SYNTHESE ET DYNAMIQUE INTRAMOLECULAIRE DU CLUSTER DODECACARBONYLE TRIIRIDIUMRHODIUM ET DE SES DERIVES

THESE N° 1135 (1993)

PRESENTEE AU DEPARTEMENT DE CHIMIE

ECOLE POLYTECHNIQUE FEDERALE DE LAUSANNE

POUR L'OBTENTION DU GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES

PAR

GIACOMO BONDIETTI

Ingénieur chimiste diplômé EPFL
originaire d'Avegno (TI)

acceptée sur proposition du jury:

Prof. R. Roulet, rapporteur
Prof. C. Florani, corapporteur
Prof. R. Ros, corapporteur
Prof. G. Süss-Fink, corapporteur

Lausanne, EPFL
1993

a *Paski*

Dedico inoltre questo lavoro ai miei genitori *Marina* e *Innocente*, a mia sorella *Miriam* e a mio fratello *Luca*.

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué dans les laboratoires de chimie de l'Université de Lausanne sous la direction du Professeur Raymond Roulet. Je remercie l'Institut de Chimie Minérale et Analytique pour les moyens qu'il a mis à ma disposition.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mon directeur de thèse, Monsieur le Professeur Raymond Roulet, de l'enthousiasme avec lequel il m'a guidé dans mes recherches et de la confiance qu'il m'a témoignée.

Je voudrais remercier tout particulièrement le Prof. R. Ros, qui par sa compétence, a permis à ce travail de progresser. Qu'il trouve ici mes plus sincères remerciements.

J'adresse également mes plus vifs remerciements à mon ex-apprentie Evelyne Perrin, non seulement pour les nombreux produits de départ et par conséquence les tonnes de vaisselle qu'elle a fait mais aussi pour l'amitié qu'elle m'a témoignée. Merci Evelyne.

Je remercie le Prof. Dario Braga et le Prof. Giuliana Gervasio pour leur collaboration dans le domaine cristallographique.

Je remercie le Dr. Lothar Helm, M. Martial Rey, M. Donald Zbinden et le Dr. Gabor Laurenczy pour l'aide apportée à ce travail.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mes collègues de travail et en particulier à Katya Besançon, Marinella Mazzanti, Andrés Strawczynski, Gianfranco Suardi, Tito Lumini, David Cox, Gabor Laurenczy, Ferenc Lukacs.

Je remercie Jaqueline Hill, Eric Gogat et Romano Dorta pour la contribution qu'ils ont apporté à la réalisation de ce travail dans le cadre de leurs travaux de spécialisation et de diplôme.

Je voudrais remercier tout particulièrement Madame Chantal Roulin pour son aide lors de la mise en page de ce mémoire, ainsi que Messieurs Georges Beyeler et Raymond Durgnat pour l'exécution des figures et des photographies de ce travail.

Je remercie l'équipe de la "pomme": A. Strawczynski, M. Rey, R. Durgnat, J. M. Durgnat, P. A. Carrupt, A. Rubello, J. Barras, G. Bumier, Y. Barbey, F. Claret, D. Zbinden et J. Merkli pour l'amitié qu'ils me témoignent.

Finalement, je remercie tous les collaborateurs de l'Institut et tout particulièrement ceux du Professeur Merbach pour leur constante bonne humeur qui a permis à ce travail de se dérouler dans la plus grande convivialité.

TABLE DES MATIERES

1. INTRODUCTION ET BUT DU TRAVAIL

1.1.	Les clusters et les agrégats	1
1.2.	Les clusters carbonyles tétranucléaires de la colonne 9	2
1.3.	Les dérivés des clusters carbonyles tétranucléaires de la colonne 9	3
1.4.	Comportements dynamiques des clusters tétranucléaires de la colonne 9	5
1.5.	But du travail	8

2. SYNTHESE DE $Ir_3Rh(CO)_{12}$ ET DE SES DERIVES

2.1.	Synthèse et caractérisation de $Ir_3Rh(CO)_{12}$	9
2.2.	Synthèse des dérivés monosubstitués	11
2.3.	Synthèse des dérivés disubstitués	30
2.4.	Synthèse des dérivés trisubstitués	39
2.5.	Synthèse de dérivés tétrasubstitués	46
2.6.	Structure cristalline de $Ir_3Rh(CO)_8(COD)_2$	52

3. DYNAMIQUE INTRA MOLECULAIRE DE $Ir_3Rh(CO)_{12}$ ET DE SES DERIVES

3.1.	Introduction	54
3.2.	Dynamique et formules d'échange	57
3.3.	Comportement dynamique des dérivés monosubstitués	62
3.4.	Comportement dynamique des dérivés polysubstitués	81

4. DYNAMIQUE INTRAMOLECULAIRE DES DERIVES ANALOGUES DE $Ir_4(CO)_{12}$

4.1.	Synthèse et caractérisation	121
4.2.	Structure cristalline de $Ir_4(CO)_{11}(\overline{COCH_2CH_2O})$	140
4.3.	Comportement fluxionnel	143

5. DYNAMIQUE INTRAMOLECULAIRE DES DERIVES ANALOGUES DE $Ir_2Rh_2(CO)_{12}$

5.1. Synthèse et caractérisation 176
5.2. Structure cristalline de $Ir_2Rh_2(CO)_8(NBD)_2$ 196
5.3. Comportement fluxionnel 198

6. DISCUSSION ET CONCLUSION 221

6.1. Dynamique d'échange intramoléculaire des carbonyles 222
6.2. Fluxionnalité à température ambiante 231

7. PARTIE EXPERIMENTALE

7.1. Remarques générales 235
7.2. Appareillage 236
7.3. Solvants et produits de départ 237
7.4. Synthèse des dérivés de $Ir_3Rh(CO)_{12}$ 238
7.5. Synthèse des dérivés de $Ir_4(CO)_{12}$ 246
7.6. Synthèse des dérivés de $Ir_2Rh_2(CO)_{12}$ 251

8. BIBLIOGRAPHIE 255

9. RESUME - SUMMARY 261

10. ANNEXES

Tables des données cristallographiques 263

11. CURRICULUM VITAE 270

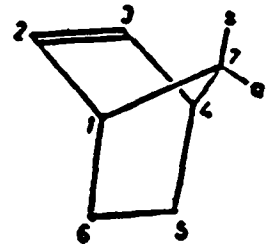
ABREVIATIONS ET NOMENCLATURE

a) LIGANDS

Par commodité, les ligands organiques ont été nommés selon une nomenclature différente de celle de l'IUPAC.

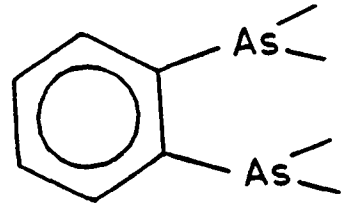
a) nomenclature IUPAC :
bis(diphénylphosphoranylidène)ammonium $(\varnothing)_2P= N^+ =P(\varnothing)_2$
b) abréviation: PPN^+

a) nomenclature IUPAC :
bicyclo[2.2.1]hept-2-ène
b) abréviation: NBN
c) nom utilisé: norbornène

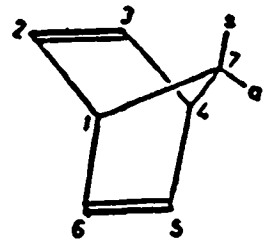


a) nomenclature IUPAC :
bis(diphénylphosphino)méthane $(\varnothing)_2P - CH_2 - P(\varnothing)_2$
b) abréviation: dppm

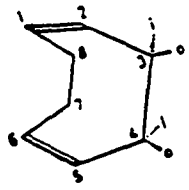
a) nomenclature IUPAC :
1,2-diméthylarsinobenzène
b) abréviation: diars
c) nom utilisé: diarsine



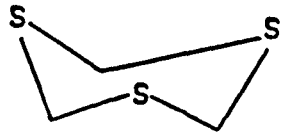
a) nomenclature IUPAC :
bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diène
b) abréviation: NBD
c) nom utilisé: norbornadiène



a) nomenclature IUPAC :
cycloocta-1,5-diène
b) abréviation: COD
c) nom utilisé: cyclooctadiène



a) nomenclature IUPAC :
1,3,5-trithiacyclohexane
b) nom utilisé: trithiane



a) nomenclature IUPAC :
tris(diphénylphosphino)méthane
b) abréviation: tripod

$[(\varnothing)_2P]_3C{-}H$

b) CLUSTERS

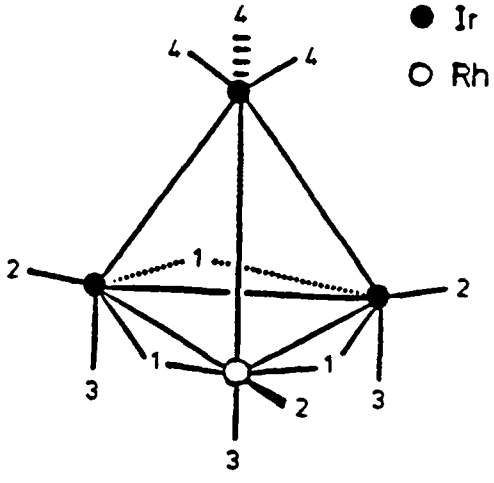
Le nombre d'atomes métalliques ainsi que leur nature seront précisés pour chaque cluster. L'emplacement des carbonyles dans le squelette métallique sera indiqué de la façon suivante (des lettres italiques serviront à distinguer les CO non-équivalents par symétrie) :

1 - position pontée (*a*, *b*)

2 - position radiale (*d*, *f*)

3 - position axiale (*c*, *h*)

4 - position apicale (*e*, *g*)



LISTE DES NOUVEAUX PRODUITS

$Ir_3Rh(CO)_{12}$	(1)
$NEt_4[Ir_3RhBr(CO)_{11}]$	(2)
$NEt_4[Ir_3RhI(CO)_{11}]$	(3)
$Ir_3Rh(CO)_{11}(NBN)$	(4)
$Ir_3Rh(CO)_{11}(PPh_3)$	(5) (6)
$Ir_3Rh(CO)_{11}(\overline{COCH2CH2O})$	(7)
$Ir_3Rh(CO)_{10}(dppm)$	(8)
$Ir_3Rh(CO)_{10}(diars)$	(9)
$Ir_3Rh(CO)_{10}(NBD)$	(10)
$Ir_3Rh(CO)_{10}(COD)$	(11)
$Ir_3Rh(CO)_9$(1,3,5-trithiane)	(12)
$Ir_3Rh(CO)_9$(tripod)	(13)
$Ir_3Rh(CO)_9(NBD)(\overline{COCH2CH2O})$	(14)
$Ir_3Rh(CO)_9(NBD)(PPh_3)$	(15)
$Ir_3Rh(CO)_8(NBD)_2$	(16)
$Ir_3Rh(CO)_8(COD)_2$	(17)
$Ir_3Rh(CO)_8(NBD)(COD)$	(18)
$Ir_4(CO)_{11}(\overline{COCH2CH2O})$	(19)
$Ir_4(CO)_9(\overline{COCH2CH2O})_3$	(20)
$Ir_4(CO)_9(COD)(\overline{COCH2CH2O})$	(21)
$Ir_4(CO)_8(COD)(NBD)$	(22)
$Ir_2Rh_2(CO)_{12}$	(23)
$Ir_2Rh_2(CO)_{11}(PPh_3)$	(24) (25)
$Ir_2Rh_2(CO)_{10}(NBD)$	(26)
$Ir_2Rh_2(CO)_{10}(COD)$	(27)
$Ir_2Rh_2(CO)_{10}(diars)$	(28)
$Ir_2Rh_2(CO)_8(NBD)_2$	(29)
$Ir_2Rh_2(CO)_8(COD)_2$	(30)
$Ir_2Rh_2(CO)_8(COD)(NBD)$	(31)

1. INTRODUCTION ET BUT DU TRAVAIL

1.1 LES CLUSTERS ET LES AGREGATS

Un cluster est défini comme un composé moléculaire possédant au moins trois atomes métalliques et une liaison métal-métal; il se différencie ainsi de l'agrégat qui est constitué uniquement d'un assemblage métallique sans ligands organiques. Depuis quelques années la chimie des clusters a conquis à part entière une place dans la chimie moderne et interagit avec plusieurs disciplines telles que la physique et la biologie. La façon dont les atomes s'assemblent, donnant lieu à des composés de taille variable, n'est pas uniquement propre aux métaux de transition mais aussi aux non métaux. Les hydrures de bore constituent l'exemple le plus fameux alors que beaucoup d'intérêt est porté aujourd'hui sur les agrégats de carbone [92.1]. En effet en mai 1991, la supraconductivité a été observée dans les fullerènes dopés au potassium K_3C_{60} aux propriétés structurales similaires à celles des clusters anioniques de *Zintl* [93.1]. Il a été observé qu'un métal que l'on divise de plus en plus perd ses propriétés métalliques, à la manière du chat de *Cheshire* dans *Alice in Wonderland* [93.2]. Le corps qui se forme ne possède ni les propriétés d'un solide, ni celles d'un gaz, et se trouve ainsi dans un état de la matière particulier: celui des agrégats.

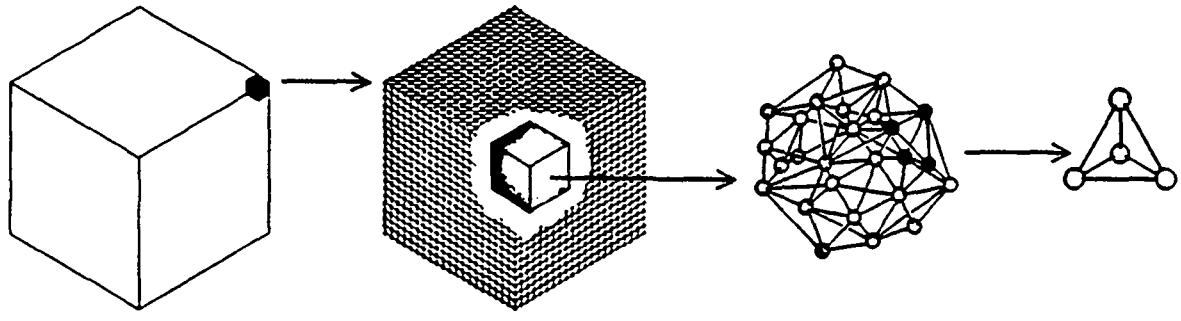


Fig.1.1: La transition métal - agrégat

La transition du solide à l'agrégat est cependant encore mal définie de nos jours.

L'intérêt des clusters moléculaires des métaux de transition prend tout d'abord racine dans leur entité même. Quelle est leur juste place, lorsque la matière passe d'un état moléculaire, à l'état colloïdal et enfin à l'état métallique? A cette question le chimiste ne pourra répondre qu'en étudiant leurs structures et leurs propriétés. De nos jours, la chimie

des clusters métalliques a connu un grand développement à cause du potentiel catalytique qu'ils représentent, comme l'attestent les exemples d'utilisation à échelle industrielle d'un cluster dans la catalyse homogène et hétérogène [75.1] [76.1] [91.1]. Leurs domaines d'utilisation ne s'arrêtent cependant pas à la catalyse, puisque récemment on les considère comme des précurseurs moléculaires de synthèse de nouveaux matériaux.

Parmi la grande variété de cluster que l'on trouve dans la littérature, nous pouvons distinguer deux familles: les clusters de chlorures métalliques (par exemple $Zr_6Cl_{14}C$) et les clusters carbonyles (tels que $[IrNi_8(CO)_{18}]^{3-}$). Vu l'ampleur du domaine, nous ne traiterons ici que des clusters carbonyles, et plus spécialement ceux contenant quatre atomes métalliques de la colonne 9 du tableau périodique.

