)-C(23)	1.379(3)	C(44)-H(44)	0.9500
C(5)-C(7)	1.528(3)	C(22)-H(22)	0.9500	C(45)-C(46)	1.386(3)
C(5)-H(5)	1.0000	C(23)-C(24)	1.388(3)	C(45)-H(45)	0.9500
C(6)-H(6A)	0.9800	C(23)-H(23)	0.9500	C(46)-H(46)	0.9500
C(6)-H(6B)	0.9800	C(24)-C(25)	1.377(3)	C(51)-C(56)	1.395(3)
C(6)-H(6C)	0.9800	C(24)-H(24)	0.9500	C(51)-C(52)	1.398(3)
C(7)-H(7A)	0.9800	C(25)-C(26)	1.389(3)	C(51)-P(2)	1.8293(19)
C(7)-H(7B)	0.9800	C(25)-H(25)	0.9500	C(52)-C(53)	1.387(3)
C(7)-H(7C)	0.9800	C(26)-H(26)	0.9500	C(52)-H(52)	0.9500
C(8)-C(13)	1.407(3)	C(31)-C(36)	1.397(3)	C(53)-C(54)	1.389(3)
C(8)-C(9)	1.430(3)	C(31)-C(32)	1.398(3)	C(53)-H(53)	0.9500
C(8)-Ru(1)	2.1801(18)	C(31)-P(1)	1.8276(19)	C(54)-C(55)	1.385(3)
C(9)-C(10)	1.407(3)	C(32)-C(33)	1.389(3)	C(54)-H(54)	0.9500
C(9)-Ru(1)	2.2051(19)	C(32)-H(32)	0.9500	C(55)-C(56)	1.393(3)
C(9)-H(9)	1.0000	C(33)-C(34)	1.385(3)	C(55)-H(55)	0.9500

C(56)-H(56)	0.9500	C(13)-C(8)-Ru(1)	72.47(11)	C(35)-C(36)-H(36)	119.8
C(61)-C(62)	1.393(3)	C(9)-C(8)-Ru(1)	71.92(11)	C(31)-C(36)-H(36)	119.8
C(61)-C(66)	1.401(3)	C(1)-C(8)-Ru(1)	116.88(13)	C(42)-C(41)-C(46)	118.68(18)
C(61)-P(2)	1.8253(19)	C(10)-C(9)-C(8)	119.00(17)	C(42)-C(41)-P(2)	124.09(15)
C(62)-C(63)	1.389(3)	C(10)-C(9)-Ru(1)	72.64(11)	C(46)-C(41)-P(2)	117.18(14)
C(62)-H(62)	0.9500	C(8)-C(9)-Ru(1)	70.02(11)	C(43)-C(42)-C(41)	120.29(19)
C(63)-C(64)	1.384(3)	C(10)-C(9)-H(9)	120.1	C(43)-C(42)-H(42)	119.9
C(63)-H(63)	0.9500	C(8)-C(9)-H(9)	120.1	C(41)-C(42)-H(42)	119.9
C(64)-C(65)	1.383(3)	Ru(1)-C(9)-H(9)	120.1	C(44)-C(43)-C(42)	120.49(19)
C(64)-H(64)	0.9500	C(9)-C(10)-C(11)	120.77(17)	C(44)-C(43)-H(43)	119.8
C(65)-C(66)	1.381(3)	C(9)-C(10)-Ru(1)	70.40(11)	C(42)-C(43)-H(43)	119.8
C(65)-H(65)	0.9500	C(11)-C(10)-Ru(1)	77.55(11)	C(43)-C(44)-C(45)	119.84(19)
C(66)-H(66)	0.9500	C(9)-C(10)-H(10)	119.5	C(43)-C(44)-H(44)	120.1
N(1)-P(1)	1.6774(16)	C(11)-C(10)-H(10)	119.5	C(45)-C(44)-H(44)	120.1
F(1)-P(3)	1.6294(14)	Ru(1)-C(10)-H(10)	119.5	C(44)-C(45)-C(46)	119.84(19)
F(2)-P(3)	1.5841(15)	O(1)-C(11)-C(12)	124.54(17)	C(44)-C(45)-H(45)	120.1
F(3)-P(3)	1.6059(14)	O(1)-C(11)-C(10)	115.97(17)	C(46)-C(45)-H(45)	120.1
F(4)-P(3)	1.5843(15)	C(12)-C(11)-C(10)	119.42(17)	C(45)-C(46)-C(41)	120.78(18)
F(5)-P(3)	1.5900(15)	O(1)-C(11)-Ru(1)	134.39(13)	C(45)-C(46)-H(46)	119.6
F(6)-P(3)	1.6044(14)	C(12)-C(11)-Ru(1)	69.87(11)	C(41)-C(46)-H(46)	119.6
P(1)-Ru(1)	2.3591(5)	C(10)-C(11)-Ru(1)	66.56(10)	C(56)-C(51)-C(52)	118.92(17)
P(2)-Ru(1)	2.3687(5)	C(11)-C(12)-C(13)	119.80(17)	C(56)-C(51)-P(2)	121.41(14)
Ru(1)-Cl(1)	2.3859(5)	C(11)-C(12)-Ru(1)	75.43(11)	C(52)-C(51)-P(2)	119.66(14)
O(1)-H(1)	0.833(10)	C(13)-C(12)-Ru(1)	67.92(10)	C(53)-C(52)-C(51)	120.33(18)
		C(11)-C(12)-H(12)	119.7	C(53)-C(52)-H(52)	119.8
N(1)-C(1)-N(2)	123.11(17)	C(13)-C(12)-H(12)	119.7	C(51)-C(52)-H(52)	119.8
N(1)-C(1)-C(8)	119.37(17)	Ru(1)-C(12)-H(12)	119.7	C(52)-C(53)-C(54)	120.29(19)
N(2)-C(1)-C(8)	117.53(17)	C(8)-C(13)-C(12)	120.41(17)	C(52)-C(53)-H(53)	119.9
N(2)-C(2)-C(4)	112.31(17)	C(8)-C(13)-Ru(1)	70.17(10)	C(54)-C(53)-H(53)	119.9
N(2)-C(2)-C(3)	110.77(17)	C(12)-C(13)-Ru(1)	75.30(11)	C(55)-C(54)-C(53)	119.89(18)
C(4)-C(2)-C(3)	113.2(2)	C(8)-C(13)-H(13)	119.5	C(55)-C(54)-H(54)	120.1
N(2)-C(2)-H(2)	106.7	C(12)-C(13)-H(13)	119.5	C(53)-C(54)-H(54)	120.1
C(4)-C(2)-H(2)	106.7	Ru(1)-C(13)-H(13)	119.5	C(54)-C(55)-C(56)	120.02(18)
C(3)-C(2)-H(2)	106.7	C(26)-C(21)-C(22)	118.91(19)	C(54)-C(55)-H(55)	120.0
C(2)-C(3)-H(3A)	109.5	C(26)-C(21)-P(1)	120.40(16)	C(56)-C(55)-H(55)	120.0
C(2)-C(3)-H(3B)	109.5	C(22)-C(21)-P(1)	120.64(15)	C(55)-C(56)-C(51)	120.50(18)
H(3A)-C(3)-H(3B)	109.5	C(23)-C(22)-C(21)	120.80(19)	C(55)-C(56)-H(56)	119.7
C(2)-C(3)-H(3C)	109.5	C(23)-C(22)-H(22)	119.6	C(51)-C(56)-H(56)	119.7
H(3A)-C(3)-H(3C)	109.5	C(21)-C(22)-H(22)	119.6	C(62)-C(61)-C(66)	118.51(17)
H(3B)-C(3)-H(3C)	109.5	C(22)-C(23)-C(24)	120.1(2)	C(62)-C(61)-P(2)	123.46(15)
C(2)-C(4)-H(4A)	109.5	C(22)-C(23)-H(23)	120.0	C(66)-C(61)-P(2)	117.50(14)
C(2)-C(4)-H(4B)	109.5	C(24)-C(23)-H(23)	120.0	C(63)-C(62)-C(61)	120.08(19)
H(4A)-C(4)-H(4B)	109.5	C(25)-C(24)-C(23)	119.5(2)	C(63)-C(62)-H(62)	120.0
C(2)-C(4)-H(4C)	109.5	C(25)-C(24)-H(24)	120.2	C(61)-C(62)-H(62)	120.0
H(4A)-C(4)-H(4C)	109.5	C(23)-C(24)-H(24)	120.2	C(64)-C(63)-C(62)	120.9(2)
H(4B)-C(4)-H(4C)	109.5	C(24)-C(25)-C(26)	121.0(2)	C(64)-C(63)-H(63)	119.6
N(2)-C(5)-C(6)	110.77(18)	C(24)-C(25)-H(25)	119.5	C(62)-C(63)-H(63)	119.6
N(2)-C(5)-C(7)	111.44(19)	C(26)-C(25)-H(25)	119.5	C(65)-C(64)-C(63)	119.36(19)
C(6)-C(5)-C(7)	112.55(19)	C(25)-C(26)-C(21)	119.7(2)	C(65)-C(64)-H(64)	120.3
N(2)-C(5)-H(5)	107.3	C(25)-C(26)-H(26)	120.2	C(63)-C(64)-H(64)	120.3
C(6)-C(5)-H(5)	107.3	C(21)-C(26)-H(26)	120.2	C(66)-C(65)-C(64)	120.27(19)
C(7)-C(5)-H(5)	107.3	C(36)-C(31)-C(32)	118.67(17)	C(66)-C(65)-H(65)	119.9
C(5)-C(6)-H(6A)	109.5	C(36)-C(31)-P(1)	122.29(15)	C(64)-C(65)-H(65)	119.9
C(5)-C(6)-H(6B)	109.5	C(32)-C(31)-P(1)	118.93(15)	C(65)-C(66)-C(61)	120.87(19)
H(6A)-C(6)-H(6B)	109.5	C(33)-C(32)-C(31)	120.52(19)	C(65)-C(66)-H(66)	119.6
C(5)-C(6)-H(6C)	109.5	C(33)-C(32)-H(32)	119.7	C(61)-C(66)-H(66)	119.6
H(6A)-C(6)-H(6C)	109.5	C(31)-C(32)-H(32)	119.7	C(1)-N(1)-P(1)	118.07(13)
H(6B)-C(6)-H(6C)	109.5	C(34)-C(33)-C(32)	120.37(19)	C(1)-N(2)-C(5)	121.52(16)
C(5)-C(7)-H(7A)	109.5	C(34)-C(33)-H(33)	119.8	C(1)-N(2)-C(2)	121.26(17)
C(5)-C(7)-H(7B)	109.5	C(32)-C(33)-H(33)	119.8	C(5)-N(2)-C(2)	117.16(16)
H(7A)-C(7)-H(7B)	109.5	C(33)-C(34)-C(35)	119.55(19)	N(1)-P(1)-C(21)	103.10(9)
C(5)-C(7)-H(7C)	109.5	C(33)-C(34)-H(34)	120.2	N(1)-P(1)-C(31)	101.98(8)
H(7A)-C(7)-H(7C)	109.5	C(35)-C(34)-H(34)	120.2	C(21)-P(1)-C(31)	103.21(9)
H(7B)-C(7)-H(7C)	109.5	C(36)-C(35)-C(34)	120.35(19)	N(1)-P(1)-Ru(1)	106.19(6)
C(13)-C(8)-C(9)	119.92(17)	C(36)-C(35)-H(35)	119.8	C(21)-P(1)-Ru(1)	121.26(6)
C(13)-C(8)-C(1)	120.28(17)	C(34)-C(35)-H(35)	119.8	C(31)-P(1)-Ru(1)	118.48(6)
C(9)-C(8)-C(1)	118.65(16)	C(35)-C(36)-C(31)	120.48(19)	C(41)-P(2)-C(61)	105.48(9)

C(41)-P(2)-C(51)	100.68(9)	F(3)-P(3)-F(1)	88.42(8)	C(10)-Ru(1)-P(2)	90.58(5)
C(61)-P(2)-C(51)	105.37(9)	C(8)-Ru(1)-C(9)	38.05(7)	C(12)-Ru(1)-P(2)	118.35(5)
C(41)-P(2)-Ru(1)	121.47(6)	C(8)-Ru(1)-C(13)	37.37(7)	P(1)-Ru(1)-P(2)	103.508(18)
C(61)-P(2)-Ru(1)	108.21(6)	C(9)-Ru(1)-C(13)	67.58(7)	C(8)-Ru(1)-C(11)	76.79(7)
C(51)-P(2)-Ru(1)	114.24(6)	C(8)-Ru(1)-C(10)	67.25(7)	C(9)-Ru(1)-C(11)	64.93(7)
F(2)-P(3)-F(4)	91.68(9)	C(9)-Ru(1)-C(10)	36.96(7)	C(13)-Ru(1)-C(11)	64.30(7)
F(2)-P(3)-F(5)	92.13(9)	C(13)-Ru(1)-C(10)	78.56(7)	C(10)-Ru(1)-C(11)	35.89(7)
F(4)-P(3)-F(5)	91.22(8)	C(8)-Ru(1)-C(12)	66.42(7)	C(12)-Ru(1)-C(11)	34.70(7)
F(2)-P(3)-F(6)	90.07(9)	C(9)-Ru(1)-C(12)	78.08(7)	P(1)-Ru(1)-C(11)	150.67(5)
F(4)-P(3)-F(6)	177.95(9)	C(13)-Ru(1)-C(12)	36.78(7)	P(2)-Ru(1)-C(11)	93.88(5)
F(5)-P(3)-F(6)	89.78(8)	C(10)-Ru(1)-C(12)	64.99(7)	C(8)-Ru(1)-Cl(1)	119.90(5)
F(2)-P(3)-F(3)	90.12(8)	C(8)-Ru(1)-P(1)	77.22(5)	C(9)-Ru(1)-Cl(1)	157.88(5)
F(4)-P(3)-F(3)	89.73(8)	C(9)-Ru(1)-P(1)	86.15(5)	C(13)-Ru(1)-Cl(1)	92.06(5)
F(5)-P(3)-F(3)	177.53(8)	C(13)-Ru(1)-P(1)	101.32(5)	C(10)-Ru(1)-Cl(1)	150.56(5)
F(6)-P(3)-F(3)	89.20(8)	C(10)-Ru(1)-P(1)	119.35(5)	C(12)-Ru(1)-Cl(1)	90.80(5)
F(2)-P(3)-F(1)	177.88(9)	C(12)-Ru(1)-P(1)	138.09(5)	P(1)-Ru(1)-Cl(1)	89.736(18)
F(4)-P(3)-F(1)	89.86(8)	C(8)-Ru(1)-P(2)	153.55(5)	P(2)-Ru(1)-Cl(1)	86.518(17)
F(5)-P(3)-F(1)	89.31(8)	C(9)-Ru(1)-P(2)	115.57(5)	C(11)-Ru(1)-Cl(1)	115.06(5)
F(6)-P(3)-F(1)	88.37(7)	C(13)-Ru(1)-P(2)	155.12(5)	C(11)-O(1)-H(1)	109.0(17)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Complexe 21

Tableau 15 Données cristallographiques de 21

Empirical formula	C ₈₆ H ₈₆ Cl ₂ N ₄ O ₂ P ₄ Ru ₂ Tl ₂ , 2(F ₆ P), 4(C ₃ H ₆ O)
Formula weight	2535.50
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P -1
Unit cell dimensions	a = 9.2010(6) Å alpha = 102.874(5) deg. b = 13.7420(9) Å beta = 90.978(5) deg. c = 20.3040(10) Å gamma = 100.607(6) deg.
Volume	2455.4(3) Å ³
Z, Calculated density	1, 1.715 Mg/m ³
Absorption coefficient	3.803 mm ⁻¹
F(000)	1256
Crystal size	0.18 x 0.1 x 0.02 mm
Theta range for data collection	3.31 to 26.37 deg.
Limiting indices	11<=h<=11, -17<=k<=17, -25<=l<=25
Reflections collected / unique	40889 / 10020 [R(int) = 0.0378]
Completeness to theta = 26.37	99.8 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.935 and 0.708
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	10020 / 0 / 586
Goodness-of-fit on F ²	1.024
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0257, wR2 = 0.0614
R indices (all data)	R1 = 0.0295, wR2 = 0.0632
Largest diff. peak and hole	2.053 and -1.011 e.Å ⁻³