1.2 LES CLUSTERS CARBONYLES TETRANUCLEAIRES DE LA COLONNE 9

a) Les clusters homométalliques

$Co_4(CO)_{12}$ a été obtenu en 1910 [10.1] à partir de $Co_2(CO)_8$. Sa structure ainsi que sa dynamique intramoléculaire sont connues [66.1] [66.2] [88.4]. A l'état solide le cluster appartient au groupe ponctuel de symétrie C_{3v} avec une face basale portant trois carbonyles pontés. En solution, il y a échange de sites des carbonyles due à une interconversion $C_{3v} \rightleftharpoons T_d$; cette dernière, correspondant à un état de transition avec douze carbonyles terminaux, a été postulée par *Cotton* [66.1] en 1966 pour l'échange des carbonyles de ce cluster.

La première synthèse de $Rh_4(CO)_{12}$ date de 1943 [43.1] et part de $RhCl_3$. Les méthodes de synthèse plus récentes [71.1] utilisant des sels de Cu(II) et CO à pression atmosphérique donnent des rendements supérieurs. La structure cristalline de $Rh_4(CO)_{12}$ [69.1] montre qu'on a aussi dans ce cas une géométrie C_{3v} avec trois carbonyles pontants. La dynamique intramoléculaire de ce cluster a été postulée [73.1] et est analogue à celle observée pour $Co_4(CO)_{12}$.

$Ir_4(CO)_{12}$ a été synthétisé juste après la fin de la deuxième guerre mondiale. Plusieurs méthodes de synthèse ont été publiées depuis et récemment la méthode de *M. Koralewicz* [90.1] est employée au sein de notre groupe de recherche. Le désordre au niveau de son squelette métallique a rendu la détermination de la structure cristalline de ce cluster imprécise, mais il est certain que $Ir_4(CO)_{12}$ appartient au groupe ponctuel de symétrie T_d (son spectre I.R. à l'état solide ne présente pas d'absorption dans la région des carbonyles pontés). En solution, son insolubilité dans tous les solvants a empêché l'étude de sa fluxionnalité.

b) Les clusters mixtes ou hétérométalliques

Quatre des neuf possibilités de réaliser un cluster mixte des métaux de transition de la colonne 9 n'étaient pas connues au début de se travail.

Les trois clusters $Co_2Rh_2(CO)_{12}$, $Ir_2Rh_2(CO)_{12}$, $Co_2Ir_2(CO)_{12}$ [73.2] sont connus depuis 1973 par les travaux de *S. Martinengo et al.* La structure cristalline de $Co_2Ir_2(CO)_{12}$ [74.1] révèle que se dernier appartient au groupe de symétrie C_s et comporte trois CO pontant la face basale et un iridium en position apicale. Les structures cristallines des deux autres n'ont pas pu être déterminée à cause du désordre rencontré au niveau de la squelette métallique. En solution les trois clusters ont trois carbonyles pontés et la position apicale est occupée par un atome de cobalt dans $Co_2Rh_2(CO)_{12}$ et par un iridium dans $Ir_2Rh_2(CO)_{12}$. La synthèse de ce dernier décrite dans la littérature [73.2] ne donne cependant que 45 % de produit désiré, contaminé par environ 10-15 % de $IrRh_3(CO)_{12}$.

Les deux combinaisons du type $M_3M'(CO)_{12}$ (M,M' = Co, Rh et Ir) connues à nos jours sont $IrRh_3(CO)_{12}$ et $Co_3Rh(CO)_{12}$ [73.2]. Aucune structure cristalline n'a cependant été faite. En solution, la géométrie exacte de $Co_3Rh(CO)_{12}$ n'est pas bien connue, alors que celle de $IrRh_3(CO)_{12}$ comporte trois atomes de rhodium dans la face basale du cluster. La synthèse de ce dernier décrite dans la littérature ne donne que 10 % en produit cristallin, alors que celle élaborée par *K. Besançon* [93.1] et *T. Lumini* [91.2] au sein de notre groupe de recherche conduit à un rendement presque quantitatif. Les clusters $Ir_3Rh(CO)_{12}$, $CoIr_3(CO)_{12}$, $Co_3Ir(CO)_{12}$ et $CoRh_3(CO)_{12}$ n'étaient pas connus au début de ce travail.

1.3 LES DERIVES DES CLUSTERS TETRANUCLEAIRES DE LA COLONNE 9

a) Les dérivés des clusters homométalliques

Les premiers dérivés de $Co_4(CO)_{12}$ ont été obtenu par réaction de ce dernier avec des ligands bidentés et acétylèniques (RC_2R') par *H. Krüerke* et *W. Hübel* [61.1] en 1961. En 1968, les dérivés monosubstitués du type $Co_4(CO)_{11}(XPh_3)$ (X = P, As ou Sb) sont découverts grâce au travaux de *P. L. Stanghellini et al.* [68.1]. Cette dernière publication déclanche l'explosion de la chimie des dérivés de $Co_4(CO)_{12}$. A partir de cette date et jusqu'à nos jours, une grande variété de complexes seront publiés. Vue l'ampleur du domaine nous avons décidé de ne citer que ceux qui nous paraissent les plus importants. En 1972, *R. Poilblanc et al.* [72.1] synthétisent les dérivés du type $Co_4(CO)_{12-n}L_n$ (L = $P(C_2H_5)_3$, n = 2, 3; L = $P(OCH_3)_3$, n = 1 à 4). Les dérivés anioniques du type $[Co_4X(CO)_{11}]$ (X = Br, I, SCN) ont été obtenu par *P. Chini et al.* [80.1]. En 1984, la structure cristalline de

$Co_4(CO)_9$(tripod) a été résolue [84.1] et récemment celle de complexes avec des phosphine polydentées ont été obtenues par *S. Delgado* et *al.* [91.3].

Les premiers dérivés de $Rh_4(CO)_{12}$ *avec des arsines* et phosphines ont été obtenus par *R. Whyman* [70.1] en 1970, après les premiers dérivés de $Ir_4(CO)_{12}$. En 1971, R. *N. Haszeldine et al.* [71.2] publient une grande variété de dérivés avec des phosphines, phosphites et alcynes (RC_2R'). De même qu'auparavant, l'ampleur du sujet nous oblige d'opérer à une sélection. Parmi les travaux les plus intéressants, nous citons: les dérivés avec des mono- et dioléfines de *T. Kitamura et al.* [74.2], les structures cristallines de $Rh_4(CO)_{10}(PPh_3)_2$ et $Rh_4(CO)_9[(P(OPh_3)]_3$ [81.1] et $Rh_4(CO)_8[P(OP_3]$(tripod) [89.1] .

Les premiers dérivés de $Ir_4(CO)_{12}$ ont été obtenus par réaction de ce dernier avec K_2CO_3 ce qui a permis à *L. Malatesta* et *G.Caglio* [67.1] d'obtenir en 1967 l'anion $[Ir_4H(CO)_{11}]^-$, ainsi que $Ir_4(CO)_{10}(PPh_3)_2$ [67.2], après traitement de l'anion avec la triphénylphosphine. A nouveau, vu le nombre de travaux effectués, nous avons décidé de ne citer que ceux qui nous paraissent les plus intéressants. En 1978, les premiers dérivés de $Ir_4(CO)_{12}$ avec des dioléfines sont obtenu par *R. Shapley et al.* [78.1], alors que les dérivés moins stables avec des mono-oléfines ont été obtenus par *F. Canziani, R. Ros et R. Roulet* [84.2] [86.1] en 1984. Une année pus tard, les mêmes auteurs publient la structure ainsi que le comportement dynamique de $Ir_4(CO)_{11}(\mu_2\text{-}SO_2)$ [85.1]. Récemment, $[Ir_4(CH_2COOMe)(CO)_{11}]^-$ [91.8] est le premier exemple publié d'un cluster d'iridium contenant une liaison métal - alkyle.

b) Les dérivés de clusters mixtes

Les premiers dérivés de clusters mixtes ont été obtenu par réaction de $[RhCl(CO)(PF_3)]_2$ avec l'anion $[Co(CO)_4]^-$ ce qui a permis à *J. F. Nixon* [78.2] d'obtenir en 1978 $Co_2Rh_2(CO)_{10}(PF_3)_2$ et $Co_2Rh_2(CO)_8(PF_3)_4$. Dans les années 80, plusieurs complexes sont obtenus par réaction avec le tripod, notamment $Co_2Rh_2(CO)_9$(tripod) [80.2]. Au cours de la même année, *R. Poilblanc et al.* [80.3] publient une grande variété de dérivés de $Co_2Rh_2(CO)_{12}$ et $Co_3Rh(CO)_{12}$ avec la triméthylphosphite et, en 1982, les mêmes auteurs [82.1] synthétisent le même type de dérivés, mais à partir de $Co_2Ir_2(CO)_{12}$. En 1986, *I.T. Horváth et al.* [86.2] de l'ETH de Zürich étudient la réactivité de $Co_2Rh_2(CO)_{12}$ avec la triéthylphosphine, avec le cyanure de méthyle et [PPN]Cl. De cette étude, seuls les dérivés $Co_2Rh_2(CO)_{12-n}(PEt_3)_n$ (n = 1, 2) ont pu être isolés. Au cours de la même année, les mêmes auteurs [86.3] synthétisent $Co_2Rh_2(CO)_{10}(RC_2R)$ (R = C_6F_5, C_6H_5) par la réaction directe du cluster dodécarbonyle avec l'alcyne. Récemment, une grande variété de dérivés de $Co_xRh_{4-x}(CO)_{12}$ (x = 3 ou 2) avec des phosphines et phosphites tertiaires ont été préparés par *S. Johnson et al.* [88.1]. Au sein de notre groupe de recherche et au cours de son travail de doctorat, *G. Suardi* [91.4] a obtenu plusieurs dérivés de $Ir_2Rh_2(CO)_{12}$. Les

clusters sont: $NEt_4[Ir_2Rh_2I(CO)_{11}]$, $NEt_4[Ir_2Rh_2Br(CO)_{11}]$, $Ir_2Rh_2(CO)_{11}(PPh_3)$, $Ir_2Rh_2(CO)_{10}(PPh_3)_2$; $Ir_2Rh_2(CO)_{10}$(dppm), $Ir_2Rh_2(CO)_{10}$(dpam); $Ir_2Rh_2(CO)_9$(tripod) et $Ir_2Rh_2(CO)_9$(tithiane).

Une autre catégorie de clusters mixtes méritent d'être citer ici: il s'agit des clusters et de leurs dérivés tétranucléaire contenant un ou plusieurs métaux n'appartenant pas à la colonne 9 des métaux de transition. Parmi les nombreux exemples, nous tenons à citer: $HFeCo_3(CO)_{12}$ et $HFeCo_3(CO)_9$(tripod) [80.2], $Ir_3W(Cp)(CO)_{11}$ [81.2] , $Ir_2W_2(Cp)(CO)_{10}$ [82.2] et $[RuIr_3(CO)_{12}]^-$ [85.]. Enfin, récemment une grande variété de cluster mixte de fer et d'iridium ont été synthétisés par *L. Garlaschelli et al.* [90.2] [91.5], notamment $[Fe_3IrH(CO)_{12}]^{2-}$ et $[Fe_3IrH_2(CO)_{12}]^-$.

1.4 COMPORTEMENT DYNAMIQUES DES CLUSTERS TETRANUCLEAIRES DE LA COLONNE 9

a) Fluxionnalité des clusters dodécacarbonyles

Vers la fin des années soixante l'intérêt de plusieurs chimistes s'est porté sur "l'étrange" comportement dynamique de certains composés en solution. Il aura fallu attendre 1956 après la découverte de la première synthèse de $Co_4(CO)_{12}$ pour que *Cotton* et *al.* [66.1] découvrent la non rigidité stéréochimique des clusters dodécarbonyles de la colonne 9. L'interconversion des deux géométrie $C_{3v} \rightleftharpoons T_d$ a été le premier mécanisme fondamental postulé pour expliquer l'échange des carbonyles de ce cluster.

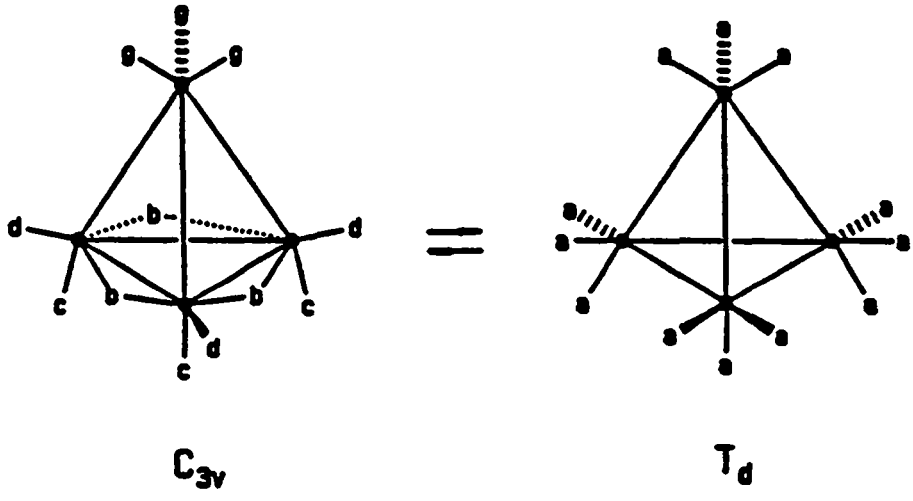


Fig.1.2: La fluxionnalité de $Co_4(CO)_{12}$: l'interconversion $C_{3v} \rightleftharpoons T_d$

La découverte de ce mécanisme, dont le *merry-go-round* n'est qu'un cas particulier, révêt d'une grande importance. "Fluxionnalité" ou mieux encore "dynamique intramoléculaire" seront les termes que l'on utilisera par la suite pour décrire ces

phénomène de non rigidité stéréochimique. Au début des années 70 et de manière presque simultanée, les mêmes auteurs [72.2] et *B.F.G. Johnson et al.* [73.3] publient la fluxionnalité de $Rh_4(CO)_{12}$ étudiée par la spectroscopie I.R. et par la RMN. Le mécanisme postulé est identique à celui de $Co_4(CO)_{12}$ et montre ainsi que ces deux clusters analogues possèdent en solution le même comportement dynamique.

A l'état solide $Ir_4(CO)_{12}$ a une géométrie T_d; l'interconversion $C_{3v} \rightleftharpoons T_d$, observée dans les deux autres cas, n'a jamais pu être prouvée, puisque $Ir_4(CO)_{12}$ est pratiquement insoluble dans tous les solvants organiques.

Parmi les cinq des neuf clusters dodécacarbonyles mixtes connus depuis 1973, le seul qui a été étudié du point de vue dynamique et qui a fait l'objet d'une publication est $Co_3Rh(CO)_{12}$ [74.3]. Le changement de face synchrone, proposé comme unique mécanisme par les auteurs, sans l'appui d'une expérience à deux dimensions ni d'une simulation des spectres ^{13}C-RMN, nous semble cohérent et permet d'expliquer la fluxionnalité de ce cluster. La fluxionnalité de $IrRh_3(CO)_{12}$ a été étudié par *G.Suardi* [91.4] mais le mécanisme d'interconversion $C_{3v} \rightleftharpoons T_d$ proposé par l'auteur nous paraît faux. En effet, sur le spectre 2D-NOESY on observe plutôt les connectivités du *merry-go-round* et du *changement de face synchrone* (analogue à $Co_3Rh(CO)_{12}$), qui sont responsables de l'élargissement de toutes les résonances, alors qu'aucune information concernant l'interconversion proposée n'est décelable. $IrRh_3(CO)_{12}$ et $Co_3Rh(CO)_{12}$ et, comme nous le verrons $Ir_2Rh_2(CO)_{12}$, ont donc en solution un comportement dynamique analogue. Malheureusement les mêmes problèmes que ceux rencontrés pour $Ir_4(CO)_{12}$ ont empêché l'étude de la fluxionnalité de $Ir_3Rh(CO)_{12}$.

b) Fluxionnalité des dérivés des clusters dodécacarbonyles

Contrairement au cas de $Ir_4(CO)_{12}$, aucune étude systématique de la dynamique intramoléculaire des dérivés des autres clusters de la colonne 9 des métaux de transition n'a été entreprise. Quelques exemples ont été traités en partie dans les travaux de *J. Evans* [78.3], *B.T. Heaton* [83.1] et *R. Whyman* [91.6] concernant des dérivés de $Rh_4(CO)_{12}$ et $Co_2Rh_2(CO)_{12}$ avec des phosphines ou des phosphites monodentées.

Les premiers dérivés de $Ir_4(CO)_{12}$ à avoir été étudiés du point de vue de leur dynamique ont été $Ir_4(CO)_{11}(PMePh_2)$ [77.1], $Ir_4(CO)_{11}(PEt_3)$ [83.2], $Ir_4(CO)_{11}$(diars) [79.1] et $Ir_4(CO)_{11}(CNBu^t)$ [79.2]. Une étude plus complète a été réalisée par mon ex-collègue de travail *A. Strawczynky* [88.2] au sein de notre groupe de recherche. Elle comporte l'analyse de 13 dérivés mono-, di-, tri- et tétrasubstitués de $Ir_4(CO)_{12}$ utilisant les techniques de ^{13}C-RMN, ^1H-RMN, ^{31}P-RMN, la séquence DANTE et la 2D-NOESY. Cette dernière, la plus difficile à réaliser pour ce type de composé, mais aussi la plus efficace puisqu'elle permet d'obtenir en principe une "image" de la matrice d'échange de sites des carbonyles, a permis

aux auteurs de lever les doutes concernant la nature des processus dynamiques de $Ir_4(CO)_{11}(PMePh_2)$. Nous tenons a montrer (Fig.1.3) un des premiers spectres 2D-NOESY qui a permis d'expliquer l'échange des carbonyles de $NEt_4[Ir_4Br(CO)_{11}]$ [88.3]

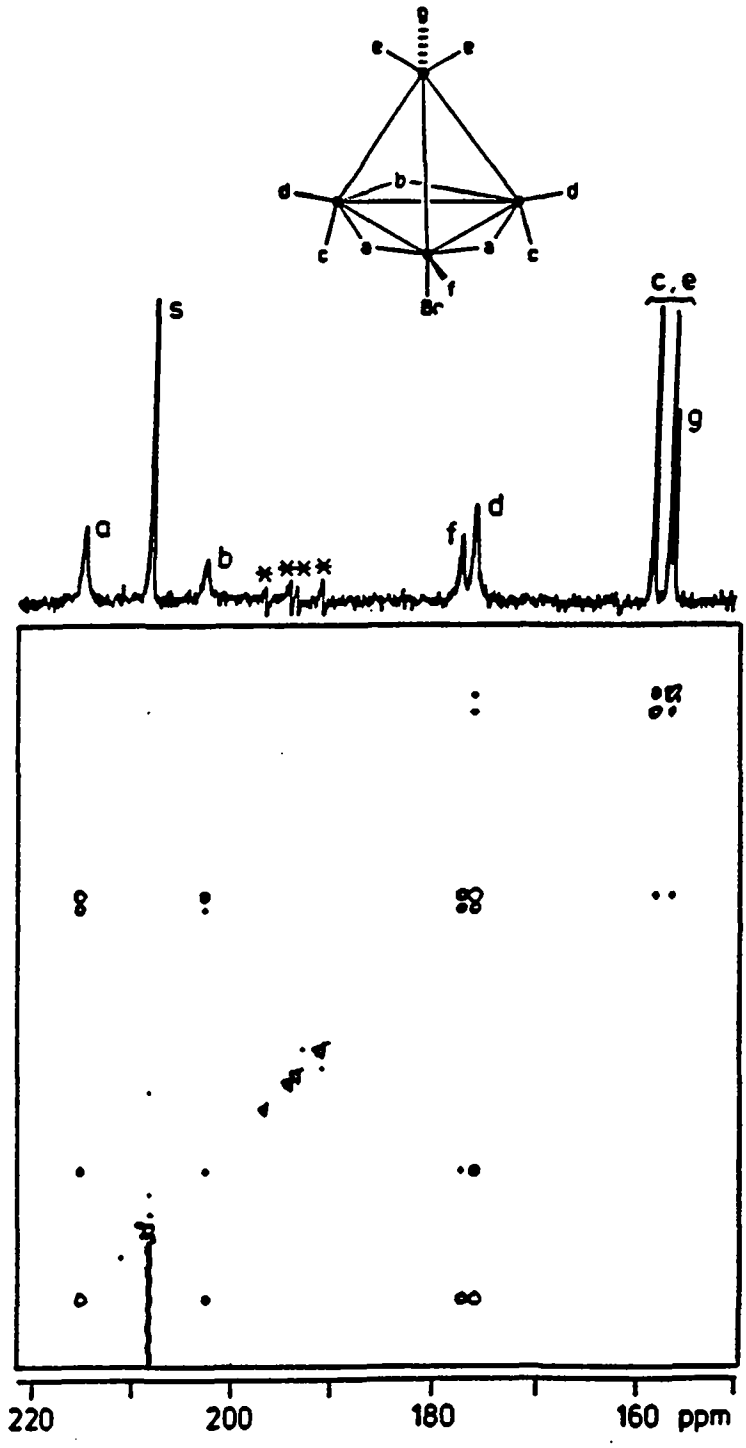


Fig.1.3: Le premier spectre 2D-NOESY d'un dérivé de $Ir_4(CO)_{12}$ a été réalisé à -98°C dans la (D6)acétone par *A.Strawinsky* [88.3] et permet de distinguer deux processus: le *merry-go-round* (a ↔ b ↔ d ↔ f) et le *changement de face* (d ↔ c ↔ e) de $NEt_4[Ir_4Br(CO)_{11}]$

1.5 BUT DU TRAVAIL

Le but de notre travail est la synthèse, l'étude de la réactivité et de la dynamique intramoléculaire du cluster mixte $Ir_3Rh(CO)_{12}$. Le choix de ce dernier, plutôt que $CoIr_3(CO)_{12}$, $Co_3Ir(CO)_{12}$ et $CoRh_3(CO)_{12}$, est dû au fait que les clusters d'iridium sont en général stables à température ambiante, et que du point de vue de la RMN, l'iridium ne possède pas, comme c'est le cas du cobalt, de moment quadrupolaire qui affecterait la largeur des signaux.

En premier lieu, nous proposons de synthétiser $Ir_3Rh(CO)_{12}$ ainsi que ses dérivés avec des halogénures, des mono- et dioléfines, des diarsines, des ligands carbéniques, des ligands soufrés et des phosphines. La synthèse des dérivés analogues de $Ir_4(CO)_{12}$ et $Ir_2Rh_2(CO)_{12}$ (de ce dernier il faudra mettre au point une nouvelle méthode de synthèse) permettra d'avoir une vue plus générale. La détermination de la structure d'un dérivé de chaque cluster dodécacarbonyle par diffraction des rayons X devra non seulement permettre une meilleure caractérisation, mais aussi une connaissance structurale plus approfondie du squelette métallique de ces clusters.

En deuxième lieu, nous proposons d'établir la structure des complexes en solution sur la base des paramètres RMN, 2D-COSY et IR.

Des expériences 2D-^{13}C-RMN, ainsi que la simulation des spectres RMN à température variable, nous permettront ensuite de déterminer la nature des processus fluxionnels et de calculer les vitesses d'échange de sites, les paramètres d'activation et de proposer des mécanismes expliquant la fluxionnalité de ces clusters. Pour les dérivés d'un même cluster dodécacarbonyle nous essaierons d'étudier l'influence du nombre de substituants, alors que pour les dérivés analogues des trois clusters $Ir_4(CO)_{12}$, $Ir_3Rh(CO)_{12}$ et $Ir_2Rh_2(CO)_{12}$, nous tenterons de préciser l'influence du squelette métallique sur les processus dynamiques.

Nous proposons également de déterminer si la fluxionnalité de ces clusters à température égale ou supérieure à la température ambiante pourrait être due à la migration d'autres ligands que les carbonyles. Ce genre d'étude n'a pas encore été réalisé ailleurs.

2. SYNTHESE DE $Ir_3Rh(CO)_{12}$ ET DE SES DERIVES

2.1 SYNTHESE ET CARACTERISATION DE $Ir_3Rh(CO)_{12}$ (1)

Parmi les 12 clusters tétranucléaires de la colonne 9 des métaux de transition, $Ir_3Rh(CO)_{12}$, $CoIr_3(CO)_{12}$, $CoRh_3(CO)_{12}$ et $Co_3Ir(CO)_{12}$, n'étaient pas connus au début de ce travail. Les autres complexes, $Ir_4(CO)_{12}$ [69.2], $Rh_4(CO)_{12}$ [69.3], $Co_4(CO)_{12}$ [66.2], $Co_2Rh_2(CO)_{12}$, $Ir_2Rh_2(CO)_{12}$, $Co_2Ir_2(CO)_{12}$, $IrRh_3(CO)_{12}$ et $Co_3Rh(CO)_{12}$ [73.2], ont été décrits dans la littérature. Les travaux effectués par *S. Aime et al.* [79.3] [81.3] sur les clusters $Co_4(CO)_{12}$ et $Co_4(CO)_{11}P(OMe)_3$ ont montré que le moment quadrupolaire du ^{59}Co gêne considérablement l'étude de la dynamique intramoléculaire des carbonyles. Pour ce motif, on s'est proposé d'élaborer une voie de synthèse permettant d'aboutir à des clusters mixtes du type $M_2M'_2(CO)_{12}$ et $M_3M'(CO)_{12}$ (M = Ir, Rh). L'étude de la réactivité des espèces monomères du type $[RhS_2(CO)_2]^+$, $[Rh(S)_2(\text{dioléfine})]^+$ et $[Ir(S)_2(\text{dioléfine})]^+$ (S = THF; dioléfine = COD, NBD) [71.3] vis-à-vis de $[Ir(CO)_4]^-$ nous a permis d'obtenir $Ir_3Rh(CO)_{12}$ et $Ir_2Rh_2(CO)_{12}$ ainsi que leurs dérivés dioléfiniques. Actuellement, au sein de notre groupe de recherche, d'autres voies de synthèse en cours d'étude ont permis à *K. Besançon* [93.3] et *T. Lumini* [91.1] d'obtenir $IrRh_3(CO)_{12}$ avec des rendements bien supérieurs à ceux décrits dans la littérature [73.2].

L'assemblage du cluster $Ir_3Rh(CO)_{12}$ a été obtenu par condensation oxydo-réductive [73.2] de trois espèces différentes selon une stoechiométrie bien définie (Schéma 2.1). Les cyclooctadiènes sont ensuite déplacés quantitativement par réaction avec le monoxyde de carbone à pression ambiante.

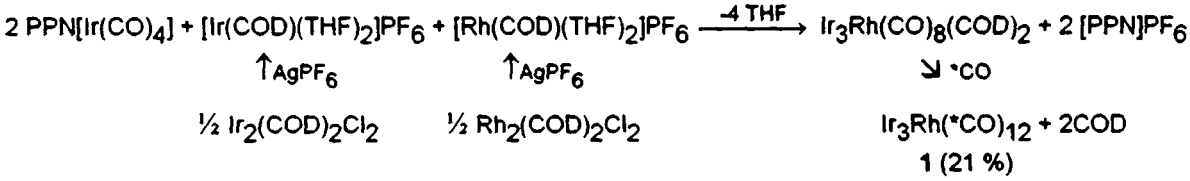


Schéma 2.1

L'enrichissement isotopique en ^{13}C de **1** (33%) peut se faire à ce stade, il suffit d'utiliser du monoxyde de carbone marqué. Au contraire, si nous étudions les dérivés mono- ou dioléfiniques, l'enrichissement s'effectue directement sur $PPN[Ir(CO)_4]$ [82.3] (env. 30%).

On ne peut pas éviter lors de la formation de $Ir_3Rh(CO)_8(COD)_2$ (**17**), que deux autres complexes soient formés simultanément: $Ir_2Rh_2(CO)_8(COD)_2$ (**30**) et $Ir_4(CO)_8(COD)_2$ (**XII**). Le cluster **17** est majoritaire et le rapport relatif déterminé par intégration des signaux en ^{13}C-RMN est **17**:**30**:**XII** = 3:1:1, alors que statistiquement il serait de 2:1:1. Le rapport des

rendement en $Ir_3Rh(CO)_{12}$ est faible (21 %), mais aucunes autres méthodes de synthèse de 1 est connues à nos jours dans la littérature. Nous avons envisagé d'autres chemins réactionnels, qui ont abouti dans le meilleur des cas à d'autres complexes et dans le pire des cas à des produits difficilement identifiables ou à des produits de décomposition (Schéma 2.2).

i) $3IrCl_3 + RhCl_3 + 18\ HCOOH \xrightarrow{-//} Ir_3Rh(CO)_{12} + 12\ H_2O + 6\ CO_2 + 12\ HCl$

donne $Ir_4(CO)_{12} + ½\ Rh_2(CO)_4Cl_2$

ii) $PPN[Rh(CO)_4] + Ir_4(CO)_{12} \xrightarrow{-//} PPN[Ir(CO)_4] + Ir_3Rh(CO)_{12}$

pas de réaction ou décomposition à T > 0°C

iii) $Rh(SEt_2)_3Cl_3 + 3\ PPN[Ir(CO)_4] \xrightarrow{-//} Ir_3Rh(CO)_{12} + [PPN]Cl + 3Et_2S$

Schéma 2.2

$Ir_3Rh(CO)_{12}$ (1)

Comme $Ir_4(CO)_{12}$, le cluster **1** se présente sous la forme d'une poudre cristalline jaune peu soluble dans les solvants organiques. L'établissement de la structure cristalline du complexe s'est avérée impossible, car le cluster est désordonné au niveau du squelette métallique. La stoechiométrie métallique Ir_3Rh a cependant été identifiée lors de la résolution de la structure d'un de ses dérivés avec le cyclooctadiène (**17**). D'autres méthodes d'analyse ont été utilisées afin de caractériser **1** de façon plus complète. L'analyse qualitative par fluorescence des rayons X (Philips PW1410 PX, LiF200, 60 kV-30 mA , 2d = 4,028 Å) donne les résultats suivants:

Tableau 2.1: Angles des raies de fluorescence X de **1** et valeurs reportées dans la littérature [79.7] pour Ir et Rh.

	$Ir_3Rh(CO)_{12}$ (1)	Rh	Ir
Kα [θ]	-	5,5, 4,8, 4,6	-
Lα [θ]	39,0, 17,4	17,6	39,2
Lβ [θ]	33,9, 33,1, 32,6, 15,4	15,6	33,4, 32,9, 32,7
Lγ [θ]	28,2, 27,4	132,5	28,5, 27,7
LL[θ]	45,2	-	45,0

Le cristal de LiF utilisé permet de mesurer les raies de fluorescence dans une région comprise entre 5 et 120°(θ) et avec un erreur estimée à ± 0,2°. De ce fait, les raies Kα de l'iridium et Lγ du rhodium ne sont pas observées. La raie à 39° correspond au Lα1 de l'iridium. En ce qui concerne le rhodium, la raie la plus intense est observée à 15,4° (Lβ). Par ces observations, nous avons confirmé la présence de rhodium et d'iridium dans notre poudre cristalline. Nous avons ensuite effectué une analyse par spectroscopie de masse.

MS (IE , 70 eV): 1018 (M^+, 13,1), 990 (M^+-1CO, 13,1), 962 (M^+-2CO, 13,1), 934 (M^+-3CO, 13,1), 906 (M^+-4CO, 13,1), 878 (M^+-5CO, 13,1), 850 (M^+-6CO, 13,1), 822 (M^+-7CO, 48,3), 794 (M^+-8CO, 63,1), 766 (M^+-9CO, 58,5), 738 (M^+-10CO, 58,5), 707 (M^+-11CO, 53,6), 679 (M^+-12CO, 100), 576 (Ir_3, 19,9), 487 (Ir_2Rh, 31,6), 384 (Ir_2, 27,9).