Tableau 16. Longueurs (Å) et angles (°) de liaisons de 21

C(1)-N(1)	1.313(4)	C(11)-O(1)	1.283(4)	C(49)-C(50)	1.398(4)
C(1)-N(2)	1.336(4)	C(11)-C(12)	1.428(5)	C(49)-C(54)	1.402(4)
C(1)-C(8)	1.505(4)	C(11)-Ru(1)	2.448(3)	C(49)-P(2)	1.843(3)
C(2)-N(2)	1.488(4)	C(12)-C(13)	1.429(4)	C(50)-C(51)	1.390(5)
C(2)-C(3)	1.523(5)	C(12)-Ru(1)	2.324(3)	C(50)-H(50)	0.9500
C(2)-C(4)	1.526(6)	C(12)-H(12)	1.0000	C(51)-C(52)	1.385(5)
C(2)-H(2)	1.0000	C(13)-Ru(1)	2.168(3)	C(51)-H(51)	0.9500
C(3)-H(3A)	0.9800	C(13)-H(13)	1.0000	C(52)-C(53)	1.390(5)
C(3)-H(3B)	0.9800	C(34)-C(35)	1.386(5)	C(52)-H(52)	0.9500
C(3)-H(3C)	0.9800	C(34)-C(39)	1.401(5)	C(53)-C(54)	1.381(5)
C(4)-H(4A)	0.9800	C(34)-P(1)	1.827(3)	C(53)-H(53)	0.9500
C(4)-H(4B)	0.9800	C(35)-C(36)	1.383(5)	C(54)-H(54)	0.9500
C(4)-H(4C)	0.9800	C(35)-H(35)	0.9500	C(55)-C(60)	1.394(4)
C(5)-N(2)	1.488(4)	C(36)-C(37)	1.373(6)	C(55)-C(56)	1.397(5)
C(5)-C(6)	1.520(5)	C(36)-H(36)	0.9500	C(55)-P(2)	1.838(3)
C(5)-C(7)	1.525(5)	C(37)-C(38)	1.382(5)	C(56)-C(57)	1.390(4)
C(5)-H(5)	1.0000	C(37)-H(37)	0.9500	C(56)-H(56)	0.9500
C(6)-H(6A)	0.9800	C(38)-C(39)	1.383(5)	C(57)-C(58)	1.387(5)
C(6)-H(6B)	0.9800	C(38)-H(38)	0.9500	C(57)-H(57)	0.9500
C(6)-H(6C)	0.9800	C(39)-H(39)	0.9500	C(58)-C(59)	1.376(5)
C(7)-H(7A)	0.9800	C(40)-C(45)	1.385(5)	C(58)-H(58)	0.9500
C(7)-H(7B)	0.9800	C(40)-C(41)	1.397(4)	C(59)-C(60)	1.394(5)
C(7)-H(7C)	0.9800	C(40)-P(1)	1.837(3)	C(59)-H(59)	0.9500
C(8)-C(13)	1.413(4)	C(41)-C(42)	1.389(4)	C(60)-H(60)	0.9500
C(8)-C(9)	1.436(4)	C(41)-H(41)	0.9500	C(61)-C(66)	1.391(5)
C(8)-Ru(1)	2.128(3)	C(42)-C(43)	1.378(5)	C(61)-C(62)	1.396(5)
C(9)-C(10)	1.390(4)	C(42)-H(42)	0.9500	C(61)-P(2)	1.829(3)
C(9)-Ru(1)	2.263(3)	C(43)-C(44)	1.377(5)	C(62)-C(63)	1.383(5)
C(9)-H(9)	1.0000	C(43)-H(43)	0.9500	C(62)-H(62)	0.9500
C(10)-C(11)	1.451(4)	C(44)-C(45)	1.394(5)	C(63)-C(64)	1.382(5)
C(10)-Ru(1)	2.307(3)	C(44)-H(44)	0.9500	C(63)-H(63)	0.9500
C(10)-H(10)	1.0000	C(45)-H(45)	0.9500	C(64)-C(65)	1.373(6)

C(64)-H(64)	0.9500	N(2)-C(5)-C(7)	110.6(3)	C(39)-C(38)-H(38)	119.9
C(65)-C(66)	1.393(5)	C(6)-C(5)-C(7)	112.7(3)	C(38)-C(39)-C(34)	120.5(3)
C(65)-H(65)	0.9500	N(2)-C(5)-H(5)	107.3	C(38)-C(39)-H(39)	119.7
C(66)-H(66)	0.9500	C(6)-C(5)-H(5)	107.3	C(34)-C(39)-H(39)	119.7
C(76)-O(2)	1.214(4)	C(7)-C(5)-H(5)	107.3	C(45)-C(40)-C(41)	118.9(3)
C(76)-C(78)	1.498(5)	C(5)-C(6)-H(6A)	109.5	C(45)-C(40)-P(1)	118.6(2)
C(76)-C(77)	1.499(5)	C(5)-C(6)-H(6B)	109.5	C(41)-C(40)-P(1)	122.5(2)
C(77)-H(77A)	0.9800	H(6A)-C(6)-H(6B)	109.5	C(42)-C(41)-C(40)	120.0(3)
C(77)-H(77B)	0.9800	C(5)-C(6)-H(6C)	109.5	C(42)-C(41)-H(41)	120.0
C(77)-H(77C)	0.9800	H(6A)-C(6)-H(6C)	109.5	C(40)-C(41)-H(41)	120.0
C(78)-H(78A)	0.9800	H(6B)-C(6)-H(6C)	109.5	C(43)-C(42)-C(41)	120.5(3)
C(78)-H(78B)	0.9800	C(5)-C(7)-H(7A)	109.5	C(43)-C(42)-H(42)	119.7
C(78)-H(78C)	0.9800	C(5)-C(7)-H(7B)	109.5	C(41)-C(42)-H(42)	119.7
C(100)-O(100)	1.307(11)	H(7A)-C(7)-H(7B)	109.5	C(44)-C(43)-C(42)	119.9(3)
C(100)-C(102)	1.369(12)	C(5)-C(7)-H(7C)	109.5	C(44)-C(43)-H(43)	120.1
C(100)-C(101)	1.624(13)	H(7A)-C(7)-H(7C)	109.5	C(42)-C(43)-H(43)	120.1
C(101)-H(10A)	0.9800	H(7B)-C(7)-H(7C)	109.5	C(43)-C(44)-C(45)	120.0(3)
C(101)-H(10B)	0.9800	C(13)-C(8)-C(9)	119.4(3)	C(43)-C(44)-H(44)	120.0
C(101)-H(10C)	0.9800	C(13)-C(8)-C(1)	123.6(3)	C(45)-C(44)-H(44)	120.0
C(102)-H(10D)	0.9800	C(9)-C(8)-C(1)	116.7(3)	C(40)-C(45)-C(44)	120.6(3)
C(102)-H(10E)	0.9800	C(13)-C(8)-Ru(1)	72.34(17)	C(40)-C(45)-H(45)	119.7
C(102)-H(10F)	0.9800	C(9)-C(8)-Ru(1)	76.08(17)	C(44)-C(45)-H(45)	119.7
N(1)-P(1)	1.684(3)	C(1)-C(8)-Ru(1)	117.1(2)	C(50)-C(49)-C(54)	118.1(3)
Ru(1)-P(1)	2.3268(8)	C(10)-C(9)-C(8)	119.1(3)	C(50)-C(49)-P(2)	122.0(2)
Ru(1)-P(2)	2.3494(8)	C(10)-C(9)-Ru(1)	74.02(17)	C(54)-C(49)-P(2)	119.8(2)
Ru(1)-Cl(1)	2.4154(8)	C(8)-C(9)-Ru(1)	65.90(16)	C(51)-C(50)-C(49)	120.8(3)
P(3)-F(2)	1.597(2)	C(10)-C(9)-H(9)	119.6	C(51)-C(50)-H(50)	119.6
P(3)-F(2)#1	1.597(2)	C(8)-C(9)-H(9)	119.6	C(49)-C(50)-H(50)	119.6
P(3)-F(1)#1	1.598(2)	Ru(1)-C(9)-H(9)	119.6	C(52)-C(51)-C(50)	120.1(3)
P(3)-F(1)	1.598(2)	C(9)-C(10)-C(11)	123.0(3)	C(52)-C(51)-H(51)	119.9
P(3)-F(3)#1	1.6027(19)	C(9)-C(10)-Ru(1)	70.57(17)	C(50)-C(51)-H(51)	119.9
P(3)-F(3)	1.6027(19)	C(11)-C(10)-Ru(1)	77.63(17)	C(51)-C(52)-C(53)	119.7(3)
P(4)-F(4)	1.595(3)	C(9)-C(10)-H(10)	118.3	C(51)-C(52)-H(52)	120.2
P(4)-F(4)#2	1.595(3)	C(11)-C(10)-H(10)	118.3	C(53)-C(52)-H(52)	120.2
P(4)-F(6)	1.597(2)	Ru(1)-C(10)-H(10)	118.3	C(54)-C(53)-C(52)	120.3(3)
P(4)-F(6)#2	1.597(2)	O(1)-C(11)-C(12)	123.0(3)	C(54)-C(53)-H(53)	119.9
P(4)-F(5)	1.605(3)	O(1)-C(11)-C(10)	120.8(3)	C(52)-C(53)-H(53)	119.9
P(4)-F(5)#2	1.605(3)	C(12)-C(11)-C(10)	115.9(3)	C(53)-C(54)-C(49)	120.9(3)
Tl(1)-O(1)#3	2.547(2)	O(1)-C(11)-Ru(1)	132.3(2)	C(53)-C(54)-H(54)	119.6
Tl(1)-O(1)	2.703(2)	C(12)-C(11)-Ru(1)	67.91(16)	C(49)-C(54)-H(54)	119.6
Tl(1)-O(2)	2.747(2)	C(10)-C(11)-Ru(1)	66.99(16)	C(60)-C(55)-C(56)	119.0(3)
Tl(1)-Cl(1)#3	3.1066(8)	C(11)-C(12)-C(13)	121.5(3)	C(60)-C(55)-P(2)	122.0(2)
O(1)-Tl(1)#3	2.547(2)	C(11)-C(12)-Ru(1)	77.39(17)	C(56)-C(55)-P(2)	118.5(2)
Cl(1)-Tl(1)#3	3.1066(8)	C(13)-C(12)-Ru(1)	65.61(16)	C(57)-C(56)-C(55)	120.4(3)
		C(11)-C(12)-H(12)	118.6	C(57)-C(56)-H(56)	119.8
N(1)-C(1)-N(2)	122.8(3)	C(13)-C(12)-H(12)	118.6	C(55)-C(56)-H(56)	119.8
N(1)-C(1)-C(8)	119.0(3)	Ru(1)-C(12)-H(12)	118.6	C(58)-C(57)-C(56)	120.0(3)
N(2)-C(1)-C(8)	118.2(3)	C(8)-C(13)-C(12)	120.4(3)	C(58)-C(57)-H(57)	120.0
N(2)-C(2)-C(3)	112.0(3)	C(8)-C(13)-Ru(1)	69.26(17)	C(56)-C(57)-H(57)	120.0
N(2)-C(2)-C(4)	111.8(3)	C(12)-C(13)-Ru(1)	77.51(18)	C(59)-C(58)-C(57)	120.0(3)
C(3)-C(2)-C(4)	113.4(4)	C(8)-C(13)-H(13)	119.7	C(59)-C(58)-H(58)	120.0
N(2)-C(2)-H(2)	106.4	C(12)-C(13)-H(13)	119.7	C(57)-C(58)-H(58)	120.0
C(3)-C(2)-H(2)	106.4	Ru(1)-C(13)-H(13)	119.7	C(58)-C(59)-C(60)	120.5(3)
C(4)-C(2)-H(2)	106.4	C(35)-C(34)-C(39)	118.5(3)	C(58)-C(59)-H(59)	119.8
C(2)-C(3)-H(3A)	109.5	C(35)-C(34)-P(1)	120.6(3)	C(60)-C(59)-H(59)	119.8
C(2)-C(3)-H(3B)	109.5	C(39)-C(34)-P(1)	120.7(2)	C(55)-C(60)-C(59)	120.1(3)
H(3A)-C(3)-H(3B)	109.5	C(36)-C(35)-C(34)	120.2(4)	C(55)-C(60)-H(60)	120.0
C(2)-C(3)-H(3C)	109.5	C(36)-C(35)-H(35)	119.9	C(59)-C(60)-H(60)	120.0
H(3A)-C(3)-H(3C)	109.5	C(34)-C(35)-H(35)	119.9	C(66)-C(61)-C(62)	118.3(3)
H(3B)-C(3)-H(3C)	109.5	C(37)-C(36)-C(35)	121.2(4)	C(66)-C(61)-P(2)	123.7(3)
C(2)-C(4)-H(4A)	109.5	C(37)-C(36)-H(36)	119.4	C(62)-C(61)-P(2)	117.8(2)
C(2)-C(4)-H(4B)	109.5	C(35)-C(36)-H(36)	119.4	C(63)-C(62)-C(61)	120.8(3)
H(4A)-C(4)-H(4B)	109.5	C(36)-C(37)-C(38)	119.3(3)	C(63)-C(62)-H(62)	119.6
C(2)-C(4)-H(4C)	109.5	C(36)-C(37)-H(37)	120.4	C(61)-C(62)-H(62)	119.6
H(4A)-C(4)-H(4C)	109.5	C(38)-C(37)-H(37)	120.4	C(64)-C(63)-C(62)	120.2(4)
H(4B)-C(4)-H(4C)	109.5	C(37)-C(38)-C(39)	120.2(3)	C(64)-C(63)-H(63)	119.9
N(2)-C(5)-C(6)	111.3(3)	C(37)-C(38)-H(38)	119.9	C(62)-C(63)-H(63)	119.9