L'iridium a deux isotopes: 37,3 % de ^{191}Ir (M = 190,96) et 62,7 % de ^{193}Ir (M = 192,96). L'abondance naturelle du rhodium est de 100 % en isotope ^{103}Rh (M = 102,91). De ce fait, les spectres de masse des clusters d'iridium présentent plusieurs signaux issus des différentes combinaisons isotopiques possibles. L'enveloppe du pic moléculaire correspond bien aux populations relatives des 4 isotopomères possibles (1: 1,2: 1,5: 2). Les masses des 11 premiers signaux correspondent à l'isotipomère $^{193}Ir_3Rh$ et montrenet les pertes successives d'un CO. Les derniers fragments correspondent aux agrégats métalliques Ir_3Rh, Ir_2Rh et Ir_2. Ce mode de fragmentation a déjà été observé par *J.F. Nixon* [78.2] pour des clusters du type $Co_2Rh_2(CO)_{12-x}(PF_3)_x$ (x = 1, 2).

Tableau 2.2: Fréquences d'élongation infrarouge des carbonyles de **1**.

Solvant	$\overline{\nu}$(CO)
THF/CaF_2	2066vs, 2029s, 1990vw, 1880m, 1848m
CH_2Cl_2 / KBr	2070vs, 2033s, 1991vw, 1881m, 1852m
Nujol / CsI	2057vs,br

Dans THF et CH_2Cl_2, les absorptions moyennes à 1880 et 1850 cm^{-1} indiquent que **1** a des CO pontés. L'absence d'absorption dans la région des carbonyles pontés pour la dispersion dans le nujol indique que **1**, à l'état solide, n'a que des CO terminaux.

2.2 SYNTHESE DES DERIVES MONOSUBSTITUES

Nous avons étudié la réactivité de $Ir_3Rh(CO)_{12}$ vis-à-vis des halogénures (I^-, Br^-, Cl^-), d'une mono-oléfine (norbornène = NBN), d'une monophosphine (PPh_3) et enfin vis-à-vis de l'oxiranne. Les dérivés monosubstitués de **1** que nous avons synthétisés et caractérisés

sont les suivants: $NEt_4[Ir_3RhBr(CO)_{11}]$ (**2**), $NEt_4[Ir_3RhI(CO)_{11}]$ (**3**), $Ir_3Rh(CO)_{11}(NBN)$ (**4**); $Ir_3Rh(CO)_{11}(PPh_3)$ (**5,6**) et $Ir_3Rh(CO)_{11}(\overbrace{COCH_2CH_2O})$ (**7**).

$NEt_4[Ir_3RhBr(CO)_{11}]$ (2) et $NEt_4[Ir_3RhI(CO)_{11}]$ (3)

Plusieurs études de la réactivité des halogénures sur des clusters de la colonne 9 ont été faites. Elles concernent $Ir_4(CO)_{12}$ [78.4], $Rh_4(CO)_{12}$ [79.4], $Co_4(CO)_{12}$ [88.1] et $Ir_2Rh_2(CO)_{12}$ [91.4]. L'adduit observé est toujours le dérivé monoanionique; les dérivés *dianioniques ou trianioniques n'ont jamais été isolés* dans le cas de clusters tétranucléaires, à l'exception de $[Ir_4H_2(CO)_{10}]^{2-}$ [78.5] [84.3] et $Ir_4(CH_2COOMe)(CO)_{10}]^{2-}$ [91.8]. Si les *exemples de complexes anioniques de nucléarité métallique supérieure à 4* sont nombreux (par ex. $[Ir_6Cl(CO)_{15}]^-$ [90.3] et $[Rh_6(CO)_{15}]^{2-}$ [75.2] [76.2], aucun dérivé monoanionique *d'un cluster tétranucléaire mixte (M = Co, Rh ou Ir) n'a été décrit dans la littérature*. L'étude que nous avons entreprise sur le cluster **1** est en accord avec les observations faites par *Suardi* [91.4] concernant $Ir_2Rh_2(CO)_{12}$. *La substitution nucléophile d'un carbonyle par un* halogénure sur **1** abouti à un équilibre facilement déplaçable:

$$Ir_3Rh(CO)_{12} + [NEt_4]X \rightleftharpoons NEt_4[Ir_3RhX(CO)_{11}] + CO \qquad X = Cl, Br, I$$

La réaction a lieu à température ambiante et l'équilibre est déplacé par un excès de réactif ou, inversement, par un excès de monoxyde de carbone. La solution passe du jaune au rouge en quelques heures de réaction et la libération du CO peut être mise en évidence par volumétrie à pression constante. La stabilité thermique des complexes décroît le long de la série I > Br > Cl et $NEt_4[Ir_3RhCl(CO)_{11}]$ n'a pas pu être isolé à l'état solide.

Les dérivés halogénés de **1** que nous avons synthétisés sont $NEt_4[Ir_3RhBr(CO)_{11}]$ (**2**) et $NEt_4[Ir_3RhI(CO)_{11}]$ (**3**).

Tableau 2.3: Fréquences d'élongation infrarouge des carbonyles de **2** et **3**.

Cluster	Solvant	$\overline{\nu}$(CO)
2	acétone	2079m, 2047s, 2007s, 1896vw, 1836m
3	THF	2079m, 2067m, 2048s, 2008s, 1892vw, 1838m
	CH_2Cl_2	2075m, 2065m, 2044s, 2005s, 1895vw, 1844m

La présence d'absorptions dans la région $\overline{\nu}$ < 1900 cm^{-1} indique que **2** et **3** ont en solution une géométrie comportant des carbonyles pontés. De plus, la forte ressemblance des spectres infrarouges de **2** et **3** indique que les halogénures se coordinent avec la même denticité.

Le spectre ^{13}C-RMN de **2** enrichi en ^{13}C (environ 30 %) dans le $(D_8)THF$ est bloqué à 203 K (Fig. 2.1). Il présente 7 résonances d'intégrations relatives 2:1:1:2:1:2:2 aux δ suivants: 224,7 (dt, J(C,C) = 8,1 Hz), J(C,Rh) = 32,1 Hz), *a*; 204,8 (t, J(C,C) = 8,1 Hz), *b*; 186,1 (d, J(C,Rh) = 80,3 Hz), *f*; 173,7 (s), *d*; 165,3 (s), *e*; 159,9 (s), *c* ou *g*; 156,1 ppm (s), *c* ou *g*.

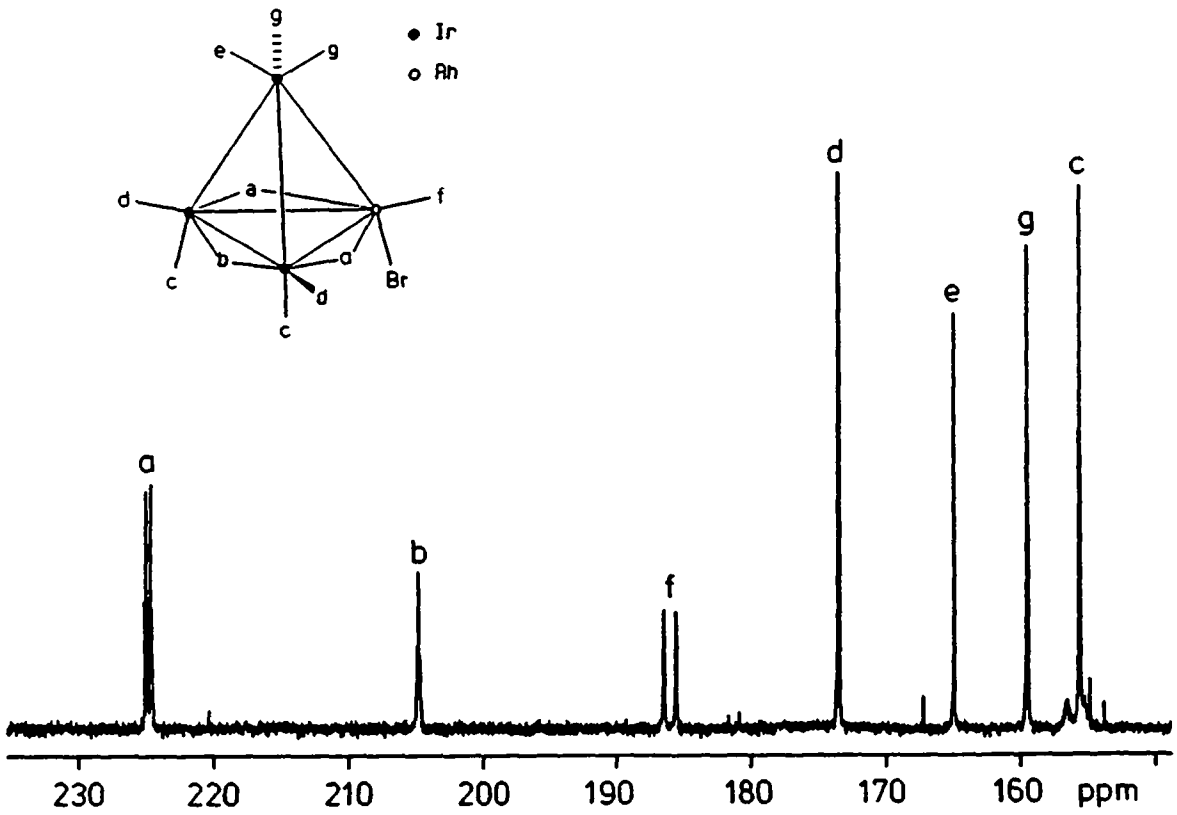


Fig. 2.1: Spectre ^{13}C-RMN de **2** dans $(D_8)THF$ à 203 K

L'attribution des signaux a été possible grâce aux couplages J(C,Rh) observés ainsi qu'aux intégrations relatives. Les résonances à 224,7 et à 204,8 ppm correspondent clairement aux carbonyles pontés *a* et *b*. Les couplages J(C,C) = 8,1 Hz sont en accord avec ceux observés dans d'autres complexes tétranucléaires [91.7]. Les couplages de 32,1 Hz et 80,3 Hz entre le noyau de rhodium et l'atome de carbone sont comparables à ceux observés par *B.T. Heaton* [86.4] pour des carbonyles respectivement pontés et radiaux. Les deux signaux à 186,1 et à 173,7 ppm dans la région des carbonyles radiaux sont respectivement attribués à *f* (le seul CO pouvant avoir un couplage géminal) et à *d*. La somme de leurs intégrations correspond à 3 CO, ce qui indique que le bromure est coordiné au rhodium en position axiale par rapport à la face basale du tétraèdre. La résonance à 165,3 ppm correspond d'après son intégration relative au seul carbonyle apical (e) en position pseudo-*trans* par rapport au bromure.

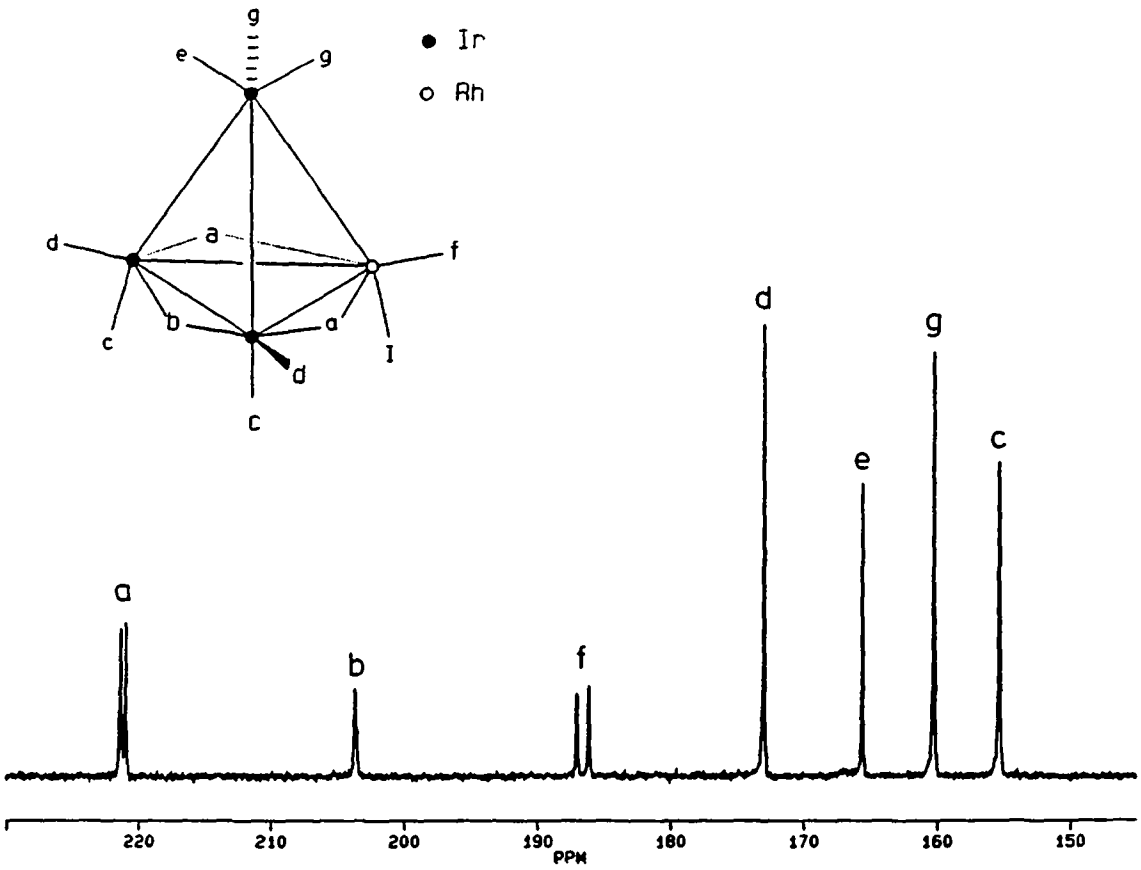


Fig. 2.2: Spectre ^{13}C-RMN de **3** dans le (D_8)THF à 203 K

Le spectre ^{13}C-RMN de **3** enrichi en ^{13}C (environ 30 %) est bloqué à 203 K (Fig. 2.2) et est similaire à celui de **2**. Il présente 7 résonances d'intégrations relatives 2:1:1:2:1:2:2 aux δ suivants: 221,6 (dt, J(C,C) = 7,8 Hz, J(C,Rh) = 32,4 Hz), *a*; 203,9 (t, J(C,C) = 7,9 Hz) *b*; 187,0 (d, J(C,Rh) = 79,6 Hz), *f*; 173,3 (s), *d*; 165,9 (s), *e*; 160,6 (s), *c* ou *g*; 155,7 ppm (s), *c* ou *g*. L'attribution des signaux a été effectuée sur la base des couplages observés ainsi que des intégrations relatives. La présence des deux résonances à 187,0 et 173,3 ppm dans la région des carbonyles radiaux indique que l'iodure se trouve en position axiale par rapport à la face pontée du tétraèdre.

L'enregistrement d'un spectre 2D-COSY dans la région des carbonyles terminaux avec une largeur spectrale de 3802 Hz dans la dimension F1 et de 1901 Hz dans F2 (Fig. 2.3) confirme l'attribution précédente et montre un seul couplage entre les signaux à 160,6 et 155,7 ppm. Ce couplage doit être attribué aux carbonyles *c* et *g*, se trouvant en positions pseudo-*trans* mutuelles, sans pour autant pouvoir les distinguer.