C(65)-C(64)-C(63)	119.8(3)	C(8)-Ru(1)-C(9)	38.02(11)	C(61)-P(2)-Ru(1)	112.89(10)
C(65)-C(64)-H(64)	120.1	C(13)-Ru(1)-C(9)	67.42(11)	C(55)-P(2)-Ru(1)	122.23(10)
C(63)-C(64)-H(64)	120.1	C(8)-Ru(1)-C(10)	66.52(11)	C(49)-P(2)-Ru(1)	114.10(11)
C(64)-C(65)-C(66)	120.4(3)	C(13)-Ru(1)-C(10)	77.75(11)	F(2)-P(3)-F(2)#1	180.0(2)
C(64)-C(65)-H(65)	119.8	C(9)-Ru(1)-C(10)	35.41(11)	F(2)-P(3)-F(1)#1	90.25(12)
C(66)-C(65)-H(65)	119.8	C(8)-Ru(1)-C(12)	67.10(11)	F(2)#1-P(3)-F(1)#1	89.75(12)
C(61)-C(66)-C(65)	120.4(4)	C(13)-Ru(1)-C(12)	36.88(11)	F(2)-P(3)-F(1)	89.75(12)
C(61)-C(66)-H(66)	119.8	C(9)-Ru(1)-C(12)	76.53(11)	F(2)#1-P(3)-F(1)	90.25(12)
C(65)-C(66)-H(66)	119.8	C(10)-Ru(1)-C(12)	63.62(11)	F(1)#1-P(3)-F(1)	180.00(16)
O(2)-C(76)-C(78)	121.6(3)	C(8)-Ru(1)-P(1)	77.65(8)	F(2)-P(3)-F(3)#1	89.67(12)
O(2)-C(76)-C(77)	121.8(3)	C(13)-Ru(1)-P(1)	106.02(9)	F(2)#1-P(3)-F(3)#1	90.33(12)
C(78)-C(76)-C(77)	116.6(3)	C(9)-Ru(1)-P(1)	83.60(8)	F(1)#1-P(3)-F(3)#1	90.40(11)
C(76)-C(77)-H(77A)	109.5	C(10)-Ru(1)-P(1)	113.69(8)	F(1)-P(3)-F(3)#1	89.60(11)
C(76)-C(77)-H(77B)	109.5	C(12)-Ru(1)-P(1)	142.55(8)	F(2)-P(3)-F(3)	90.33(12)
H(77A)-C(77)-H(77B)	109.5	C(8)-Ru(1)-P(2)	124.45(9)	F(2)#1-P(3)-F(3)	89.67(12)
C(76)-C(77)-H(77C)	109.5	C(13)-Ru(1)-P(2)	95.31(8)	F(1)#1-P(3)-F(3)	89.60(11)
H(77A)-C(77)-H(77C)	109.5	C(9)-Ru(1)-P(2)	162.01(8)	F(1)-P(3)-F(3)	90.40(11)
H(77B)-C(77)-H(77C)	109.5	C(10)-Ru(1)-P(2)	149.20(8)	F(3)#1-P(3)-F(3)	180.00(17)
C(76)-C(78)-H(78A)	109.5	C(12)-Ru(1)-P(2)	92.77(8)	F(4)-P(4)-F(4)#2	180.00(16)
C(76)-C(78)-H(78B)	109.5	P(1)-Ru(1)-P(2)	97.10(3)	F(4)-P(4)-F(6)	90.32(13)
H(78A)-C(78)-H(78B)	109.5	C(8)-Ru(1)-Cl(1)	149.93(9)	F(4)#2-P(4)-F(6)	89.68(13)
C(76)-C(78)-H(78C)	109.5	C(13)-Ru(1)-Cl(1)	152.42(8)	F(4)-P(4)-F(6)#2	89.68(13)
H(78A)-C(78)-H(78C)	109.5	C(9)-Ru(1)-Cl(1)	111.96(8)	F(4)#2-P(4)-F(6)#2	90.32(13)
H(78B)-C(78)-H(78C)	109.5	C(10)-Ru(1)-Cl(1)	87.39(8)	F(6)-P(4)-F(6)#2	180.00(8)
O(100)-C(100)-C(102)	137.9(10)	C(12)-Ru(1)-Cl(1)	115.57(8)	F(4)-P(4)-F(5)	89.84(15)
O(100)-C(100)-C(101)	107.5(9)	P(1)-Ru(1)-Cl(1)	101.19(3)	F(4)#2-P(4)-F(5)	90.16(15)
C(102)-C(100)-C(101)	109.3(10)	P(2)-Ru(1)-Cl(1)	85.62(3)	F(6)-P(4)-F(5)	90.04(13)
C(100)-C(101)-H(10A)	109.5	C(8)-Ru(1)-C(11)	77.94(11)	F(6)#2-P(4)-F(5)	89.96(13)
C(100)-C(101)-H(10B)	109.5	C(13)-Ru(1)-C(11)	65.02(11)	F(4)-P(4)-F(5)#2	90.16(15)
H(10A)-C(101)-H(10B)	109.5	C(9)-Ru(1)-C(11)	63.89(11)	F(4)#2-P(4)-F(5)#2	89.84(15)
C(100)-C(101)-H(10C)	109.5	C(10)-Ru(1)-C(11)	35.38(11)	F(6)-P(4)-F(5)#2	89.96(13)
H(10A)-C(101)-H(10C)	109.5	C(12)-Ru(1)-C(11)	34.70(11)	F(6)#2-P(4)-F(5)#2	90.04(13)
H(10B)-C(101)-H(10C)	109.5	P(1)-Ru(1)-C(11)	147.40(8)	F(5)-P(4)-F(5)#2	180.00(10)
C(100)-C(102)-H(10D)	109.5	P(2)-Ru(1)-C(11)	114.52(8)	O(1)#3-Tl(1)-O(1)	67.64(8)
C(100)-C(102)-H(10E)	109.5	Cl(1)-Ru(1)-C(11)	89.47(7)	O(1)#3-Tl(1)-O(2)	83.02(7)
H(10D)-C(102)-H(10E)	109.5	N(1)-P(1)-C(34)	104.66(14)	O(1)-Tl(1)-O(2)	113.19(7)
C(100)-C(102)-H(10F)	109.5	N(1)-P(1)-C(40)	100.19(14)	O(1)#3-Tl(1)-Cl(1)#3	80.07(5)
H(10D)-C(102)-H(10F)	109.5	C(34)-P(1)-C(40)	103.95(14)	O(1)-Tl(1)-Cl(1)#3	139.19(5)
H(10E)-C(102)-H(10F)	109.5	N(1)-P(1)-Ru(1)	106.36(10)	O(2)-Tl(1)-Cl(1)#3	85.68(5)
C(1)-N(1)-P(1)	116.3(2)	C(34)-P(1)-Ru(1)	113.43(10)	C(11)-O(1)-Tl(1)#3	124.27(18)
C(1)-N(2)-C(5)	122.0(3)	C(40)-P(1)-Ru(1)	125.76(10)	C(11)-O(1)-Tl(1)	122.62(18)
C(1)-N(2)-C(2)	122.1(3)	C(61)-P(2)-C(55)	101.73(14)	Tl(1)#3-O(1)-Tl(1)	112.36(8)
C(5)-N(2)-C(2)	115.8(3)	C(61)-P(2)-C(49)	104.08(15)	C(76)-O(2)-Tl(1)	141.8(2)
C(8)-Ru(1)-C(13)	38.40(12)	C(55)-P(2)-C(49)	99.44(14)	Ru(1)-Cl(1)-Tl(1)#3	108.60(2)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x,-y,-z #2 -x+2,-y+2,-z+1 #3 -x,-y+1,-z

ANNEXE 3. Calculs théoriques

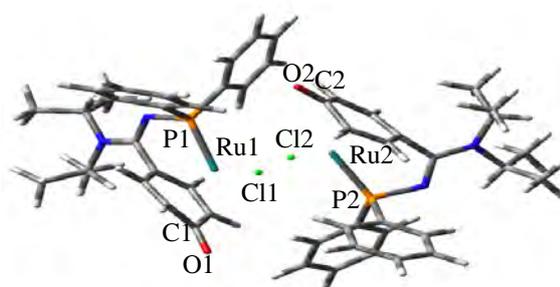
Calculations were performed with the Gaussian 09 suite of programs,^[1] using the density functional method.^[2] The various structures were fully optimized at B3LYP^[3]. The Ru atom was treated with a Stuttgart-Dresden pseudopotential in combination with its adapted basis set.^[4] All other atoms have been described with a 6-31G(d,p) double- ζ basis set.^[5] Geometry optimisations 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. Natural bonding orbital (NBO) analysis was performed on the wave functions calculated at the B3LYP/SDD and 6-31G** level of theory^[6]. Molecular structures were drawn with Gaussview.^[7]

Composé 8 :

Zero-point correction=	0.958106 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy=	1.021605
Thermal correction to Enthalpy=	1.022549
Thermal correction to Gibbs Free Energy=	0.856098
Sum of electronic and zero-point Energies=	-4100.756691
Sum of electronic and thermal Energies=	-4100.693193
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-4100.692248
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-4100.858699

Main geometrical parameters:

P1-Ru1:	2.358 Å
Ru1-Cl1:	2.494 Å
Ru1-Cl2:	2.508 Å
P2-Ru2 :	2.328 Å
Ru2-Cl2 :	2.496 Å
Ru2-Cl1 :	2.495 Å
Cl1Ru1Cl2 :	80.54 °
Cl1Ru2Cl2 :	80.85 °
O1-C1 :	1.238 Å
O2-C2 :	1.239 Å

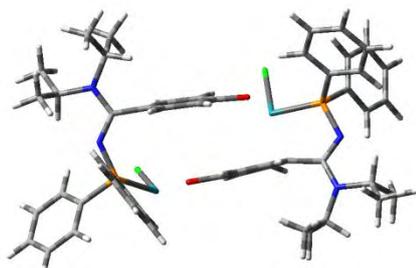


C	4.44328900	0.78757000	-0.93506400	C	7.63856500	0.34196100	-1.86236500
C	5.73085800	2.83187500	-1.71326600	H	8.20037400	1.28236700	-1.83862900
H	6.67908500	2.85909300	-2.25419300	H	8.24200300	-0.38496700	-2.41560500
C	4.76842900	3.74344700	-2.48996300	H	7.52580900	-0.02146000	-0.83730600
H	4.53868200	3.32631100	-3.47396300	C	3.43861500	1.64236200	-0.18042200
H	5.23836200	4.72159100	-2.63732600	C	2.29621700	2.27533200	-0.76372100
H	3.83272000	3.90659900	-1.95290300	H	2.16549600	2.22947900	-1.84022400
C	6.03720600	3.37339800	-0.30866300	C	1.29411200	2.90345500	0.03241800
H	5.13645900	3.52584900	0.28880900	H	0.44101400	3.35586100	-0.45632800
H	6.53528600	4.34392400	-0.40166500	C	1.38934600	2.99794600	1.47975600
H	6.70731300	2.70083700	0.23456200	C	2.41657200	2.06783700	2.02203400
C	6.26619400	0.49843000	-2.53138500	H	2.39567800	1.88126300	3.09154100
H	5.77854700	-0.47519800	-2.50387800	C	3.49686000	1.58051100	1.26499100
C	6.36891300	0.93620400	-3.99758500	H	4.30976900	1.04663900	1.74647900
H	5.37765500	1.02542600	-4.45138100	C	2.69437900	-2.69602000	-0.77767400
H	6.92921500	0.18062100	-4.55720800	C	1.75835000	-3.57468300	-0.21372900
H	6.89509800	1.88767700	-4.12683600	H	1.27888700	-3.35204100	0.73429400

C	1.41628600	-4.75449400	-0.87367100	C	-5.12639400	2.43109500	3.58798500
H	0.68219300	-5.40804300	-0.41354100	H	-5.52115200	1.64314400	1.61805800
C	1.99499700	-5.05803900	-2.10856700	C	-4.14538400	2.83469400	4.49494700
H	1.72854900	-5.97699600	-2.62354800	H	-2.02636100	3.06498500	4.83985300
C	2.91487300	-4.17793500	-2.68128300	H	-6.17771600	2.50538800	3.85224500
H	3.36566300	-4.40940800	-3.64256500	H	-4.43079100	3.22134600	5.46923900
C	3.26702000	-3.00034400	-2.01906900	C	-2.36164800	2.58824500	-0.63312000
H	3.99159000	-2.32079400	-2.45337100	C	-2.21779800	3.87199600	-0.09098000
C	4.04411200	-1.88181400	1.61871100	C	-2.12718600	2.39608900	-2.00429000
C	5.41179500	-2.18858000	1.55490000	C	-1.85959800	4.94580400	-0.91006400
H	5.95609900	-2.00307900	0.63461200	H	-2.37435900	4.04105400	0.96723900
C	6.06330900	-2.72194000	2.66709300	C	-1.77155300	3.46916100	-2.81901400
H	7.12325600	-2.95421400	2.61114400	H	-2.21988200	1.40485000	-2.43509100
C	5.35600000	-2.96121200	3.84731400	C	-1.63892600	4.74907400	-2.27316400
H	5.86484500	-3.37892500	4.71136700	H	-1.75158900	5.93499600	-0.47545000
C	3.99457200	-2.66176700	3.91449300	H	-1.59749200	3.30636000	-3.87892100
H	3.43930200	-2.84622300	4.82951900	H	-1.36375200	5.58661900	-2.90799700
C	3.33855400	-2.11884600	2.80817900	N	-4.40463600	0.78434500	-0.41342800
H	2.28168200	-1.87700800	2.87141700	C	-4.65553400	-0.45700600	-0.72377500
N	4.43189300	-0.51156600	-0.78483000	N	-5.79491000	-0.80741500	-1.39509500
N	5.36487700	1.38671200	-1.74580200	C	-6.11147900	-2.23867500	-1.64111900
P	3.15576200	-1.18763100	0.15744000	H	-5.17928500	-2.76857900	-1.44879200
Cl	0.06481600	-0.21435300	-1.20169400	C	-6.67681600	0.31602500	-1.83235500
Ru	1.70246000	0.60120300	0.48772500	H	-6.39090600	1.13552100	-1.17241400
O	-1.08495500	-4.40282100	1.32672300	C	-6.34644200	0.77355800	-3.26192800
C	-1.78684800	-3.50943000	0.83195200	H	-5.27602300	0.97331900	-3.35911500
C	-1.79041200	-3.11655100	-0.56686100	H	-6.63742200	0.03981400	-4.01780500
C	-2.57073000	-2.55575800	1.66030100	H	-6.87907700	1.70563400	-3.47858600
C	-2.74756400	-2.20749500	-1.11083900	C	-8.17540500	0.07612500	-1.62383900
H	-1.05988100	-3.56901400	-1.22643000	H	-8.70275300	1.00675300	-1.85618200
C	-3.62159600	-1.76896800	1.15313800	H	-8.59071100	-0.69856200	-2.27361200
H	-2.40421500	-2.58544500	2.73304100	H	-8.40122600	-0.18086300	-0.58581000
C	-3.70242000	-1.55002700	-0.27313100	C	-7.13675000	-2.81914200	-0.64989500
H	-2.73798100	-1.98771100	-2.17472300	H	-6.87008300	-2.56119800	0.37916600
H	-4.27903900	-1.22139400	1.82058300	H	-8.15415900	-2.47238800	-0.83888900
O	0.60819300	3.62084700	2.21223000	H	-7.13755600	-3.91103900	-0.73221800
Ru	-1.76106000	-0.93038100	0.33929100	C	-6.47648000	-2.54551400	-3.09996000
Cl	0.02720800	-0.42872600	2.02437000	H	-5.70108300	-2.19192700	-3.78478100
P	-2.90208700	1.13398300	0.36215700	H	-6.56469700	-3.62978200	-3.22049800
C	-3.40714900	1.83800700	1.98146800	H	-7.42983000	-2.10528400	-3.40107100
C	-2.42229500	2.24046600	2.89916500				
C	-4.76146600	1.93909300	2.33381800				
C	-2.79659300	2.74408700	4.14525600				
H	-1.36891300	2.18276200	2.64705200				

Composé 8' :

Zero-point correction= 0.958279 (Hartree/Particle)
 Thermal correction to Energy= 1.021395
 Thermal correction to Enthalpy= 1.022340
 Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.855176
 Sum of electronic and zero-point Energies= -4100.735883
 Sum of electronic and thermal Energies= -4100.672767
 Sum of electronic and thermal Enthalpies= -4100.671823
 Sum of electronic and thermal Free Energies= -4100.838987

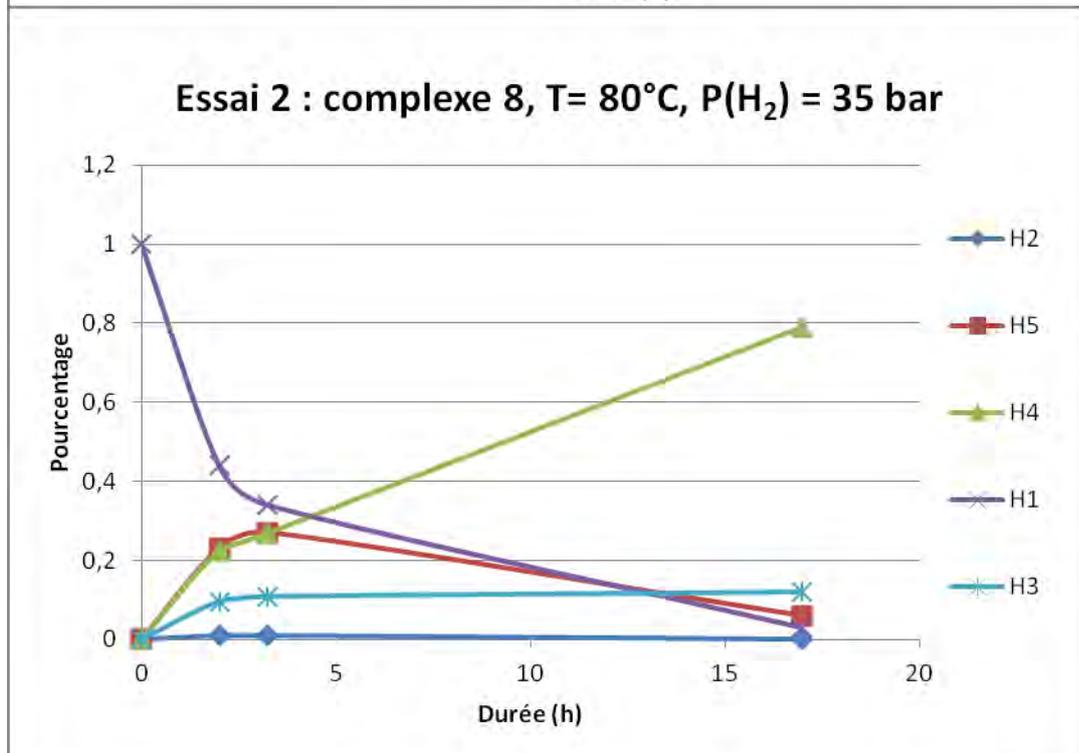
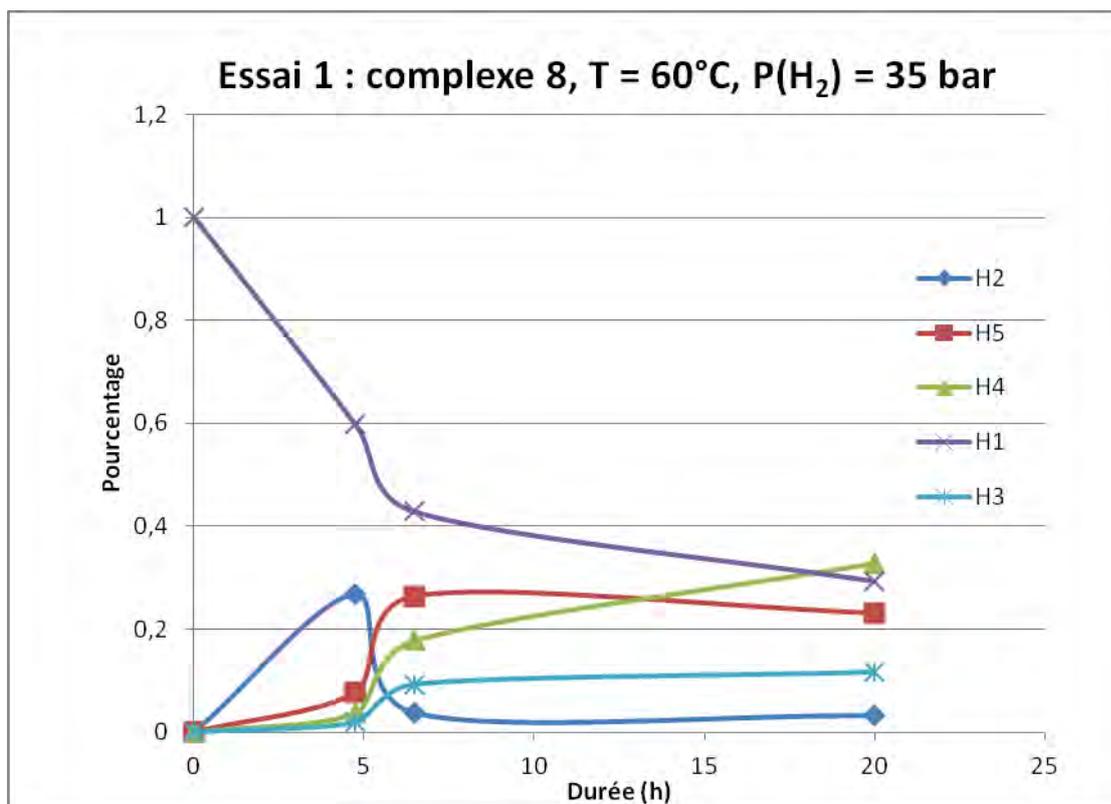


C	4.41897500	-1.65126200	0.22914800	C	-0.73337800	1.76585000	-0.67468500
C	4.53858400	-4.21425100	0.21988200	C	-1.02899600	0.64160600	1.46998500
H	5.45118700	-4.81164100	0.27059400	C	-2.16232400	1.94454000	-0.73686900
C	3.58404800	-4.80663100	1.26773200	H	-0.13000500	2.05844700	-1.52450100
H	3.96395800	-4.65877800	2.28182100	C	-2.39711100	-0.95573600	1.49824800
H	3.49223500	-5.88454600	1.09552700	H	-0.58973300	0.06650000	2.27624700
H	2.58639800	-4.37082400	1.20327100	C	-3.01035800	1.59192300	0.35449900
C	4.00843100	-4.40688900	-1.20777700	H	-2.59373100	2.34715900	-1.64593300
H	2.99039800	-4.03731800	-1.33243800	H	-3.01315400	0.61733100	2.32501200
H	3.99725400	-5.47830700	-1.43354600	O	-1.20585400	-2.14298500	-0.40267800
H	4.65617500	-3.91729000	-1.94117600s	Ru	-2.08793700	-0.17982100	-0.39599600
C	6.45524600	-2.77523600	0.98500700	P	-4.23392600	-0.95502000	-0.05268300
H	6.61086700	-1.73345400	1.25978100	C	-5.15155800	-1.90683400	-1.31547600
C	6.70329500	-3.63225400	2.23282900	C	-4.48845500	-2.95179900	-1.97444900
H	6.00796200	-3.36903000	3.03506800	C	-6.50120200	-1.65221600	-1.58773600
H	7.71994800	-3.44676800	2.59375600	C	-5.18198000	-3.74277400	-2.88908000
H	6.61978900	-4.70709000	2.04303400	H	-3.43211900	-3.12076100	-1.79049600
C	7.43299100	-3.09609200	-0.15377600	C	-7.18568800	-2.44272400	-2.51169000
H	7.34721200	-4.13204800	-0.49955100	H	-7.00532700	-0.83632600	-1.08104300
H	8.46283200	-2.94977400	0.18775900	C	-6.52846100	-3.48962600	-3.15965500
H	7.26136700	-2.43311000	-1.00603600	H	-4.66460000	-4.54697600	-3.40388600
C	2.91908200	-1.62826600	-0.01159300	H	-8.23156300	-2.24006300	-2.72496000
C	2.08593000	-1.95875600	1.10402500	H	-7.06263000	-4.10320900	-3.87971600
H	2.54409800	-2.03266900	2.08628800	C	-4.50218500	-1.93863800	1.48181500
C	0.74064200	-2.15622300	0.95984800	C	-5.64487400	-1.76770000	2.27668500
H	0.11261100	-2.37626800	1.81743400	C	-3.54031800	-2.89443100	1.84489200
C	0.09860300	-2.04762200	-0.32398600	C	-5.82188300	-2.54186000	3.42388200
C	0.92171200	-1.85338000	-1.45683200	H	-6.38741400	-1.02833800	1.99442600
H	0.45510100	-1.84964500	-2.43599900	C	-3.72932200	-3.67116600	2.98958300
C	2.31987400	-1.63638400	-1.31906400	H	-2.64833000	-3.01170900	1.23405000
H	2.95707600	-1.71973900	-2.20225700	C	-4.86622600	-3.49562800	3.78070700
C	4.31592600	1.76300800	1.65273300	H	-6.70768000	-2.40266800	4.03749900
C	5.28105100	1.45715700	2.62381100	H	-2.98410300	-4.41211400	3.26566000
H	6.02677400	0.69648000	2.41706000	H	-5.00757200	-4.09918800	4.67286800
C	5.28025000	2.12834100	3.84594600	N	-5.18144700	0.45666500	0.19813700
H	6.02895600	1.88660100	4.59498600	C	-4.53229100	1.58787400	0.29345800
C	4.32264800	3.11184700	4.10431200	N	-5.19368800	2.77979800	0.37671600
H	4.32493400	3.63492900	5.05636800	C	-4.45086600	4.02376900	0.71309700
C	3.36169600	3.41927600	3.14035000	H	-3.44519800	3.68424100	0.96280200
H	2.61247200	4.17968000	3.34087800	C	-6.67810500	2.71682000	0.25116200
C	3.35183500	2.74520000	1.91812800	H	-6.84183400	1.83153500	-0.36585400
H	2.59004900	2.96283900	1.17763600	C	-7.36782000	2.44643900	1.59795800
C	5.58540600	1.87111500	-0.95298800	H	-6.90141300	1.59586900	2.10052700
C	5.46061200	3.26262800	-1.08605000	H	-7.33548800	3.31143800	2.26520300
H	4.64834900	3.78666700	-0.59457300	H	-8.42068600	2.19892500	1.42541800
C	6.37299900	3.97783500	-1.85795700	C	-7.30074700	3.90251600	-0.49180400
H	6.26724100	5.05423300	-1.95457800	H	-8.36075400	3.68178300	-0.65223200
C	7.41348800	3.31382300	-2.51215300	H	-7.24959900	4.84136600	0.06596500
H	8.12103700	3.87408100	-3.11657400	H	-6.84110500	4.04992200	-1.47194300
C	7.54184500	1.93075700	-2.38639600	C	-4.29164100	4.99498100	-0.46973300
H	8.35238100	1.40986800	-2.88822000	H	-3.97172800	4.46552700	-1.37092400
C	6.63283300	1.21037100	-1.60964700	H	-5.20970700	5.53866900	-0.69899700
H	6.73962400	0.13782900	-1.49197900	H	-3.52280600	5.73458000	-0.22307700
N	5.13800200	-0.55355700	0.24766000	C	-4.97976000	4.72976100	1.97055400
N	5.03397400	-2.83728100	0.53087800	H	-5.03352100	4.04243500	2.81915500
P	4.34435300	0.92427300	0.01962300	H	-4.29364800	5.54072200	2.23501300
Cl	2.20945400	2.54947900	-2.19739100	H	-5.96677100	5.17462700	1.82247900
Ru	2.39181000	0.54244000	-0.97089000	Cl	-2.32458200	-0.48730600	-2.78305900
O	1.14986900	0.90237300	0.61374100				
C	-0.12174900	1.15499400	0.44431400				

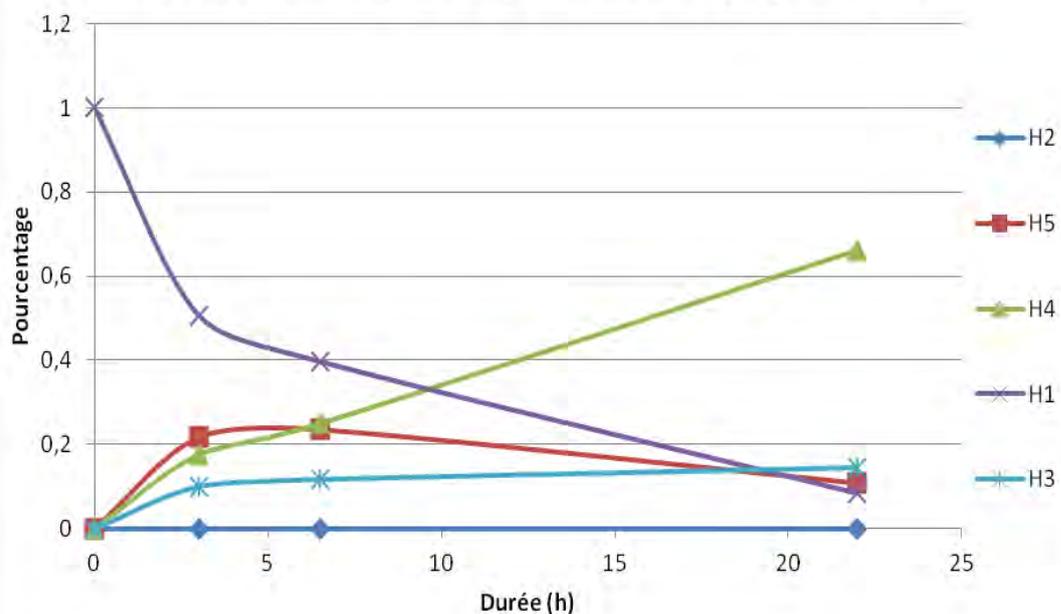
(1) *Gaussian 09. Revision C.01* Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, 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) Parr, R. G.; Yang, W. *Functional Theory of Atoms and Molecules*, Breslow, Goodenough, R.; J. B. ed., Oxford University Press: New York, **1989**.
- (3) (a) Becke, A. D. *Phys. Rev.* **1988**, A38, 3098-3100. (b) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648-5652. (c) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev.* **1988**, B37, 785-789.
- (4) (a) Dolg, M. in *Modern Methods and Algorithm of Quantum Chemistry*; Grotendorst J., Ed.; John von Neuman Institute for Computing: Jülich, **2000**, vol 1, pp 479-508. (b) Dolg, M.; Wedig, U.; Stoll, H.; Preuss, H. *J. Chem. Phys.* **1987**, 86, 866-872. (c) Andrae, D.; Häussermann, U.; Dolg, M.; Stoll, H.; Preuss, H. *Theor. Chim. Acta.* **1990**, 77, 123-141.
- (5) Hariharan, P. C.; Pople, J. A. *Theor. Chim. Acta* **1973**, 28, 213-222.
- (6) (a) Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. *Chem. Rev.* **1988**, 88, 899-926. (b) Foster, J. P.; Weinhold, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 7211-7218.
- (7) Gaussview 5.0, Gaussian Inc., 340 Quinipiac St Bldg 40, Wallingford, CT 06492 USA.

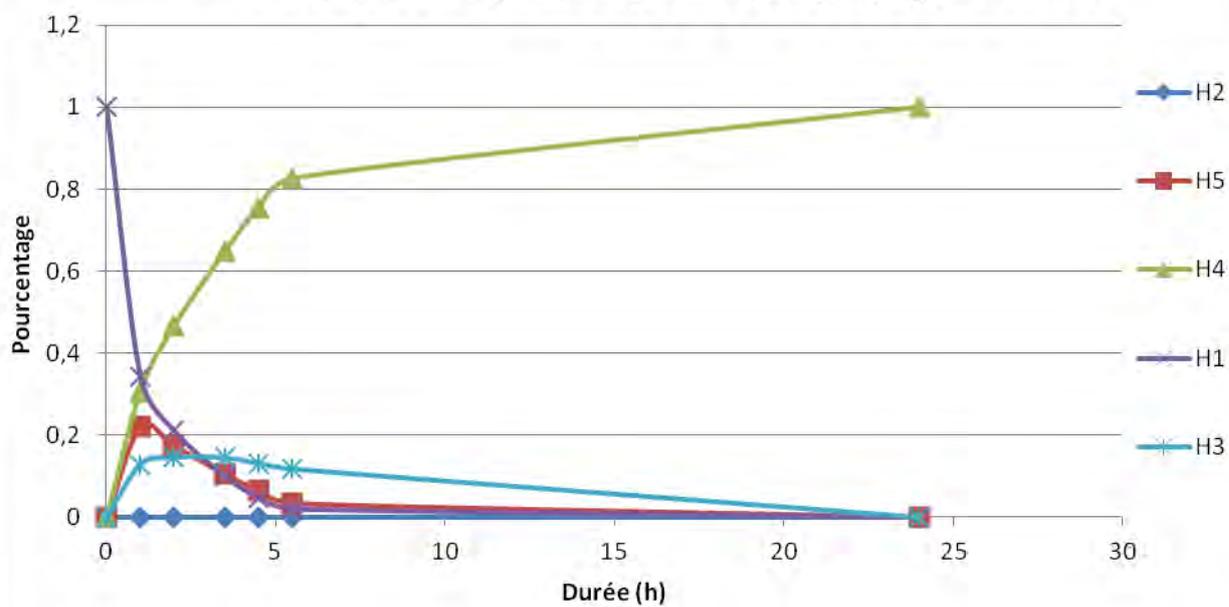
ANNEXE 4. Hydrogénation catalytiques de l'aldéhyde cinnamique



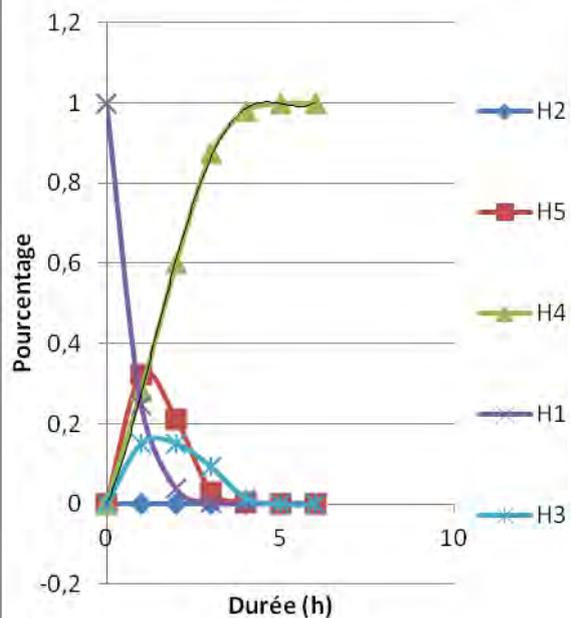
Essai 3 : complexe 8, T = 60°C, P(H₂) = 50 bar