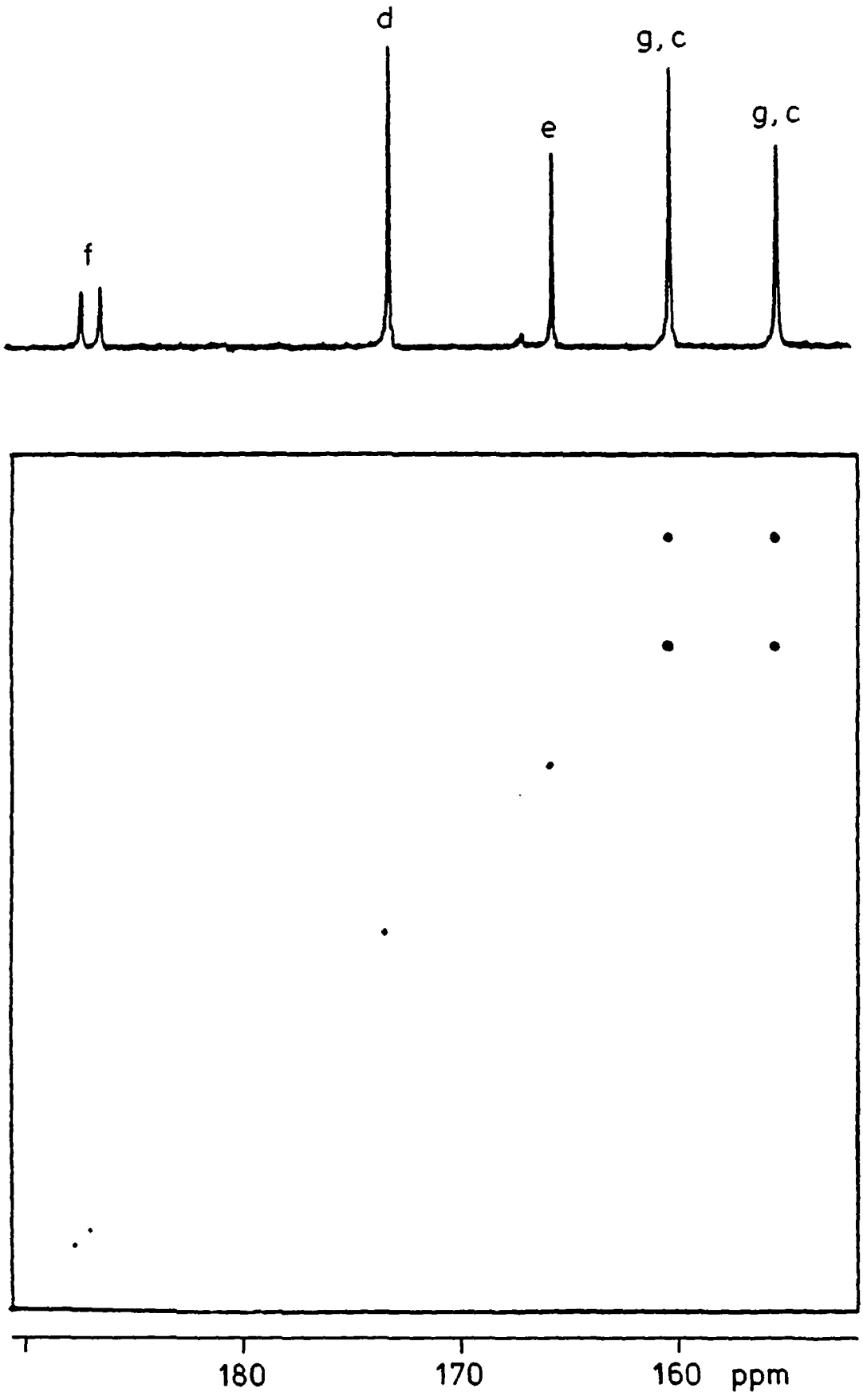


Fig.2.3: Spectre 2D-COSY de **3** dans le (D_8)THF à 210 K

$Ir_3Rh(CO)_{11}(NBN)$ (4)

Les seuls complexes mono-oléfiniques de $Ir_4(CO)_{12}$ existant à nos jours ont été synthétisés par *R. Roulet, R. Ros et A. Scrivanti* [86.1]. Les auteurs ont isolé quatre complexes monosubstitués issus de la réaction de $[Ir_4I(CO)_{11}]^-$ avec quatre mono-oléfines différentes:

$$NEt_4[Ir_4I(CO)_{11}] + L + Ag[BF_4] \rightarrow Ir_4L(CO)_{11} + AgI + NEt_4[BF_4]$$

(L = éthylène, cyclopropène, bicyclo[2.2.1]hepta-2-ène = NBN (**III**), 5,6-diméthylidène-7-oxabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diène).

L'oléfine se coordine en position axiale par rapport à la face basale du cluster qui a dans les quatres exemples une géométrie dérivée de C_{3v}. Ces complexes sont thermiquement instables à cause de la labilité de l'oléfine. Le complexe (**III**) a été isolé avec un rendement de 74 %; il se décompose dans un solvant chloré à partir de -20°C et le norbornène est facilement déplacé par adjonction de monoxyde de carbone. Le cluster allylique $[Rh_6(CO)_{14}(C_3H_5)]^-$ est connu [80.5], mais aucun dérivé avec des monoléfines bien caractérisé n'est connu parmi les clusters mixtes de la colonne 9.

Nous avons pu caractériser le premier dérivé d'un cluster mixte avec une mono-oléfine, $Ir_3Rh(CO)_{11}(NBN)$ **(4).** Il est obtenu "in situ" dans CH_2Cl_2 par réaction de **3** avec le norbornène en présence d'un sel d'argent. Il est thermiquement instable à partir de -20°C et nous n'avons pas réussi à le caractériser complètement à l'état solide. Sa stabilité est accrue lorsque la mono-oléfine se trouve en fort excès. Sa décomposition thermique donne **1** et un produit rouge-brun dont nous n'avons pas pu déterminer la nature. Le norbornène est déplacé de façon quantitative par réaction avec le monoxyde de carbone. Sa réactivité vis-à-vis des phosphines sera examinée dans les paragraphes suivants, alors que celle vis-à-vis de SO_2 [85.3] n'a malheureusement pas donné de produit caractérisable.

Tableau 2.4: Fréquences d'élongation infrarouge des carbonyles de **4**

Solvant	$\bar{\nu}$(CO)
THF	2086m, 2056vs, 2022s, 1945vw, 1886vw, 1850s, 1816m

En solution dans THF, les absorbtions à 1850 et à 1816 cm^{-1} *indiquent que* **4** a des CO pontés.

Le spectre ^{1}H-RMN (CD_2Cl_2, 200 K) est le suivant: δ 4,42 (s, 2H), *H-C = 2+3*; 2,81 (s, 2H), têtes de pont, *1+4*; 1,45 (m, 2H), *5n+6n*; 1,13 (s, 2H), 7a+7s; 0,78 (m, 2H), *5x+6x*. Ce spectre est similaire à celui de $Ir_4(CO)_{11}(NBN)$ [86.1].

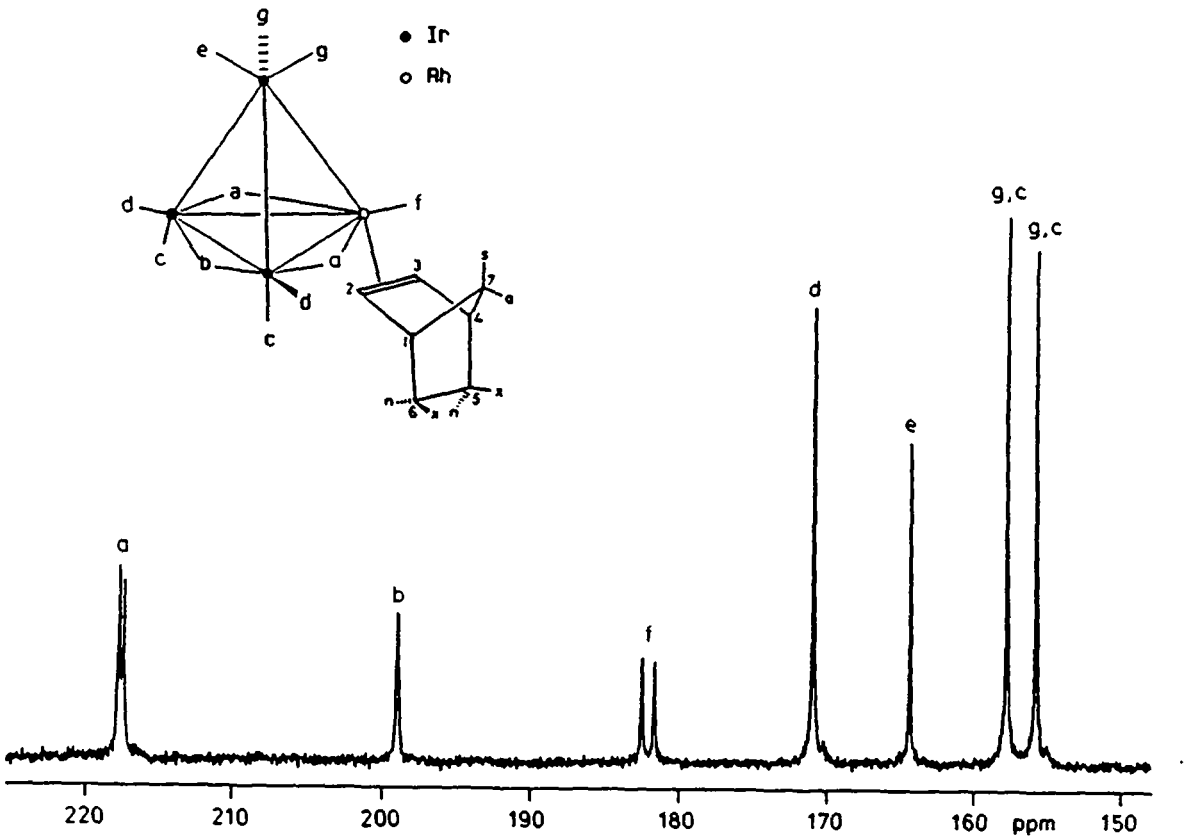


Fig. 2.4: Spectre ^{13}C-RMN de **4** dans CD_2Cl_2 à 233 K

Le spectre ^{13}C-RMN de **4** dans CD_2Cl_2 est bloqué à 233 K (Fig 2.4) et présente 7 résonances d'intégrations relatives 2:1:1:2:1:2:2. Les δ sont: 217,5 (d, J(C,Rh) = 29,1 Hz), *a*; 199,5 (s), *b*; 181,9 (d, J(C,Rh) = 78,5 Hz), *f*; 170,7(s), *d*; 164,1(s), *e*; 157,6(s), *c ou g*; 155,4 ppm (s), *c ou g*. L'attribution des signaux a été effectuée sur la base des intégrations relatives, des couplages observés et par comparaison avec les spectres de **2** et **3**. Dans la région des carbonyles pontés, les signaux à 217,5 et 199,5 ppm correspondent respectivement aux carbonyles *a* et *b*. Le doublet (J = 29,1 Hz) de *a* correspond bien au couplage d'un carbonyle ponté avec le rhodium. Dans la région des carbonyles radiaux, les résonances à 181,9 et 170,8 ppm sont attribuées respectivement aux carbonyles *f* (la constante de 78,5 Hz correspond au couplage géminal d'un carbonyle avec le rhodium) et *d*. La résonance à 164,1 ppm est attribuée au carbonyle *e* se trouvant en position pseudo-*trans* par rapport à la mono-oléfine. Les deux derniers signaux à 157,6 et 155,4 ppm sont attribués aux carbonyles *c* et *g* sans pouvoir les distinguer. L'enregistrement d'un spectre 2D-COSY à 183 K (Fig 2.5) avec une largeur spectrale de 6952 Hz dans la dimension de F1 et 3476 Hz dans F2 montre en effet deux couplages C,C; le premier entre les signaux à 217,5 et 199,6 ppm des carbonyles pontés *a* et *b* et le deuxième entre les résonances à 157,6 et 155,4 ppm des carbonyles *c* et *g* en position pseudo-*trans* mutuelles.

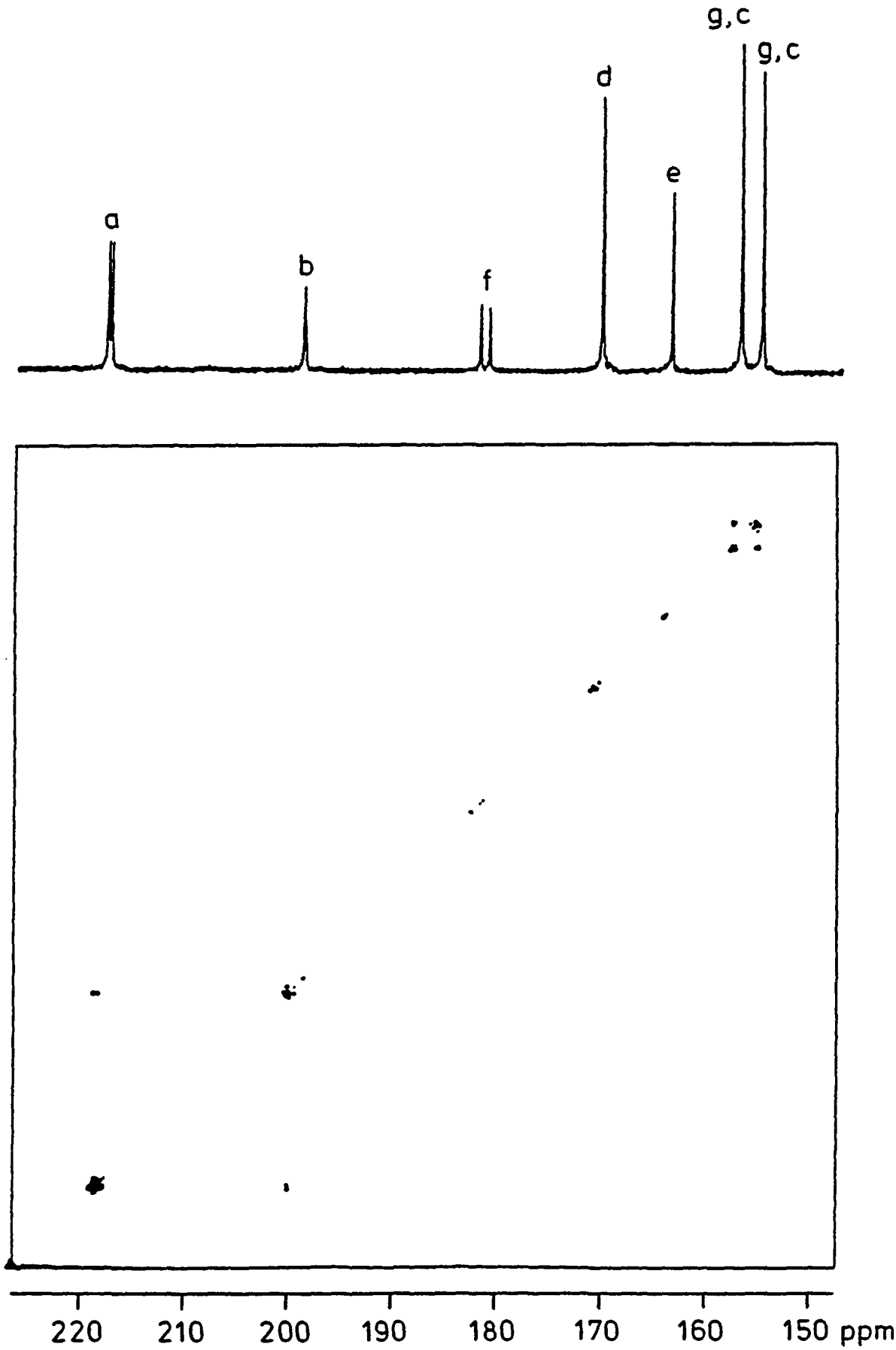


Fig. 2.5: Spectre 2D-COSY de **4** dans CD_2Cl_2 à 203 K

$Ir_3Rh(CO)_{11}(PPh_3)$ (5,6)

Plusieurs composés du type $[M_4(CO)_{11}L]$ avec M = Co, Rh, Ir ont été synthétisés avec la triphénylphosphine [76.3] et d'autres phosphines monodentées [77.1]. Lorsque M = Co, une seule triphényphosphine a pu être introduite sans casser le squelette du cluster tétranucléaire [81.4]. Dans le cas du rhodium et de l'iridium, les dérivés $[M_4(CO)_{12-x}L_x]$ avec $x \leq 4$ ont été synthétisés avec la triphénylphosphine et d'autres phosphines tertiaires aliphatiques [81.5].