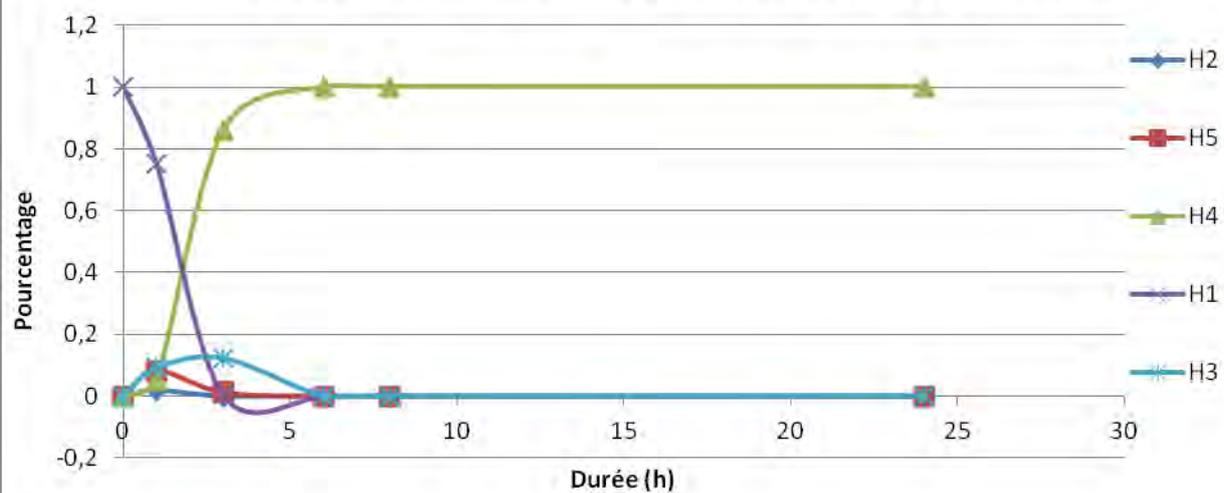
Essai 4 : complexe 8, T = 80°C, P(H₂) = 50 bar



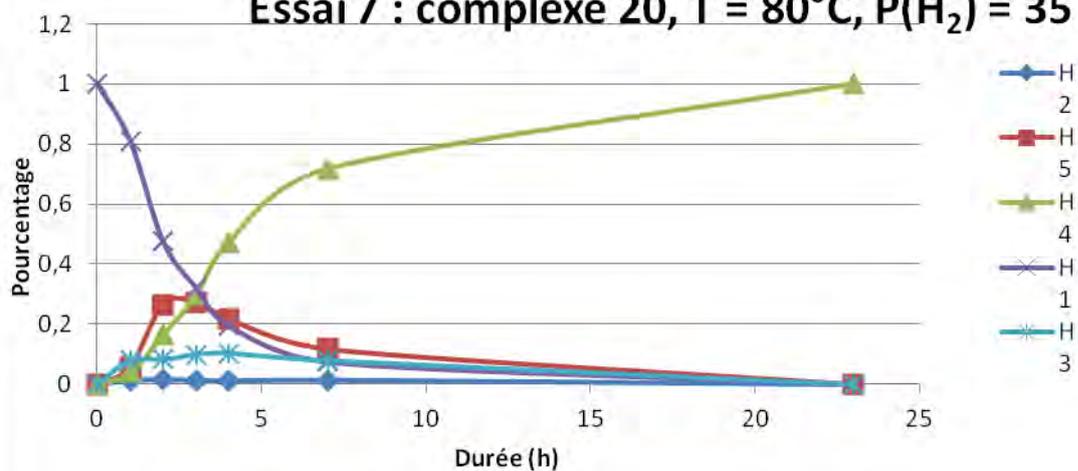
Essai 5 : complexe 5, T = 80°C, P(H₂) = 50 bar



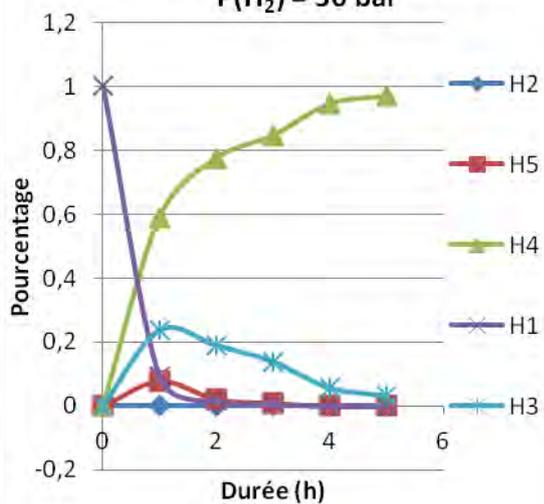
Essai 6 : complexe 22, T = 80°C, P(H₂) = 50 bar



Essai 7 : complexe 20, T = 80°C, P(H₂) = 35 bar

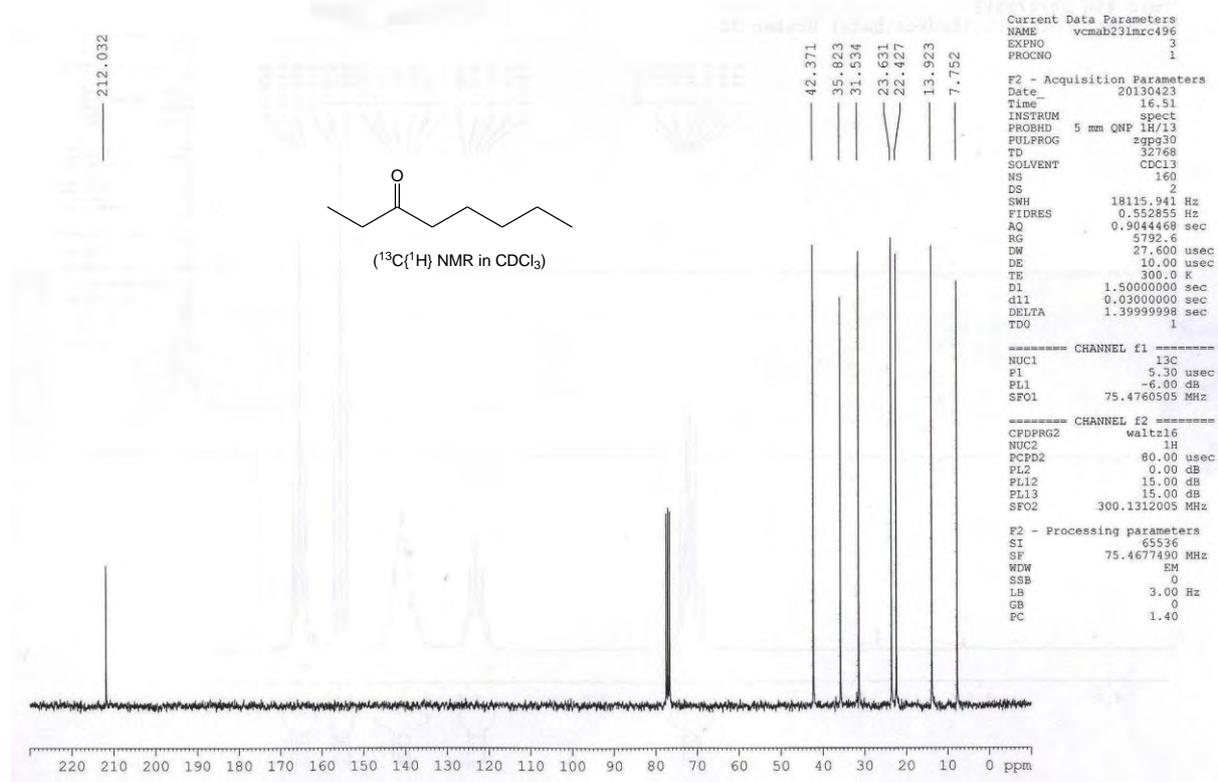
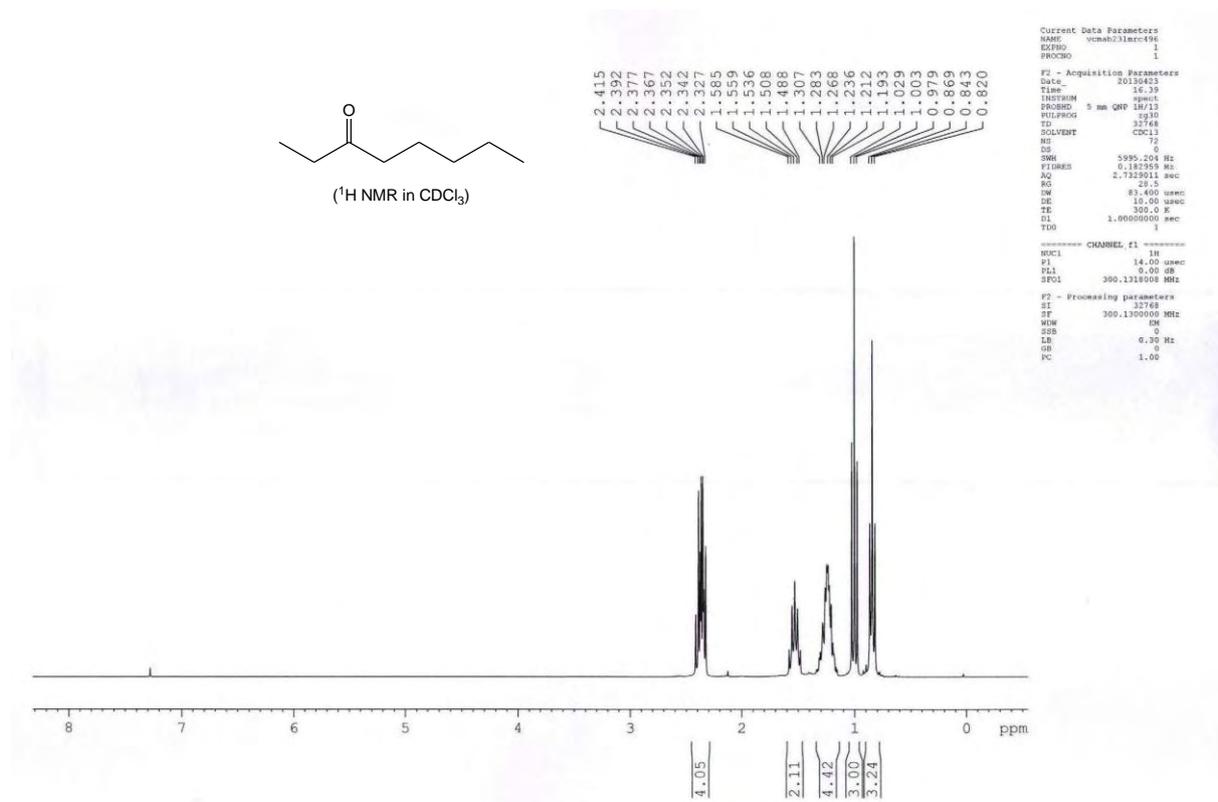


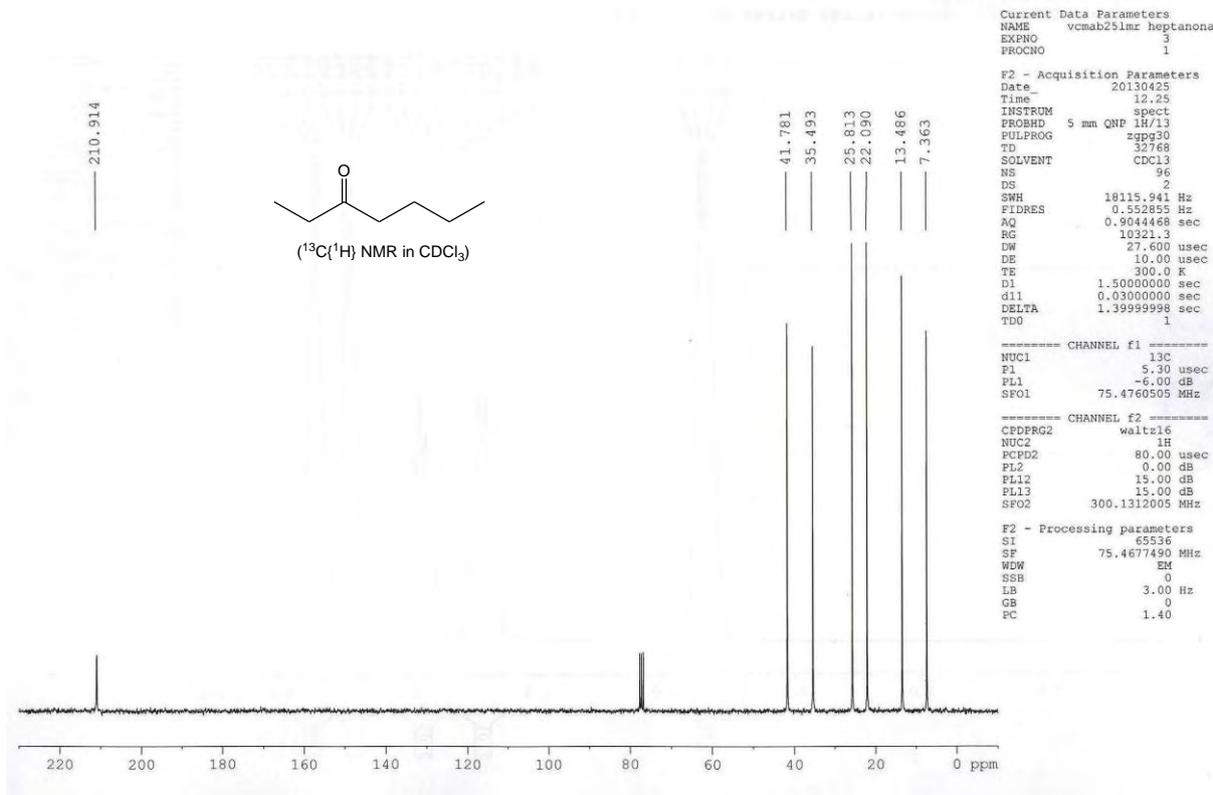
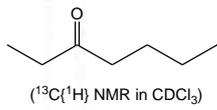
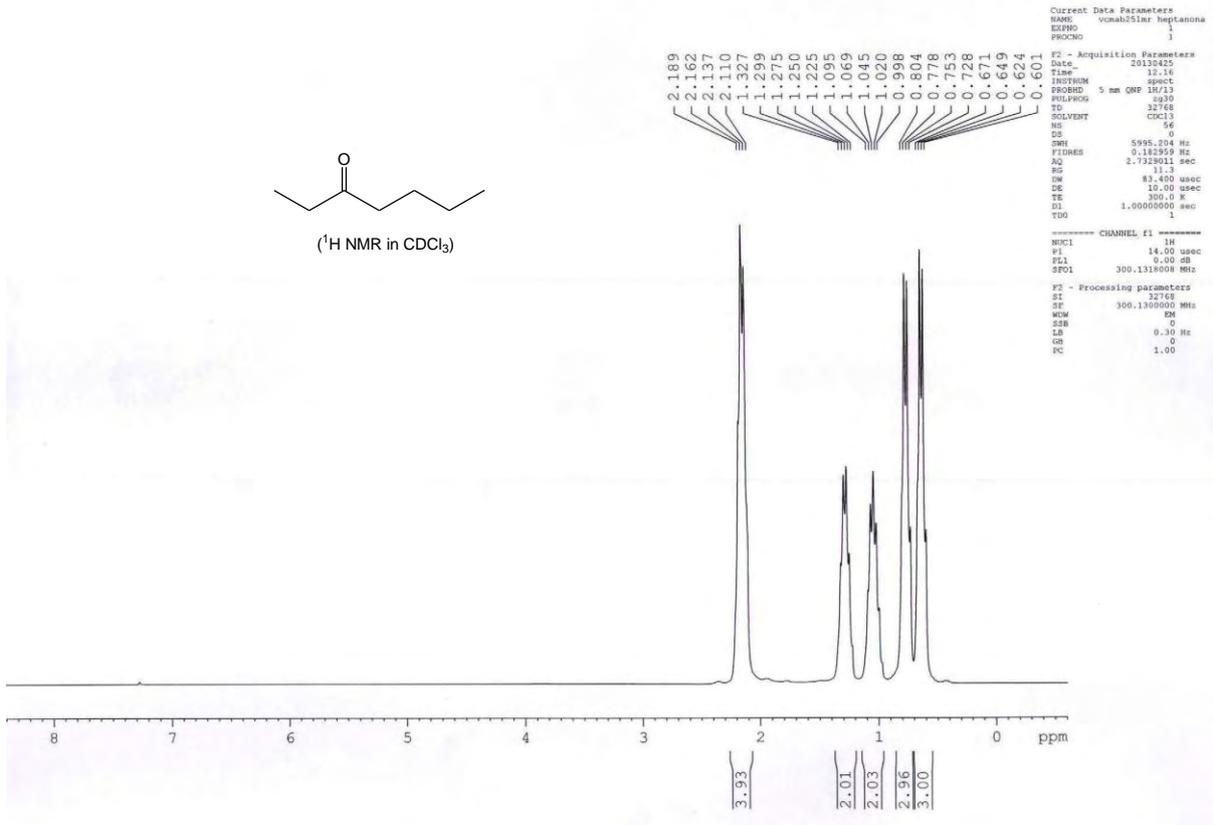
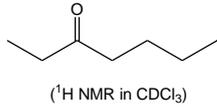
Essai 8 : complexe 24, T = 80°C, P(H₂) = 50 bar

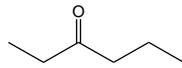


ANNEXE 5. Isomérisation catalytique des alcools allyliques

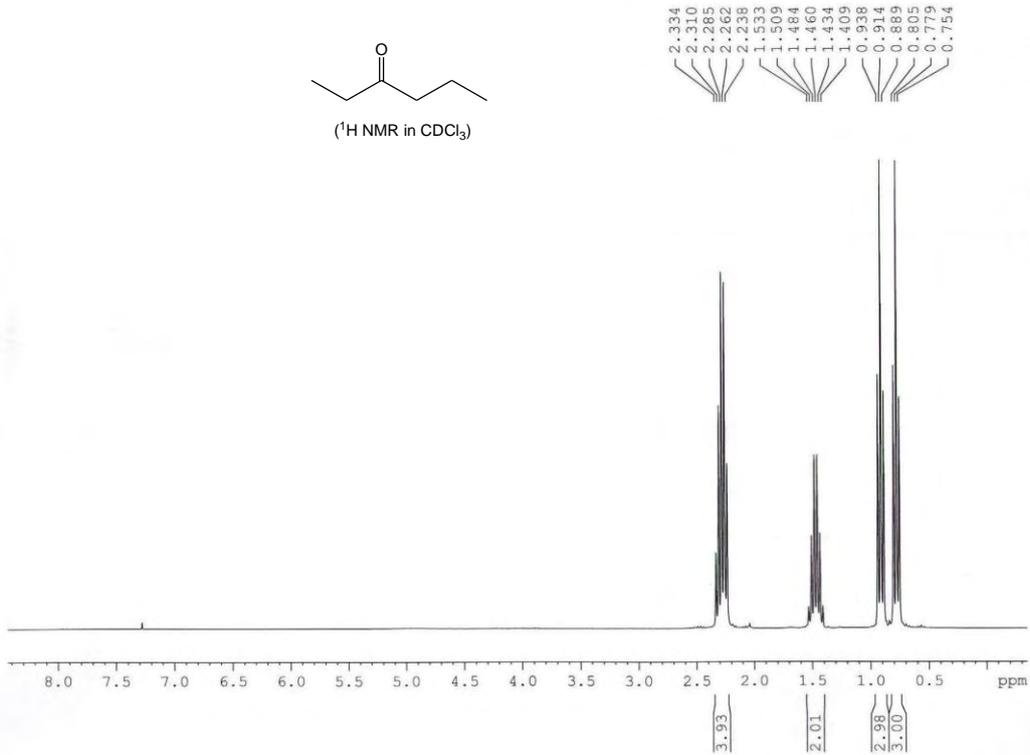
Copies des spectres RMN ^1H et $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ des cétones isolées dans ce travail







(¹H NMR in CDCl₃)



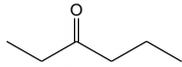
```
Current Data Parameters
NAME vcmab25lmhexanona
EXPNO 1
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20130415
Time 12.34
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm QNP 1H/13
PULPROG zg30
TD 32768
SOLVENT CDCl3
NS 96
DS 2
SWH 5995.194 Hz
FIDRES 0.182959 Hz
AQ 2.7329011 sec
RG 4096
DE 10.00 usec
TE 300.0 K
D1 1.50000000 sec
d11 0.03000000 sec
DELTA 1.39999998 sec
TDO 1

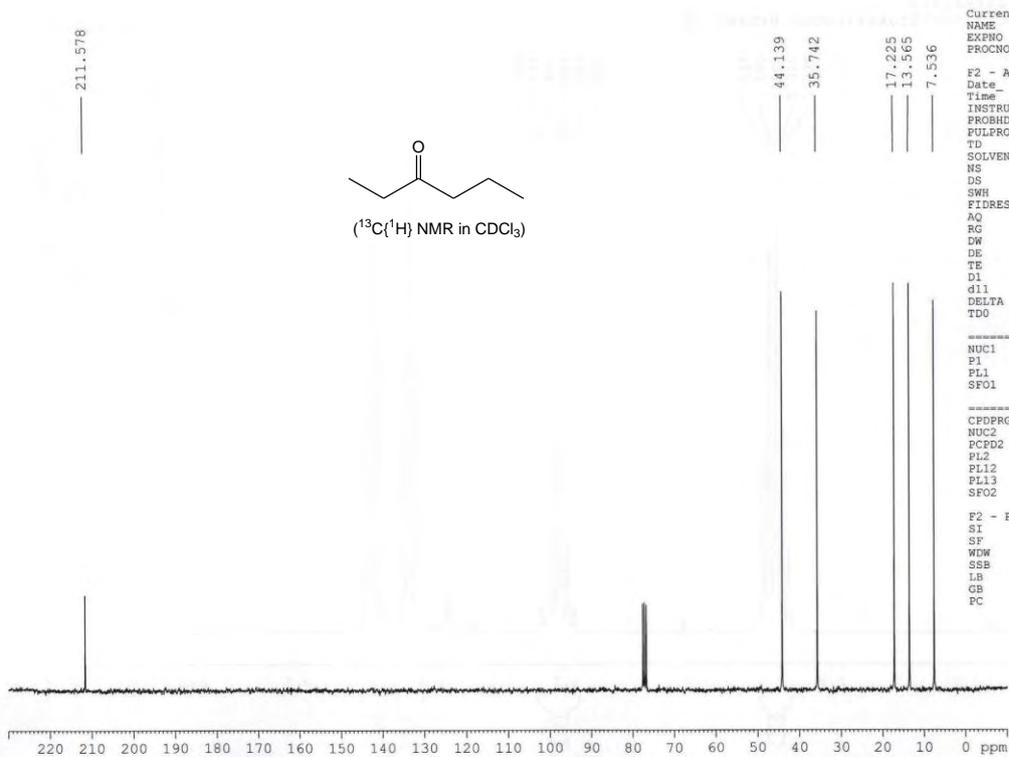
----- CHANNEL f1 -----
NUC1 13C
P1 14.00 usec
PL1 0.00 dB
SFO1 300.1310000 MHz

F2 - Processing parameters
SI 32768
SF 300.13100000 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.30 Hz
GB 0
PC 1.00
```

211.578



(¹³C{¹H} NMR in CDCl₃)



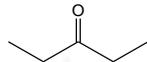
```
Current Data Parameters
NAME vcmab25lmhexanona
EXPNO 3
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20130425
Time 12.43
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm QNP 1H/13
PULPROG zgpg30
TD 32768
SOLVENT CDCl3
NS 96
DS 2
SWH 18115.941 Hz
FIDRES 0.552855 Hz
AQ 0.9044468 sec
RG 4096
DE 10.00 usec
TE 300.0 K
D1 1.50000000 sec
d11 0.03000000 sec
DELTA 1.39999998 sec
TDO 1

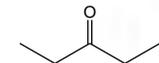
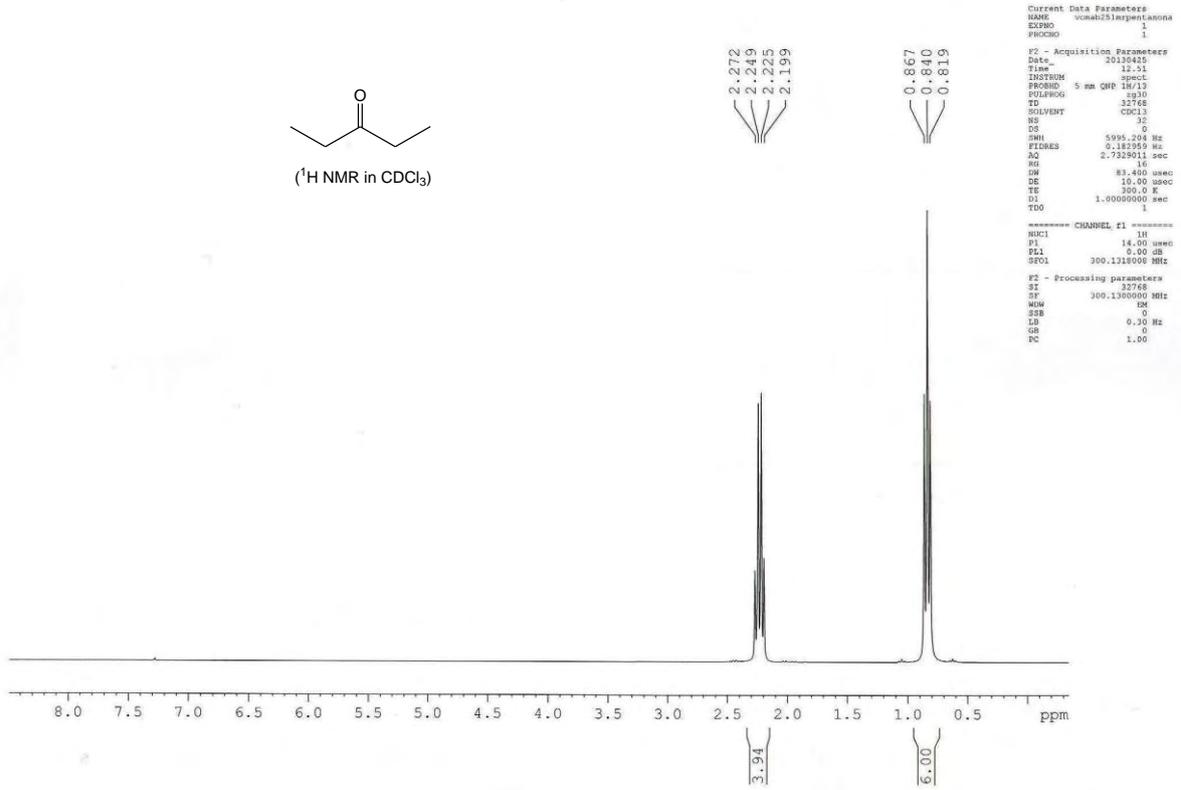
----- CHANNEL f1 -----
NUC1 13C
P1 5.30 usec
PL1 -6.00 dB
SFO1 75.4760505 MHz

----- CHANNEL f2 -----
CPDPRG2 waltz16
NUC2 1H
PCPD2 80.00 usec
PL2 0.00 dB
PL12 15.00 dB
PL13 15.00 dB
SFO2 300.1312005 MHz

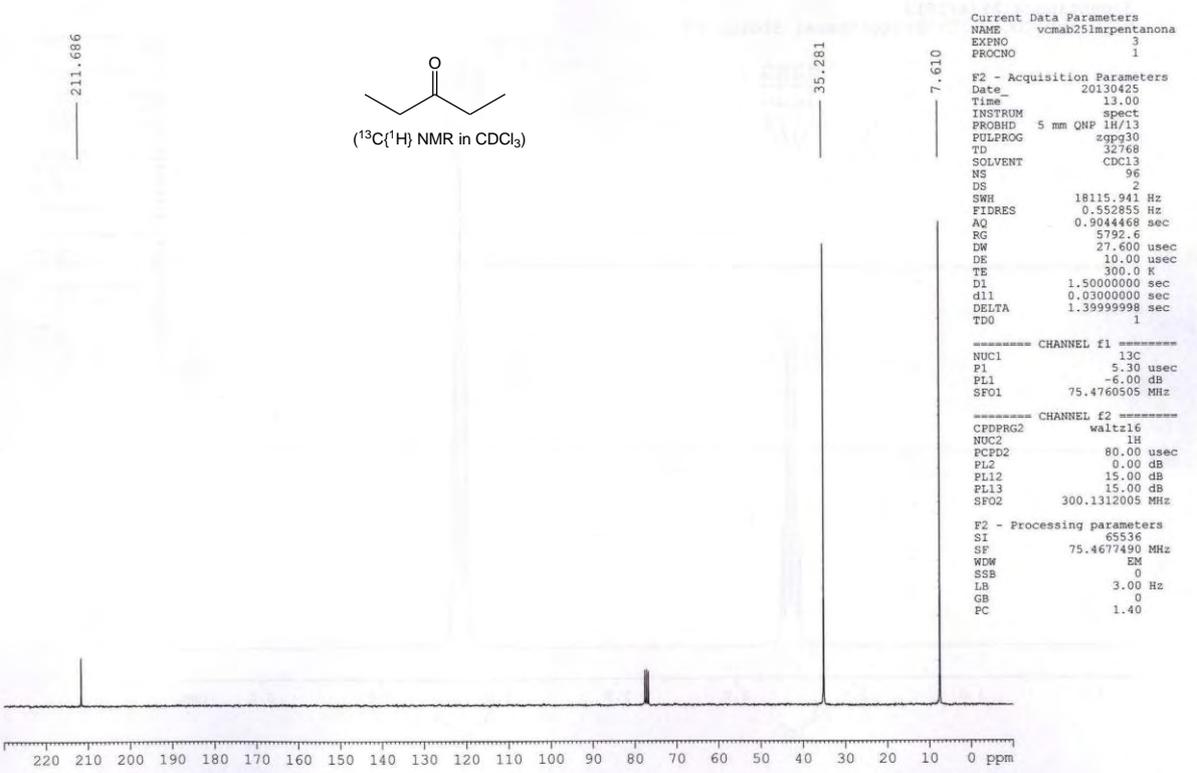
F2 - Processing parameters
SI 65536
SF 75.4677490 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 3.00 Hz
GB 0
PC 1.40
```

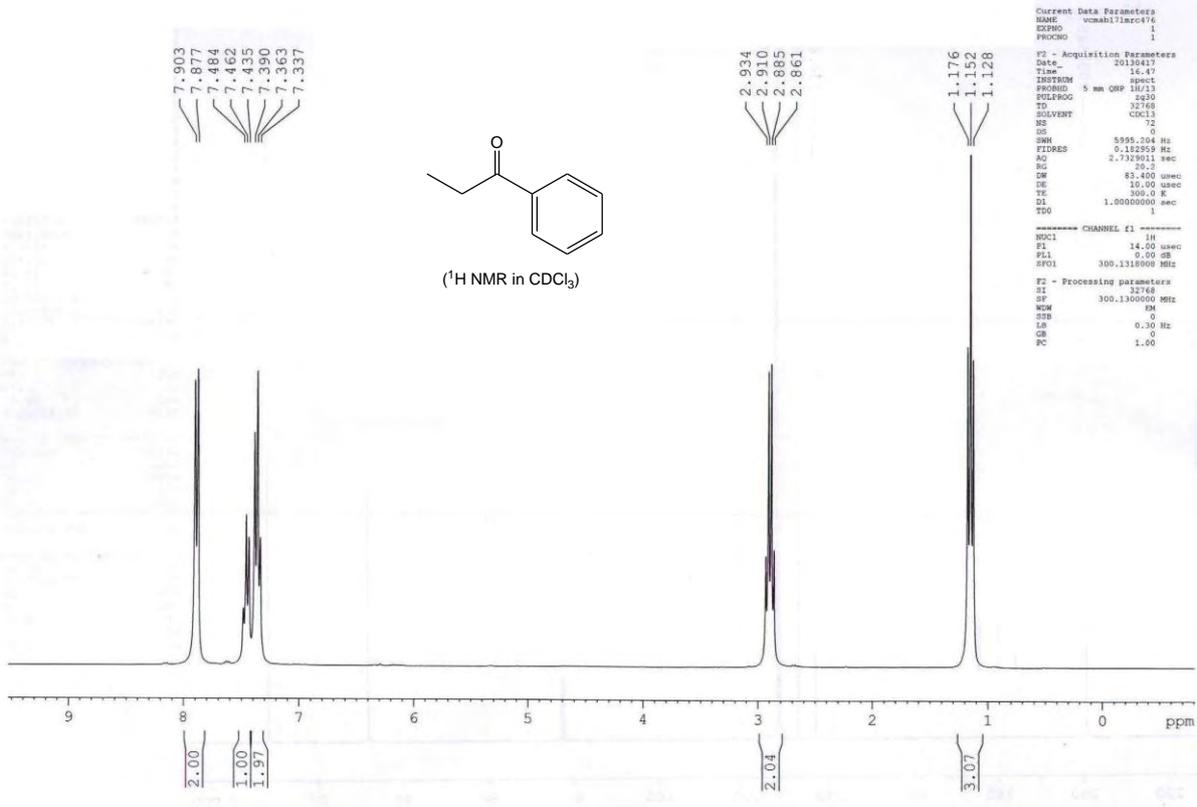


(¹H NMR in CDCl₃)