Parmi les dérivés des clusters mixtes tétranucléaires de la colonne 9 avec un ligand phosphoré, $Co_3Rh(CO)_{12-x}L_x$ et $Co_2Rh_2(CO)_{12-x}L_x$ ($x \leq 3$, $L = P(OMe)_3$) [80.3] sont connus depuis 1980. Cependant, pour x = 1, les auteurs ne donnent aucune indication sur le site de coordination de la phosphite, ni sur la géométrie des clusters. Par contre, lorsque x = 3, une phosphite est liée au rhodium et chacune des deux autres à un atome de cobalt. La présence de deux doublets (J(Rh,P) = 230 Hz, J (Rh,P) = 223 Hz) indique la présence d'isomères, le ligand se trouvant en position axiale ou radiale par rapport à la face basale du tétraèdre. Les phosphores liés aux atomes de cobalt n'ont cependant pas pu être observés par ^{31}P-RMN. Récemment, *Braunstein et al* [91.8] ont synthétisé des clusters $MCo_3H(CO)_{11}L$ avec M = Fe, Ru et $L = PPh_2H$, PPh_3, où la phosphine est liée à l'atome de rhodium en position axiale. Dans les clusters $Co_2Rh_2(CO)_{12-x}(PF_3)_x$ (x = 1, 2) [78.2], la trifluorophosphine est toujours coordinée sur l'atome de rhodium, même quand x = 2. Dans le cas de $Co_2Rh_2(CO)_{11}(PEt_3)$ [86.3], la phosphine est coordinée au rhodium et se trouve en position axiale par rapport à la face basale pontée qui comporte deux atomes de rhodium et un atome de cobalt. Ceci a été confirmé par la résolution de la structure cristalline de $Co_2Rh_2(CO)_{11}(PPh_3)$ [88.1] .

Nous avons synthétisé **5** par deux méthodes (A et B). La première est analogue à celle mise au point pour la synthèse des dérivés monosubstitués de $Ir_4(CO)_{12}$ avec des mono et dioléfines [86.1].

$$\underset{(\mathbf{1})}{Ir_3Rh(CO)_{12}} + [NEt_4]X \longrightarrow \underset{(X = Br, \mathbf{2};\ X = I, \mathbf{3})}{NEt_4\,[Ir_3RhX(CO)_{11}]} + CO$$

$$\underset{(\mathbf{2}\text{ ou }\mathbf{3})}{NEt_4\,[Ir_3RhX(CO)_{11}]} + PPh_3 + Ag[ClO_4] \xrightarrow{263K} \underset{\mathbf{5}\ (66\ \%)}{Ir_3Rh(CO)_{11}PPh_3} + NEt_4[ClO_4] + AgX$$

Schéma 2.3: Méthode de synthèse A de **5**

L'avantage de cette voie de synthèse par rapport à la réaction directe de la triphénylphosphine sur le cluster dodécarbonyle est de permettre d'opérer à basse température dans des conditions de travail plus modérées. Il en résulte une meilleure sélectivité qui permet d'obtenir presque quantitativement le produit monosubstitué. L'analyse du produit brut par c.c.m. (CH_2Cl_2/hexane 1:1) donne une tache orange majoritaire de **5** ainsi que des traces d'un produit orange non identifié .

Tableau 2.5: Fréquences d'élongation infrarouge des carbonyles de **5**

Solvant	$\bar{\nu}$(CO)
CH_2Cl_2	2076m, 2051s, 2016s, 1984m, 1845m, 1826m, 1810m

Les absorptions à moins de 1900 cm^{-1} indiquent que **5** a des CO pontés en solution.

Le spectre ^{1}H-RMN ($CDCl_3$, 298 K) de **5** présente un multiplet à 7,32 ppm correspondant aux hydrogènes aromatiques de la triphénylphosphine.

Le spectre ^{31}P-RMN (CD_2Cl_2, H_3PO_4 comme référence externe) de **5** à température ambiante présente deux signaux d'intégrations relatives 3:1 à δ - 10,1 (s) et 8,9 ppm (d, J(P,Rh) = 122,2 Hz). Le $\Delta\delta$ (= δ_{Pcoord} - δ_{Plibre}) [87.1] vaut - 5,3 pour le singulet et + 13,7 pour le doublet. Pour une phosphine se trouvant en position axiale, les valeurs $\Delta\delta$ observées sont négatives ou proches de zéro, alors que pour une phosphine radiale coordinée à l'iridium les $\Delta\delta$ sont compris entre + 17 et + 24 ppm. Il en résulte que le singulet à - 10,1 ppm peut être attribué à un phosphore coordiné sur un atome d'iridium en position axiale. Dans le cas de $Co_2Rh_2(CO)_{11}PPh_3$ [88.1], dont la structure a pu être résolue, on observe un couplage J(P,Rh) = 124 Hz et un $\Delta\delta$ = 27,1 ppm pour la triphénylphosphine coordinée en position axiale. En accord avec les observations faites par *G. Suardi* [91.4] sur $Ir_2Rh_2(CO)_{11}(PPh_3)$, on peut donc attribuer le doublet à 8,9 ppm à une triphénylphosphine coordinée en position axiale à un atome de rhodium d'un autre isomère. Le rapport entre les deux signaux varient irréversiblement avec le temps en faveur du singulet et avec la température alors que la somme des intégrations reste constante: ceci nous permet de conclure à la présence de deux isomères structuraux. Nous appellerons **5** l'isomère portant la phosphine sur l'atome de rhodium et **6** celui avec la phosphine sur l'iridium, **5** étant l'isomère *cinétiquement formé* et **6** l'isomère thermodynamiquement stable.

Afin de pouvoir attribuer correctement les résonances des deux isomères, nous avons choisi d'effectuer nos mesures sur un échantillon où le rapport des deux isomères est différent de 1. Le spectre ^{13}C-RMN de **5,6** (Fig. 2.6) enrichi en ^{13}C (environ 30 %) est bloqué à 190 K et révèle la présence de deux isomères dans un rapport de 1,25 en faveur de **6**.

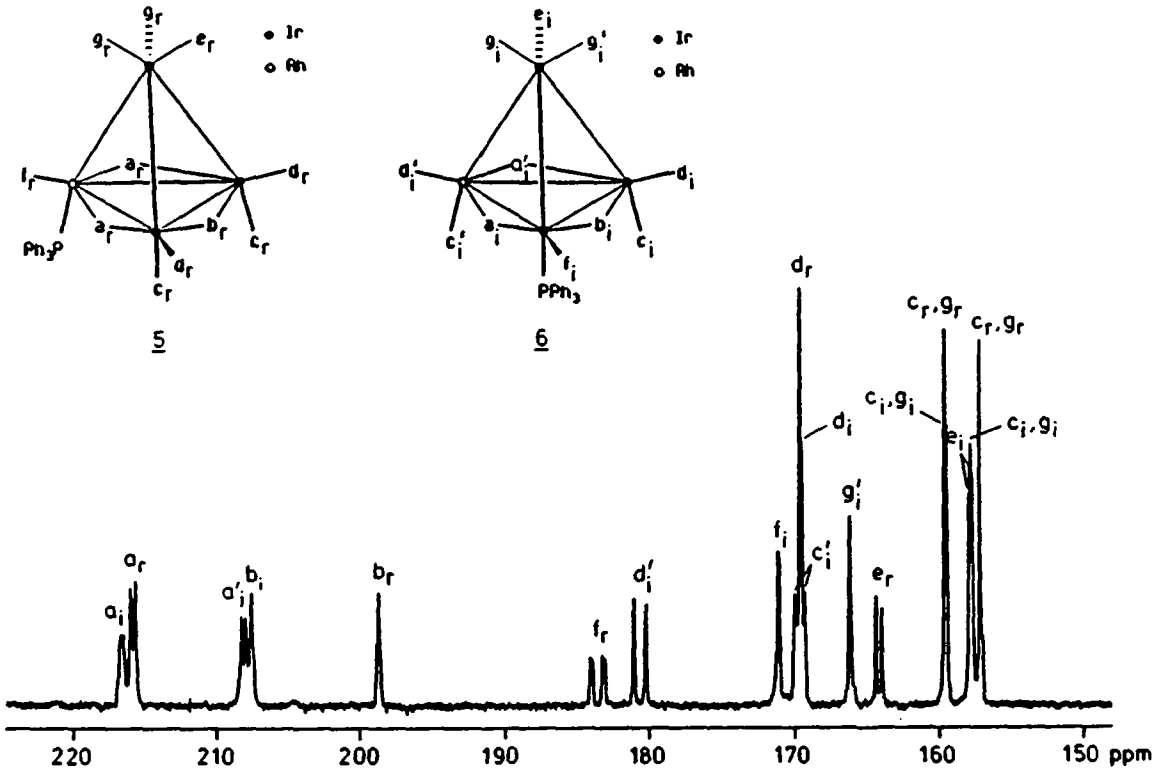


Fig. 2.6: Spectre ^{13}C-RMN du mélange d'isomères (**5**,**6**) dans CD_2Cl_2 à 190 K (**6**/**5** = 1,25)

L'isomère **5** portant la phosphine sur le rhodium comporte 7 résonances d'intégrations relatives 2:1:1:2:1:2:2. L'isomère **6** ayant la phosphine coordonnée à l'iridium comporte 11 résonances d'intégrations relatives égales.

L'attribution des signaux a été effectuée sur la base des couplages C-Rh et C-P observés, d'après les intégrations relatives et d'après un spectre 2D-COSY (Fig. 2.10) du mélange d'isomères qui a permis de mieux attribuer les signaux de l'isomère **6**.

La méthode de synthèse A conduit à des rapports entre les deux isomères **5** et **6** d'environ 3 en faveur de l'isomère **5** qui est cinétiquement favorisé. Le réarrangement intramoléculaire des carbonyles lorsque l'halogénure est déplacé est un processus plus rapide que la formation de la liaison entre la phosphine et le rhodium. Cela a comme conséquence de permettre à la phosphine de se coordiner aussi sur l'atome d'iridium et de former ainsi **6**. La méthode de synthèse B que nous proposons permet d'obtenir **5** avec un rendement supérieur à 58% et une sélectivité supérieure à 94 %.

i) $Ir_3Rh(CO)_{12} + [NEt_4]X \longrightarrow NEt_4[Ir_3RhX(CO)_{11}] + CO$
(**1**) (X = Br, **2**; x = I, **3**)

ii) $NEt_4[Ir_3RhX(CO)_{11}] + NBN + Ag[ClO_4] \longrightarrow Ir_3Rh(CO)_{11}(NBN) + NEt_4[ClO_4] + AgX$
(**2** ou **3**) (**4**, in situ)

iii) $Ir_3Rh(CO)_{11}(NBN) + PPh_3 \longrightarrow Ir_3Rh(CO)_{11}(PPh_3) + NBN$
(**4**, in situ) (58 % , **5**/**6** = 16)

Schéma 2.4: Méthode de synthèse B de **5**

Nous avons dirigé la synthèse décrite dans le schéma 2.4 vers l'isomère **5**. Nous avons remplacé l'halogénure par le norbornène, lequel est déplacé quantitativement par la triphénylphosphine sans recourir à des sels d'argent. La substitution nucléophile se faisant plus rapidement sur le rhodium, on obtient ainsi l'isomère **5** pur. Le stade iii) de la réaction a été effectué dans un tube RMN. L'isomère **5** a pu être observé pur en solution (selon le spectre ^{13}C-RMN) après remplacement quantitatif de l'oléfine par la triphénylphosphine.

Tableau 2.6.: Fréquences d'élongation infrarouge des carbonyles de **5**

Solvant	$\overline{\nu}$(CO)
CH_2Cl_2	2075s, 2047vs, 2016vs, 1988m, 1935m, 1847m

Les absorptions à 1847 et 1773 cm^{-1} indique que **5** a des CO pontés en solution.

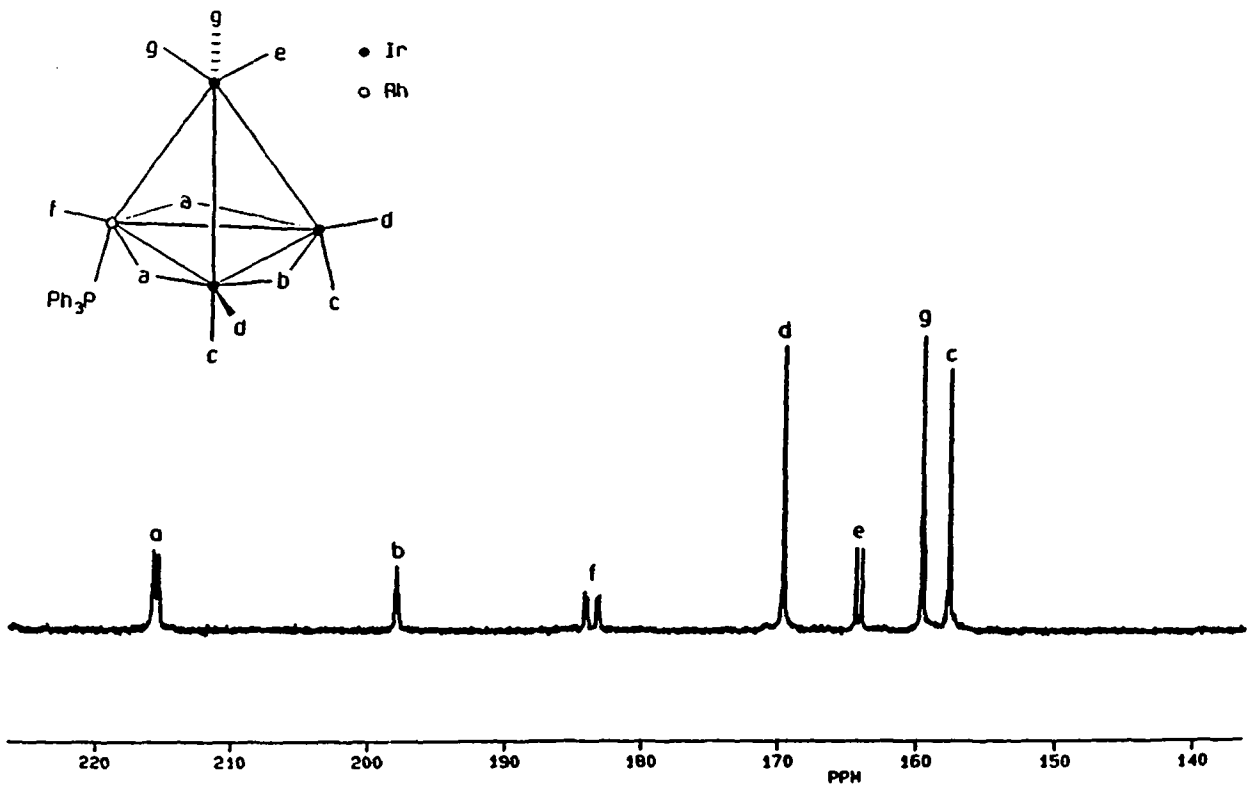


Fig. 2.7: Spectre ^{13}C-RMN de **5** dans CD_2Cl_2 à 250 K

Le spectre ^{13}C-RMN de l'isomère **5** (Fig. 2.7) comporte 7 résonances d'intégrations relatives 2:1:1:2:1:2:2. Les δ sont les suivants: 215,5 (dd, J(C,Rh) = 32,0 Hz, J(C,P) = 6 Hz), a_r; 198,3 (t, J(C,P) = 9,1 Hz), b_r; 183,7 (dd, J(C,Rh) = 78,0 Hz, J(C,P) = 6,4 Hz), f_r; 169,7 (s), d_r; 164,2 (d, J(C,P) = 32 Hz), e_r; 159,6 (s), g_r ou c_r; 157,3 (s), g_r ou c_r. L'attribution effectuée est en accord avec le spectre 2D-COSY du mélange. La somme des intégrations des signaux à 183,7 et 169,7 correspond à 3 CO radiaux, ce qui confirme la position axiale de la phosphine.

D'après les observations effectuées en ^{13}C-RMN et ^{31}P-RMN, on a constaté que le rapport entre les intégrations des deux isomères varie en faveur de **6** sans apparition d'autres résonances ou d'autres produits de dégradation; il y a donc isomérisation entre **5** et **6**. Suite à un réarrangement intramoléculaire qui devra être étudié, la phoshine se déplace sur l'atome d'iridium pour donner lieu à l'isomère **6** qui est thermiquement favorisé. Une solution de **5** et **6** dans un rapport 4:1 a été chauffée dans un tube RMN à 313 K. Toutes les heures, une mesure en ^{13}C-RMN et ^{31}P-RMN à 213 K a indiqué que le rapport entre les deux signaux passait de 4:1 à 1:6.

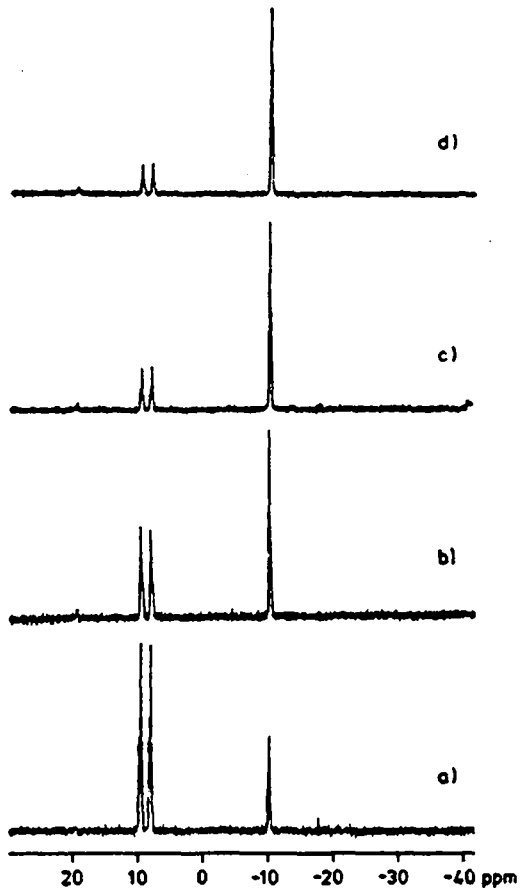


Fig. 2.8: Spectres ^{31}P-RMN (CD_2Cl_2; 213 K) de l'isomérisation thermique **5** $\rightleftharpoons$ **6** (313 K)
a) mélange initial; b) après 1 h; c) après 2 h; d) mélange final après 3 heures

L'isomérisation conduisant à un équilibre (c.f. chap. 3) entre les deux isomères, il est donc impossible d'obtenir **6** pur par cette méthode. De plus, **5** et **6** ne sont pas séparables par chromatographie conventionnelle, ni par m.p.l.c.; nous avons alors dû recourir à la synthèse d'un dérivé afin d'obtenir l'isomère **6** pur .

La méthode de synthèse découle des résultats obtenus sur $Rh_4(CO)_{12}$ et $Ir_4(CO)_{12}$ et est basée sur la plus grande réactivité du rhodium, par rapport à l'iridium, vis-à-vis d'une dioléfine (Schéma 2.5).

i) **5** + $Ir_3Rh(CO)_{11}(PPh_3)$ + NBD → **5** + $Ir_3Rh(CO)_9(NBD)(PPh_3)$ + 2 CO
(**6**) (45%, **15**)

ii) $Ir_3Rh(CO)_9(NBD)(PPh_3)$ + 2 CO → $Ir_3Rh(CO)_{11}(PPh_3)$ + NBD
(**15**) (88 %, **6**)

Schéma 2.5.

L'isomère **5** ne réagit pas avec le NBD dans les conditions où la dioléfine déplace 2 CO coordinés au rhodium dans **6** donnant $Ir_3Rh(CO)_9(NBD)(PPh_3)$ (**15**). Le complexe **15** ne possède pas le même R_f que les isomères; de ce fait, il peut être séparé par chromatographie sur colonne. Sa réaction avec le monoxyde de carbone aboutit à l'isomère **6** pur.

Tableau 2.7: Fréquences d'élongation infrarouge des carbonyles de **6**

Solvant	$\bar{\nu}$(CO)
CH_2Cl_2	2065s, 2039vs, 2015vs, 1985m, 1939m, 1830s

Les absorptions à $\bar{\nu} < 1900$ cm^{-1} indiquent que **6** a des CO pontés en solution.

Le spectre ^{13}C-RMN de l'isomère **5** (Fig. 2.7) comportant 7 résonances a été presenté auparavant. Le spectre ^{13}C-RMN (CD_2Cl_2) de l'isomère **6** enrichi en ^{13}C (environ 30 %) comporte 11 résonances d'intégrations relatives égales. Les δ sont les suivants: 216,6 (dd, J(C,Rh) = 24 Hz, J(C,P) = 6 Hz), a_i; 207,9 (d, J(C,Rh) = 25 Hz), a'_i; 207,5 (t, J(P, C) = 6Hz), b_i; 180,5 (d, J(C,Rh) = 75 Hz), d'_i; 171,0 (d, J(C,P) = 13 Hz), f_i; 169,5 (s), d_i; 169,4 (d, J(C,Rh) = 64 Hz), c'_i; 166,0 (s), g'_i; 159,2 (s), g_i ou c_i; 157,6 (d, J(C,P) = 26 Hz), e_i; 157,6 (s), c_i ou g_i. Dans la région des carbonyles pontés, b_i est distingué par l'absence de couplage J(C,Rh) et a'_i par l'absence de couplage J(C,P). Dans la région des carbonyles radiaux, d'_i est distingué de f_i et d_i par son couplage avec le rhodium et f_i par son couplage avec le phosphore. La résonance c'_i est distinguée de celle de c_i par le couplage J(C,Rh), celle de e_i est unique par son couplage pseudo-*trans* avec le phosphore. L'attribution effectuée est en accord avec le spectre 2D-COSY du mélange d'isomères (Fig. 2.10).

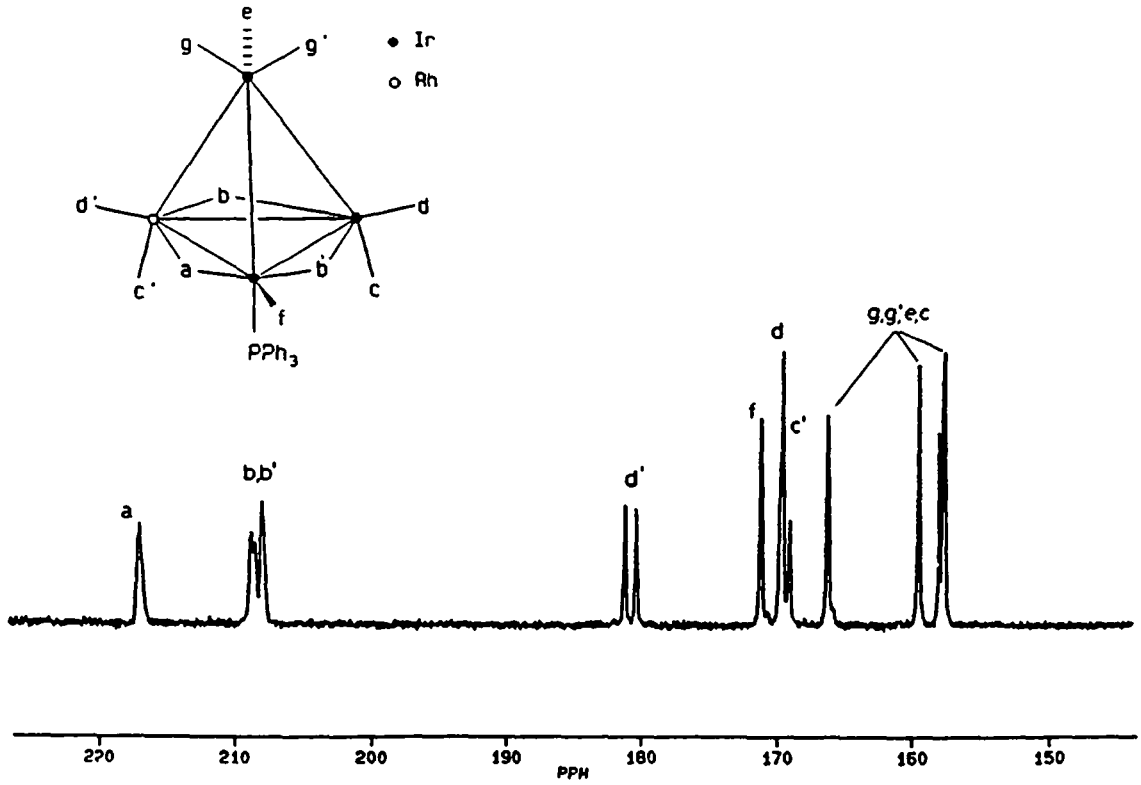


Fig. 2.9: Spectre ^{13}C-RMN de **6** dans CD_2Cl_2 à 170 K

L'isomère **5** donne lieu à trois couplages C,C: entre les signaux à 215,5 et 198,3 ppm des carbonyles pontés a_r et b_r, entre le signal à 183,7 et celui à 169,7 ppm des carbonyles f_r et d_r ce qui confirme leur attribution à 3 positions radiales et entre la résonance à 159,3 et celle à 157,0 ppm des carbonyles en positions pseudo-*trans* mutuelles g_r et c_r. Ces deux derniers ne peuvent cependant pas être distingués individuellement. Le couplage *cis* des CO radiaux est effectivement plus faible que ce couplage pseudo-*trans*. Le signal à 164,2 n'a pas de couplage C,C ce qui confirme son attribution au carbonyle e_r en position pseudo-*trans* par rapport à la phosphine.

Le fait que la phosphine se coordine à l'atome d'iridium dans **6** provoque un éclatement des signaux. Le spectre comporte 11 résonances avec six couplages C,C: entre les signaux à 216,6 et à 207,9 ppm des carbonyles pontés a_i et a'_i , entre les signaux à 207,9 et à 207,5 ppm des carbonyles pontés a'_i et b_i, entre ceux à 216,6 et 207,5 ppm des carbonyles pontés a_i et b_i, entre les signaux à 180,5 et 169,5 ppm des carbonyles radiaux d'_i et d_i ce qui permet de distinguer d'_i de c'_i , entre ceux à 169,4 et 166,0 ppm des carbonyles en positions pseudo-*trans* c'_i et g'_i ce qui permet de distinguer g'_i de g_i et enfin entre les signaux à 159,2 et 157,6 ppm des carbonyles g_i et c_i en positions pseudo-*trans* mutuelles. Le signal à 157,6 ppm n'a pas de couplage C,C, il est donc attribué au carbonyle

e_i en position pseudo-*trans* par rapport à la triphénylphosphine. Les carbonyles g_i et c_i ne peuvent pas être distingués individuellement.

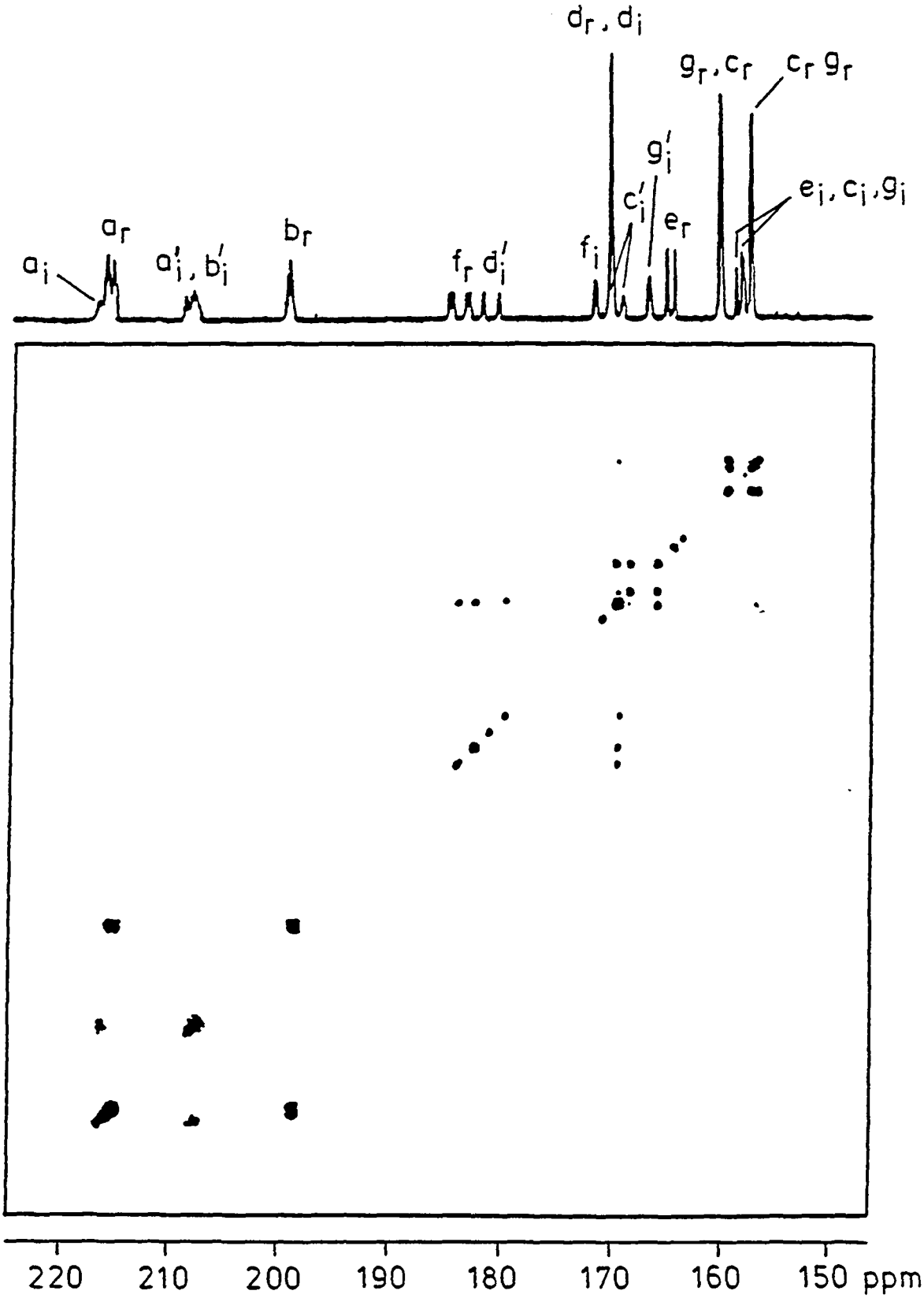


Fig. 2.10: Spectre 2D-COSY de **5,6** dans CD_2Cl_2 à 170 K (F1 = 4000, F2 = 2000 Hz)

$Ir_3Rh(CO)_{11}(\overline{COCH_2CH_2O})$ (7)

Les premiers dérivés carbéniques de clusters carbonyles datent de 1985 et ont été synthétisés *R.J. Angelici et al.* [85.4] [88.5] à partir de complexes des métaux de transition de la colonne 8. Depuis, *R. Ros* a synthétisé en collaboration avec notre groupe de recherche des clusters carbéniques dérivés de $Ir_4(CO)_{12}$. La synthèse directe à partir de $Ir_4(CO)_{12}$ conduit à l'obtention de produits monosubstitués (**19**), disubstitués (**VI**) [91.4] et trisubstitués (**20**) que nous discuterons dans le chapitre 4. Il était prévisible que $Ir_3Rh(CO)_{12}$ soit susceptible à une attaque nucléophile puisqu'il possède, comme $Ir_4(CO)_{12}$, des carbonyles ayant des nombres d'onde élevés (env. 2100 cm^{-1}). Effectivement, par cette méthode nous avons pu obtenir les premiers dérivés carbéniques **7** et **14** d'un cluster mixte de rhodium et d'iridium.