(¹³C(¹H) NMR in CDCl₃)



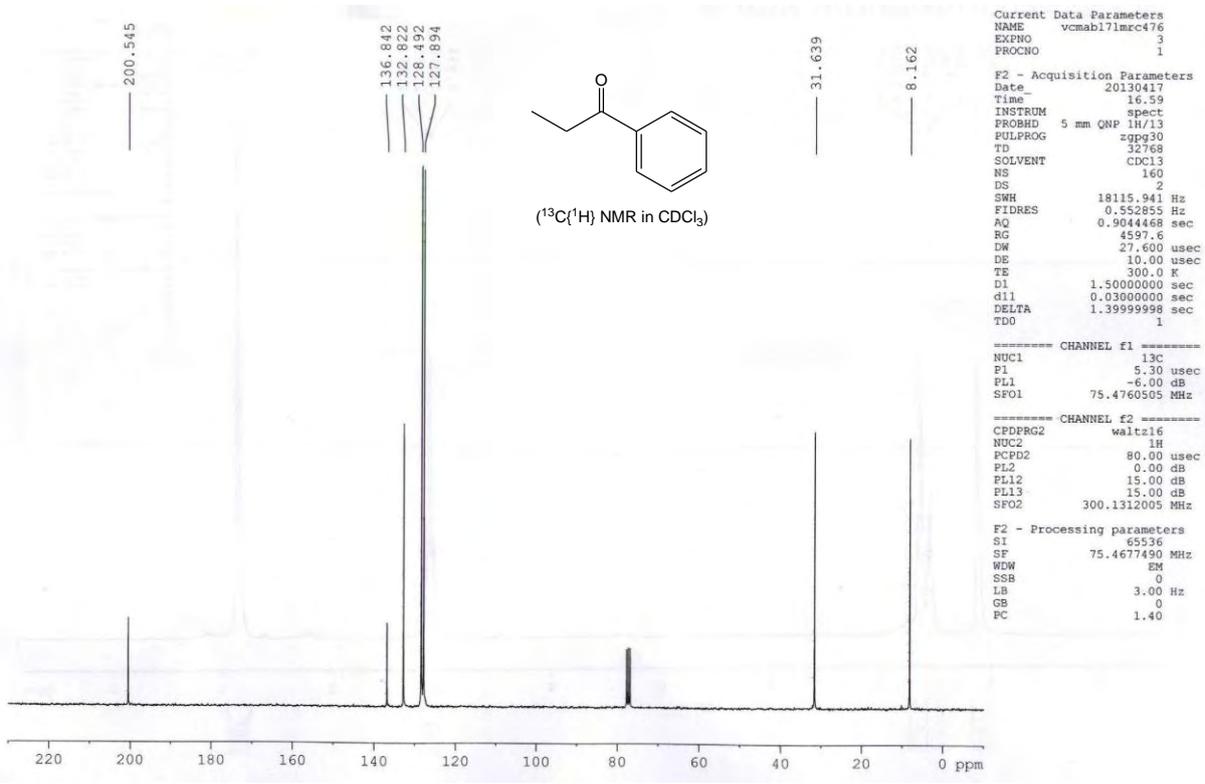


Current Data Parameters
 NAME vcmabl7mrc476
 EXPNO 1
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20130417
 Time 16.47
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm QNP 1H/13
 PULPROG zgpg30
 TD 32768
 SOLVENT CDCl3
 NS 160
 DS 2
 SWH 18115.941 Hz
 FIDRES 0.552855 Hz
 AQ 0.9044468 sec
 RG 4597.6
 DM 27.600 usec
 DE 10.00 usec
 TE 300.0 K
 D1 1.5000000 sec
 d11 0.0300000 sec
 DELTA 1.3999998 sec
 TDO 1

==== CHANNEL f1 =====
 NUC1 13C
 P1 5.30 usec
 PL1 -6.00 dB
 SFO1 75.4760505 MHz

F2 - Processing parameters
 SI 65536
 SF 75.4677490 MHz
 WDW EM
 SSB 0
 LB 3.00 Hz
 GB 0
 PC 1.40



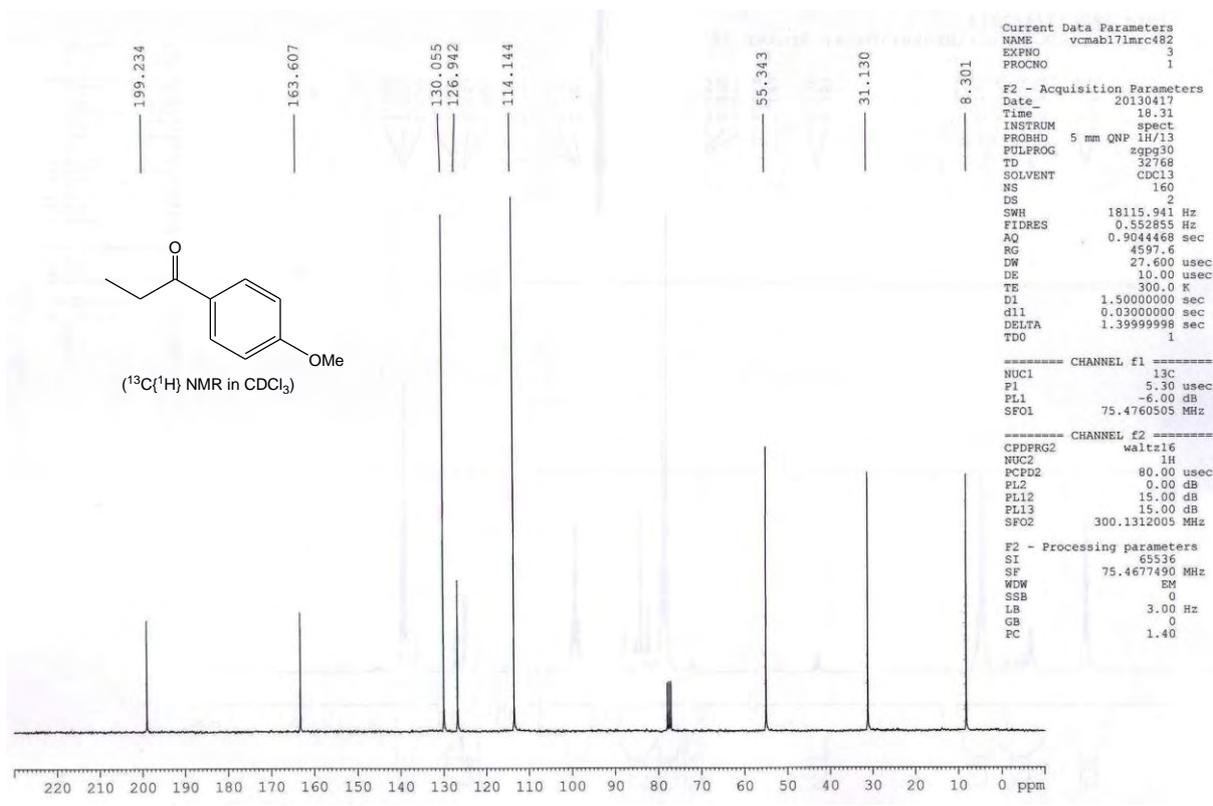
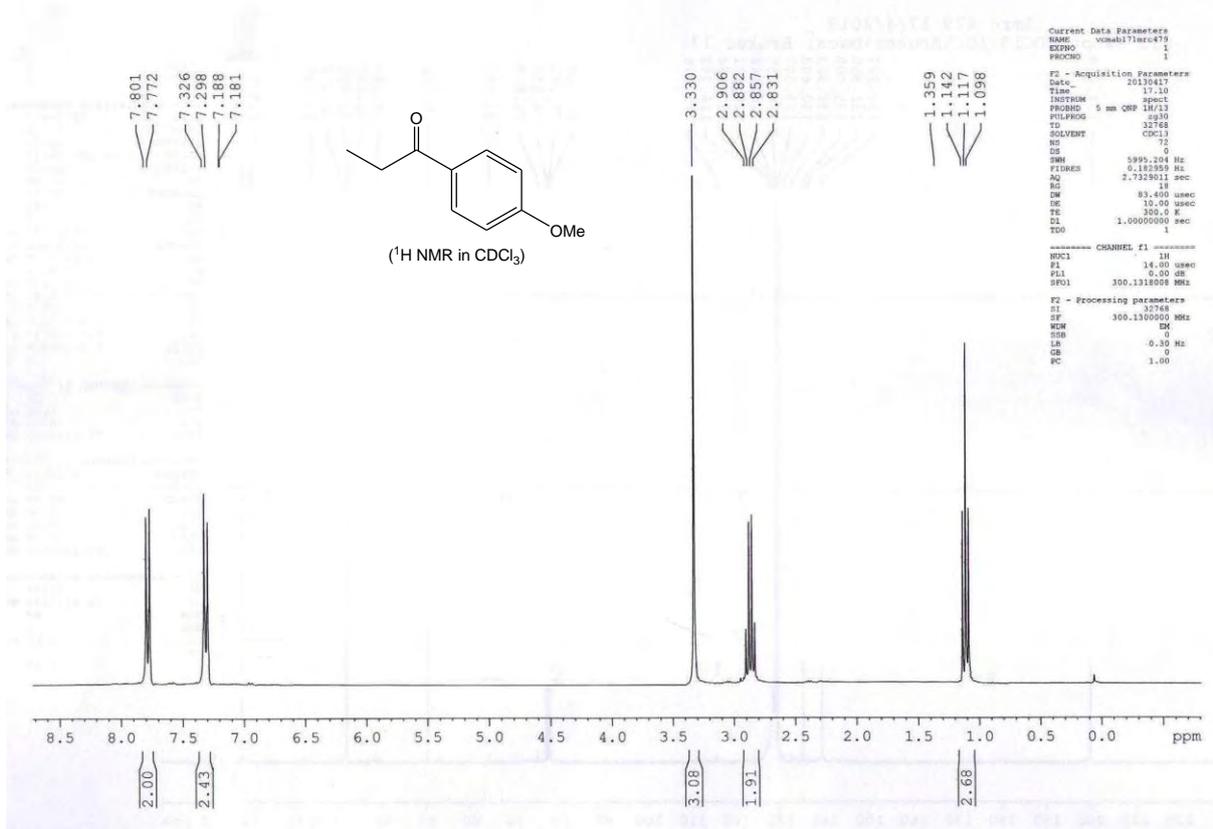
Current Data Parameters
 NAME vcmabl7mrc476
 EXPNO 3
 PROCNO 1

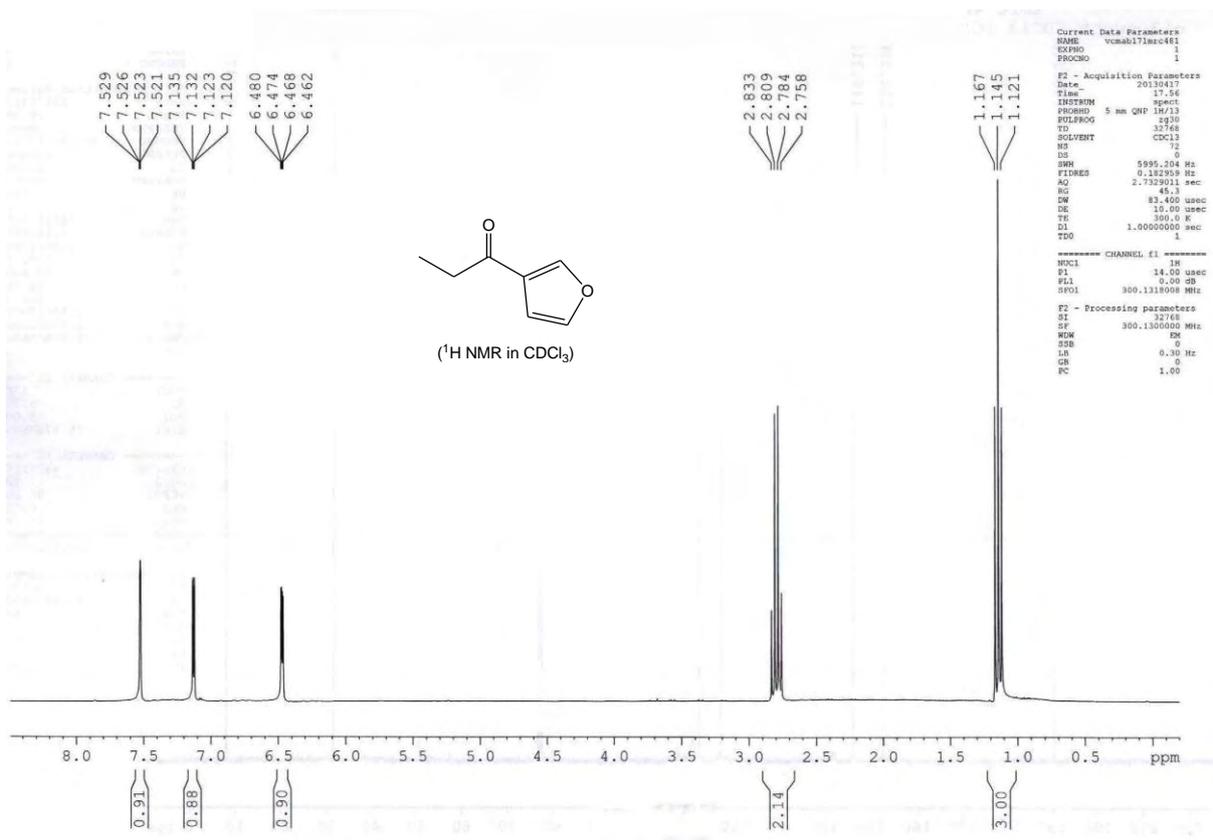
F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20130417
 Time 16.59
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm QNP 1H/13
 PULPROG zgpg30
 TD 32768
 SOLVENT CDCl3
 NS 160
 DS 2
 SWH 18115.941 Hz
 FIDRES 0.552855 Hz
 AQ 0.9044468 sec
 RG 4597.6
 DM 27.600 usec
 DE 10.00 usec
 TE 300.0 K
 D1 1.5000000 sec
 d11 0.0300000 sec
 DELTA 1.3999998 sec
 TDO 1

==== CHANNEL f1 =====
 NUC1 13C
 P1 5.30 usec
 PL1 -6.00 dB
 SFO1 75.4760505 MHz

==== CHANNEL f2 =====
 CPDPRG2 waltz16
 NUC2 1H
 FCPD2 80.00 usec
 PL2 0.00 dB
 PL12 15.00 dB
 PL13 15.00 dB
 SFO2 300.1312005 MHz

F2 - Processing parameters
 SI 65536
 SF 75.4677490 MHz
 WDW EM
 SSB 0
 LB 3.00 Hz
 GB 0
 PC 1.40





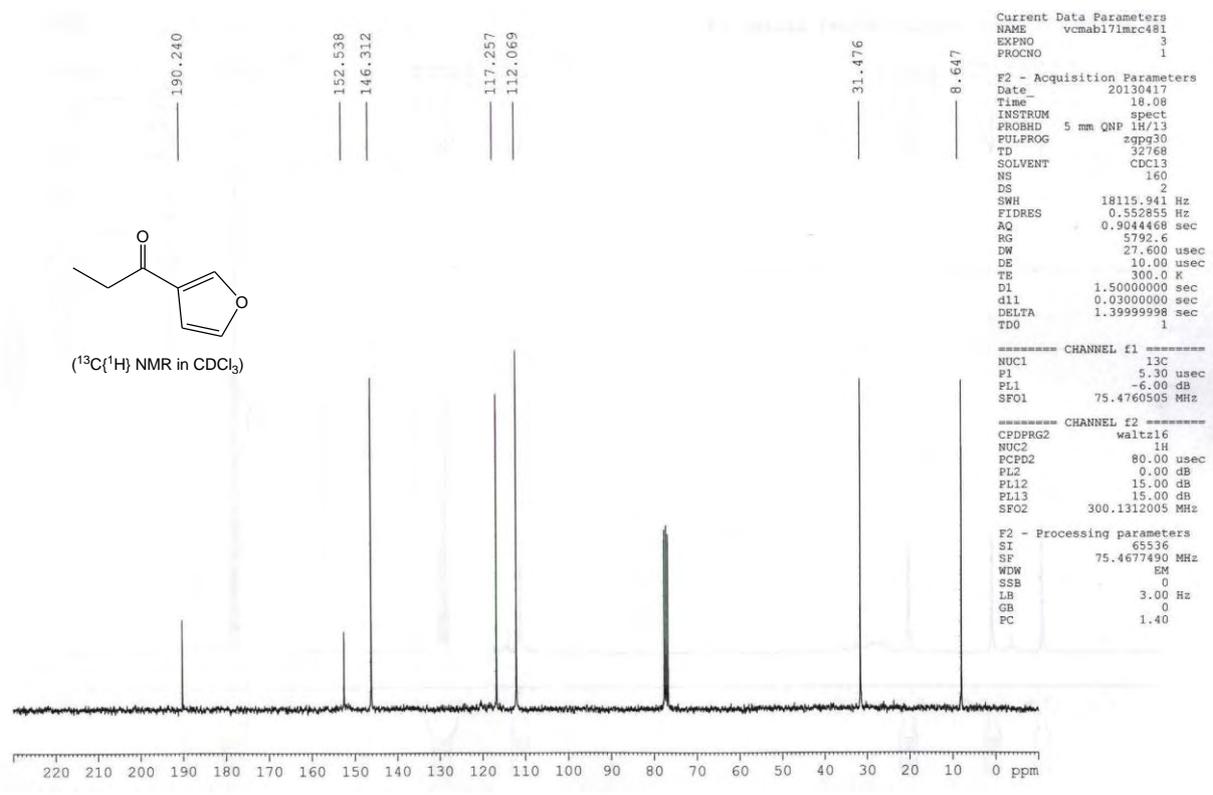
```

Current Data Parameters
NAME vcmab17lmc481
EXPNO 1
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20130417
Time 17.56
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm QNP 1H/13
PULPROG zgpg30
TD 32768
SOLVENT CDCl3
NS 2
DS 2
SWH 5995.204 Hz
FIDRES 0.112959 Hz
AQ 2.7329011 sec
RG 45.3
DW 83.450 usec
DE 10.00 usec
TE 300.0 K
D1 1.00000000 sec
TDO 1

===== CHANNEL f1 =====
NUC1 13C
P1 14.00 usec
PL1 0.00 dB
SFO1 300.1318008 MHz

F2 - Processing parameters
SI 32768
SF 300.1320000 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.30 Hz
GB 0
PC 1.00
  
```



```

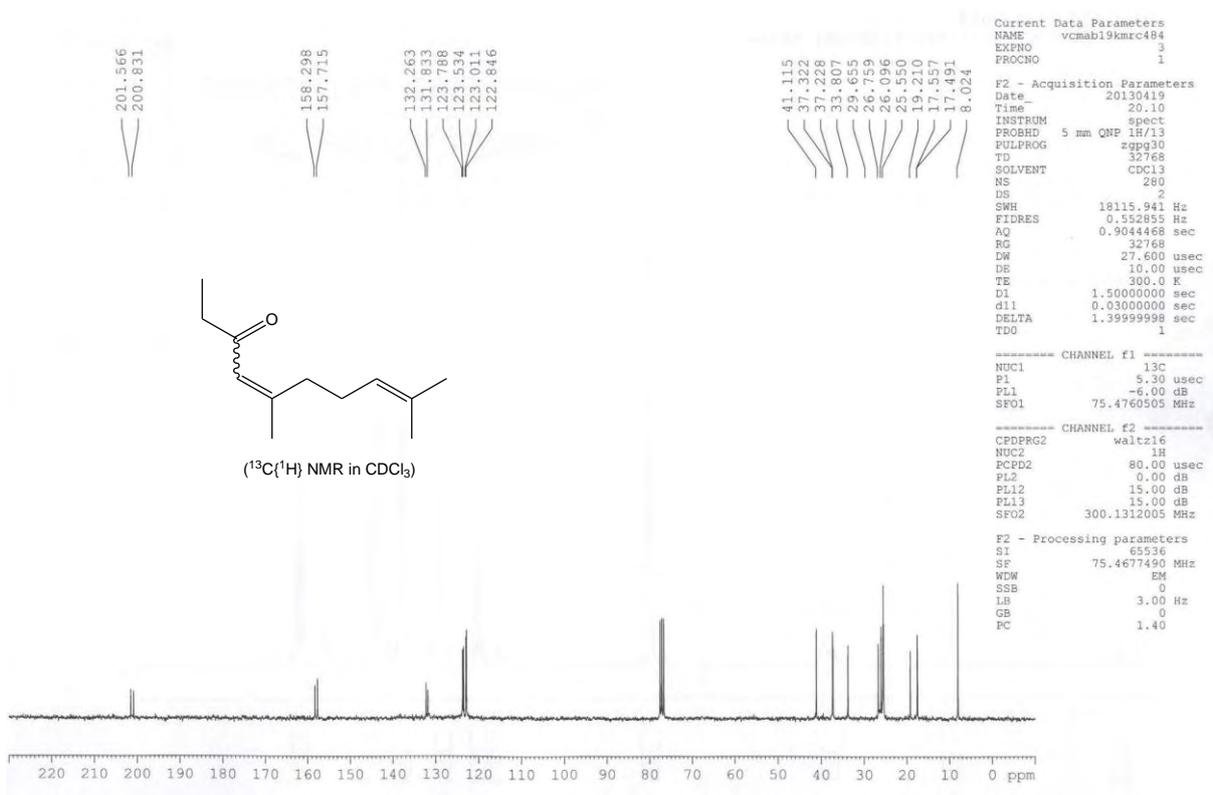
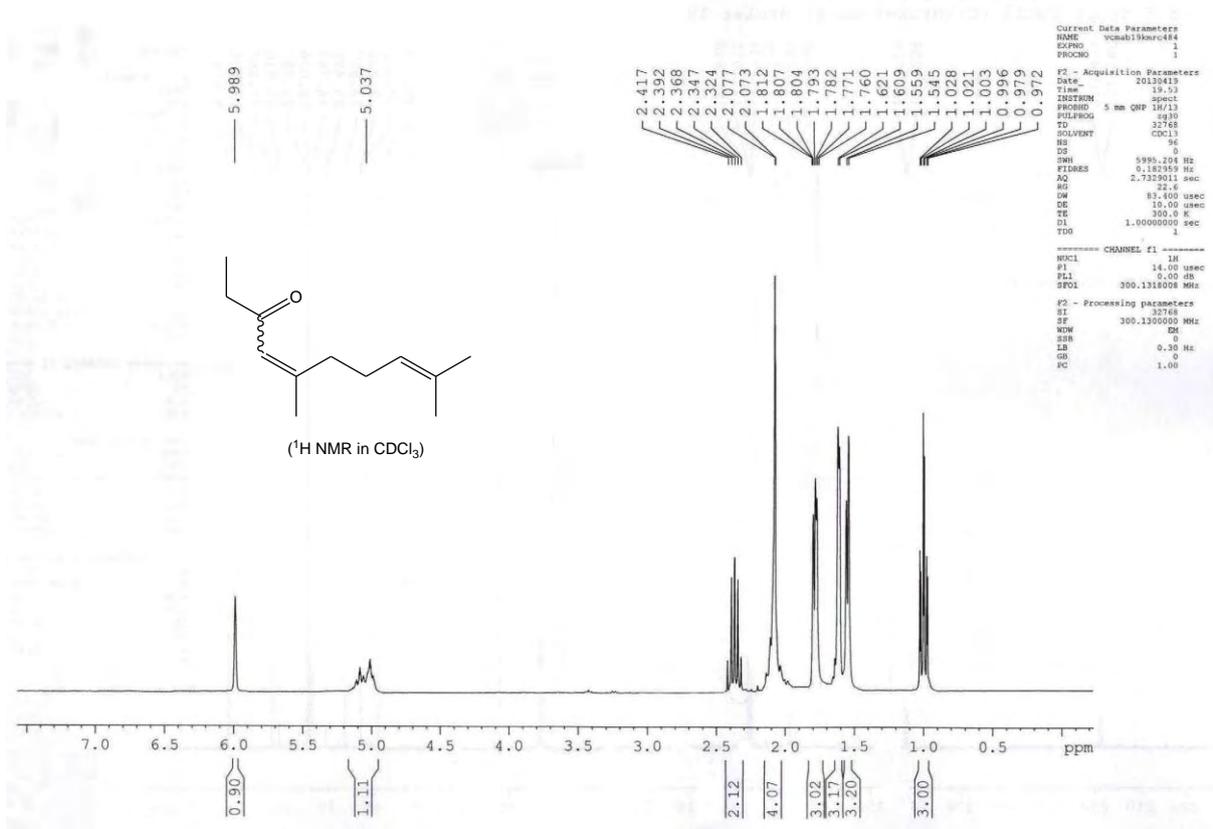
Current Data Parameters
NAME vcmab17lmc481
EXPNO 3
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20130417
Time 18.08
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm QNP 1H/13
PULPROG zgpg30
TD 32768
SOLVENT CDCl3
NS 160
DS 2
SWH 18115.941 Hz
FIDRES 0.552855 Hz
AQ 0.9044468 sec
RG 5792.6
DW 27.600 usec
DE 10.00 usec
TE 300.0 K
D1 1.50000000 sec
d11 0.03000000 sec
DELTA 1.39999998 sec
TDO 1

===== CHANNEL f1 =====
NUC1 13C
P1 5.30 usec
PL1 -6.00 dB
SFO1 75.4760509 MHz

===== CHANNEL f2 =====
CPDPRG2 waltz16
NUC2 1H
PCPD2 80.00 usec
PL2 0.00 dB
PL12 15.00 dB
PL13 15.00 dB
SFO2 300.1312009 MHz

F2 - Processing parameters
SI 65536
SF 75.4677490 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 3.00 Hz
GB 0
PC 1.40
  
```



Résumé

Les complexes de Ru(II) η^6 -arène en « tabouret de piano » font partie d'une famille de complexes de ruthénium dont les catalyseurs et les précurseurs catalytiques sont particulièrement efficaces. La perte du ligand arène durant le cycle catalytique peut entraîner parfois la chute de l'activité du catalyseur. Pour contourner ce processus de décomposition, le procédé de choix consiste à préparer les complexes de ruthénium(II) arène chélates correspondants. Jusqu'à présent, la chimie des complexes de ruthénium(II) « en tabouret de piano » η^5 -oxocyclohexadiényle a été largement négligée. Les complexes chélates correspondants sont encore inconnus. Avant nos travaux, aucun complexe de métal de transition η^5 -oxocyclohexadiényle préparé n'avait été testé comme catalyseur ou précurseur catalytique dans une transformation chimique. Dans ce travail de thèse, nous avons mis au point un processus original de synthèse en une étape d'une nouvelle famille de complexes de ruthénium(II) chélates η^5 -oxocyclohexadiényle en « tabouret de piano » incorporant un ligand *N*-phosphinoamidine. Nous avons caractérisé par diffraction des rayons X la structure du premier complexe chélate η^5 -oxocyclohexadiényle $\text{RuCl}(\text{PPh}_3)[\eta^5:\kappa^1-(\text{OC}_6\text{H}_4)\text{C}(\text{N}^i\text{Pr}_2)=\text{N}-\text{PPh}_2]$. Ce complexe est stable à l'air et à l'eau. Nous avons mis en évidence la réactivité du groupement fonctionnel sur l'arène de type carbonyle C=O vis-à-vis de toute une variété de réactifs électrophiles. Cette réactivité se traduit par un passage du mode de coordination de l'arène de η^5 à η^6 . Nous avons également préparé les complexes hydruro correspondants dont un possède une structure similaire à l'espèce active formée en conditions catalytiques à partir du complexe dimère de Shvo. Les premiers tests en catalyse mettent en évidence l'activité remarquable du complexe dimère chélate η^5 -oxocyclohexadiényle- κ^1 -*P* *N*-Phosphinoamidine $[\text{RuCl}(\eta^5:\kappa^1-\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{N}^i\text{Pr}_2)=\text{N}-\text{PPh}_2)]_2$ et de celle du complexe chélate η^5 -oxocyclohexadiényle- κ^1 -*P* *N*-Phosphinoamidine $\text{RuCl}(\text{PTA})[\eta^5:\kappa^1-(\text{OC}_6\text{H}_4)\text{C}(\text{N}^i\text{Pr}_2)=\text{N}-\text{PPh}_2]$ dans les réactions catalytiques d'isomérisation des alcools allyliques et d'hydratation des nitriles (PTA = 3,5-diaza-1-azonia-7-phosphaadamantane). Ces deux transformations chimiques peuvent être réalisées dans l'eau.

Abstract

Arene ruthenium(II) half-sandwich complexes have been intensively investigated over the past decades and appear to be very efficient catalyst or "precatalyst" in a large range of catalytic reactions. Nevertheless, the loss of the arene ring during a catalytic cycle is an unwanted side reaction encountered with this class of complexes which can lead to the deactivation of the active species. This drawback can be circumvented by preparing the corresponding tethered arene Ru(II) complexes. Up to now, the chemistry of η^5 -oxocyclohexadienyl ruthenium(II) half-sandwich complexes has been neglected and the corresponding tethered complexes are still unknown. Before our work, no catalytic reaction involving η^5 -oxocyclohexadienyl transition metal complexes was reported. In this thesis, we have elaborated an original one pot synthetic process leading to the formation of a new type of ruthenium complexes, namely the tethered η^5 -oxocyclohexadienyl ruthenium(II) half-sandwich complexes incorporating an *N*-phosphinoamidine ligand. We have prepared and characterized by X-ray crystal structure the first tethered η^5 -oxocyclohexadienyl ruthenium(II) half-sandwich complex $\text{RuCl}(\text{PPh}_3)[\eta^5:\kappa^1-(\text{OC}_6\text{H}_4)\text{C}(\text{N}^i\text{Pr}_2)=\text{N}-\text{PPh}_2]$. This complex is stable in air and water. We shed light on the reactivity of the carbonyl type functional group C=O on the arene in this family of complexes with a variety of electrophilic reagents. This reactivity is illustrated by the change of the coordination mode of the chelating arene ring from η^5 to η^6 . We have also prepared the corresponding hydride complexes. One of these complexes possesses a similar structure than the active species formed in catalytic conditions from the Shvo dimer complex. Our preliminary catalytic studies demonstrate the outstanding activity of the tethered η^5 -oxocyclohexadienyl- κ^1 -*P* *N*-Phosphinoamidine ruthenium(II) half-sandwich dimer complex $[\text{RuCl}(\eta^5:\kappa^1-\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{N}^i\text{Pr}_2)=\text{N}-\text{PPh}_2)]_2$ and of the tethered η^5 -oxocyclohexadienyl- κ^1 -*P* *N*-Phosphinoamidine ruthenium(II) half-sandwich complex $\text{RuCl}(\text{PTA})[\eta^5:\kappa^1-(\text{OC}_6\text{H}_4)\text{C}(\text{N}^i\text{Pr}_2)=\text{N}-\text{PPh}_2]$ (PTA = 3,5-diaza-1-azonia-7-phosphaadamantane) in the allylic alcohol isomerisation and in the nitrile hydration respectively. Note that these two chemical transformations may be conducted in water.