La réaction se fait dans l'oxiranne en présence de bromoéthanol et de NaBr. L'oxyranne s'insère par attaque nucléophile sur le(s) CO coordiné(s) au métal et, par élimination d'un ion bromure, un dérivé dioxocarbénique prend la place du carbonyle. Cette réaction conduite sur $Ir_3Rh(CO)_{12}$ donne lieu à des produits du type bromoRhdioxocarbène, ainsi qu'à des produits de décomposition. Des essais effectués sans utiliser de bromure ont conduit aux mêmes résultats. Au lieu de l'oxiranne, le bromure libéré réagit donc en premier pour donner lieu à **2**, produit non désiré. Nous avons donc décidé de protéger l'atome de rhodium du cluster **1** en le faisant réagir avec un ligand chélatant et facilement déplaçable par le monoxyde de carbone. Nous avons décidé de coordiner le rhodium par le norbornadiène, qui est ensuite déplacé quantitativement par CO, alors que d'après les observations effectuées sur **19** et **VI** le carbène ne l'est pas.

$$\underset{\textbf{(11)}}{Ir_3Rh(CO)_{10}(NBD)} + C_2H_4O \xrightarrow{\text{cat.}} \underset{\textbf{(14, 61 \%)}}{Ir_3Rh(CO)_9(\overline{COCH_2CH_2O})(NBD)}$$

cat. = $BrCH_2CH_2OH$ + NaBr

$$\underset{\textbf{(14)}}{Ir_3Rh(CO)_9(\overline{COCH_2CH_2O})(NBD)} + 2CO \rightarrow \underset{\textbf{(7, 84 \%)}}{Ir_3Rh(CO)_{11}(\overline{COCH_2CH_2O})} + NBD$$

Schéma 2.6.

La chromatographie du mélange réactionnel permet, après recristallisation, d'obtenir $Ir_3Rh(CO)_{11}(COCH_2CH_2O)$ (**7**) avec un rendement global de 51 %.

Tableau 2.8: Fréquences d'élongation infrarouge des carbonyles de **7**

Solvant	$\overline{\nu}$(CO)
THF	2034s, 2008sh, 1983vs, 1940w, 1831m

Les absorptions à 1831 et 1796 cm^{-1} indiquent que **7** a des CO pontés en solution dans THF.

Le spectre ^{13}C-RMN de **7** enrichi en ^{13}C (environ 40 %) est bloqué à 173 K (Fig. 2.11) et comporte 11 résonances dont 10 d'intégrations relatives égales et une d'intégration relative de 0,7 à 193,5 ppm: δ 217,9 (m), *a* ou *a'*; 211,8 (dd; J(C,Rh) = 26,0 Hz, J(C,C) = 8 Hz), *a* ou *a'*; 208,6 (t, J(C,C) = 8 Hz), *b*; 193,5 (s), *C*OO*; 181,6 (d, J(C,Rh) = 74 Hz), *d'*; 173,9 (s), *d* ou *f*; 171,0 (s), *d* ou *f*; 167,5 (s), *g'*; 165,5 (d, J(C,Rh) = 64 Hz), *c'*; 160,5 ppm (s), *c* ou *g*; 156,8 ppm (s), *e*; 155,1 ppm (s), *c* ou *g*. Les groupes méthylènes du carbène (d'abondance naturelle) apparaissent sous forme d'un triplet (J(C,H) = 160,6 Hz) à δ 70,8 ppm. La présence de deux carbonyles terminaux couplant avec le rhodium indique que le carbène est lié à l'iridium. Les 3 premiers signaux sont clairement dus à 3 CO pontés. La présence de 3 résonances dans la région des carbonyles radiaux implique que le carbène est axial par rapport au plan basal.

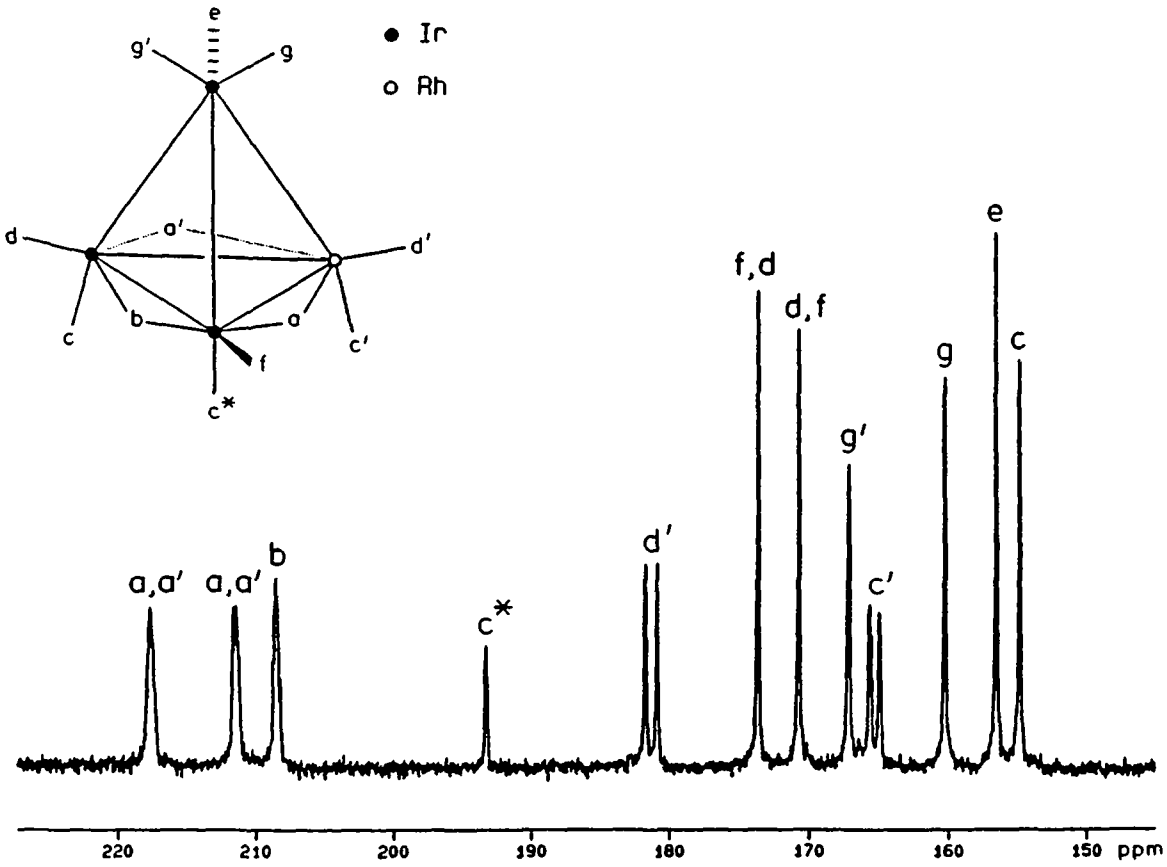


Fig. 2.11: Spectre ^{13}C-RMN de **7** dans CD_2Cl_2 à 173 K

L'attribution des carbonyles radiaux et apicaux a été possible par l'enregistrement d'un spectre 2D-COSY (Fig. 2.12) à 173 K avec une largeur spectrale de 7042 Hz dans la dimension F1 et de 3521 Hz dans F2. Les couplages observés sont les suivants: entre les signaux à 193,5 et 156,8 ppm du ligand carbénique *C*OO* et du carbonyle *e* se trouvant en position pseudo-*trans*, ce qui permet de distinguer *e* des 2 autres carbonyles apicaux; entre les signaux à 165,5 et 167,5 ppm du carbonyle axial *c'* et du carbonyle en position pseudo-

trans g', ce qui permet de distinguer *g'* de *g*, et enfin entre les signaux à 160,5 et 155,1 des carbonyles se trouvant en position pseudo-*trans* mutuelles *c* et *g*. Ces deux derniers ne peuvent pas être distingués individuellement. Les couplages C,C entre le signal à 208,6 et ceux à 217,9 et à 211,8 ppm des carbonyles pontés ne permettent pas de distinguer *a* de *a'*. Ils permettent cependant de distinguer *b*, car dans tous les clusters Ir_3Rh nous n'avons pas observé de couplage C,C entre 2 CO pontés à un atome de rhodium.

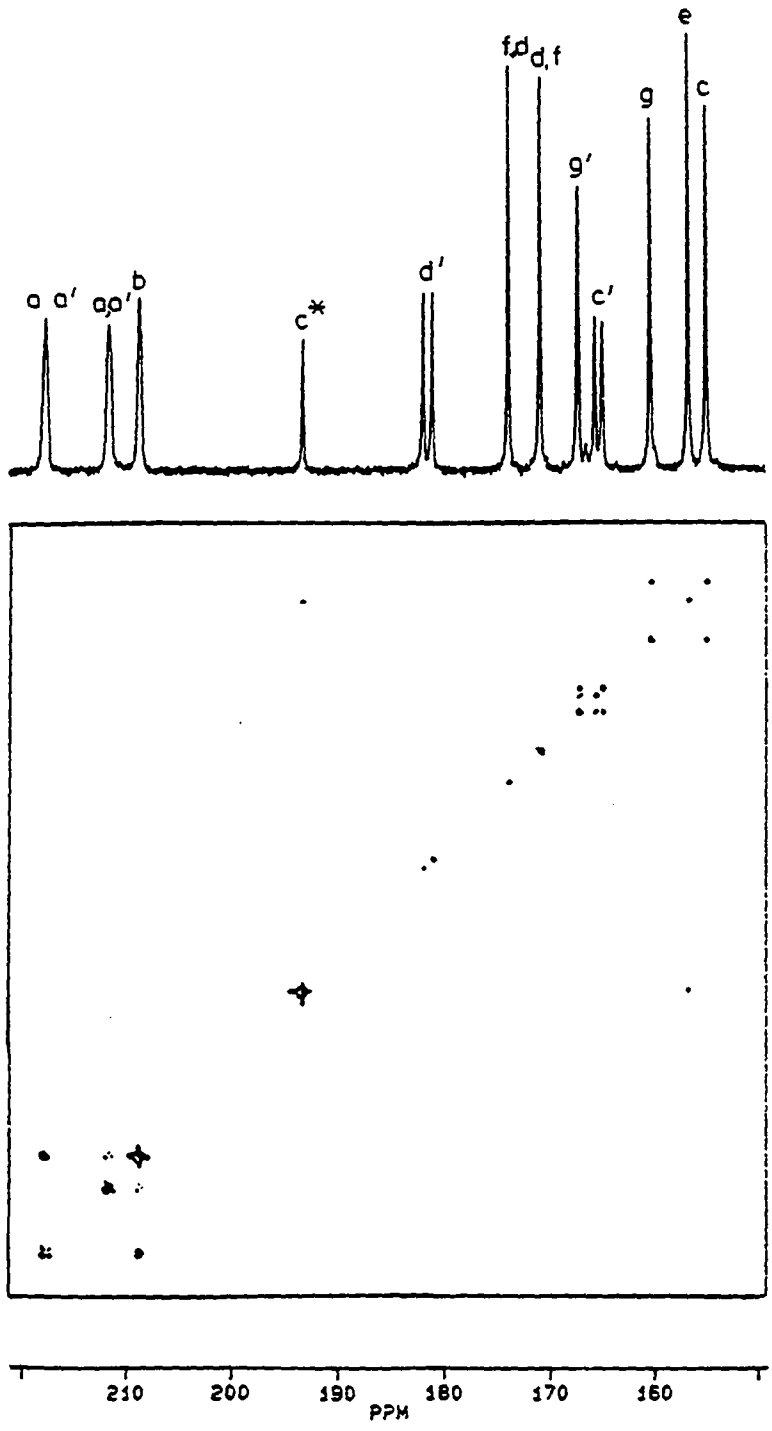


Fig. 2.12: Spectre 2D-COSY de **7** dans (D_8)THF à 173 K

2.3 SYNTHESE DES DERIVES DISUBSTITUES

Nous avons étudié la réactivité de $Ir_3Rh(CO)_{12}$ (**1**) vis-à-vis d'une diphosphine (dppm), d'une diarsine (diars) et vis-à-vis de deux dioléfines (NBD, COD). Les dérivés disubstitués que nous avons synthétisés et caractérisés sont les suivants: $Ir_3Rh(CO)_{10}$(dppm) (**8i,8r**), $Ir_3Rh(CO)_{10}$(diars) (**9**), $Ir_3Rh(CO)_{10}$(NBD) (**10**) et $Ir_3Rh(CO)_{10}$(COD) (**11**).

$Ir_3Rh(CO)_{10}$(dppm) (8i,8r)

Une grande variété de clusters disubstitués avec des diphosphines du type $Ir_4(CO)_{10}$(L-L) ont été préparés [85.5][86.5]. Dans le cas des diphosphines, la longueur de la chaîne de $Ph_2P(CH_2)_nPPh_2$ détermine la géométrie du cluster [90.4]. Si la chaîne est courte ($n < 3$), les atomes de phosphore sont en positions axiales sur deux atomes d'iridium différents. C'est par exemple le cas de $Ir_4(CO)_{10}(\mu_2$-dppm) (VII) qui a un seul isomère structural avec une face basale pontée par trois carbonyles [88.2]. Il a été synthétisé à partir de $NEt_4[Ir_4Br(CO)_{11}]$ (I) à basse température en utilisant un léger excès (10 %) de dppm. L'entrée du deuxième phosphore après élimination du bromure par un sel d'argent ne pose aucun problème et les rendements varient entre 65 et 95 % selon la diphosphine. Des composés tétrasubstitués du type $Ir_4(CO)_8$(L-L)$_2$ [85.5] sont aussi connus dans la littérature.

Quelques exemples de dérivés de $Rh_4(CO)_{12}$ et $Co_4(CO)_{12}$ avec une ou deux diphosphines sont connus dans la littérature et les complexes suivants ont été synthétisés : $Co_4(CO)_{10}$(dppe) et $Rh_4(CO)_8$(dppe)$_2$ [72.3].

$Ir_2Rh_2(CO)_{10}(\mu_2$-dppm) a été synthétisé par *G. Suardi* [91.4] et la structure a été résolue. Dans ce cluster, la face basale pontée par trois carbonyles comporte deux atomes de rhodium et un atome d'iridium. La position apicale du tétraèdre est occupée par le deuxième atome d'iridium. La diphosphine est liée en position bis(axiale) à un atome de rhodium et à un atome d'iridium. La réaction de substitution du dppm a été effectuée directement sur le cluster dodécacarbonyle avec des rendements de l'ordre de 90 %. Le complexe cinétiquement favorisé, portant le dppm coordiné aux deux atomes de rhodium, n'a pas été observé. Aucune évidence aussi du complexe thermodynamiquement favorisé portant le dppm coordiné à deux atomes d'iridium qui obligerait ainsi un atome de rhodium à occuper la position apicale du cluster. Ce type de géométrie comportant un atome de rhodium apical n'a en effet jamais été observé et le cas le plus significatif est $IrRh_3(CO)_{12}$ dont la face pontée comporte trois atomes de rhodium et le sommet du tétraèdre est occupé par l'iridium [73.2].

Nous avons synthétisé $Ir_3Rh(CO)_{10}(dppm)$ (**8**) par la même méthode de synthèse que **5** (Schéma 2.7) afin d'obtenir le dérivé ayant la diphosphine coordinée sur le rhodium et sur l'iridium.

$$Ir_3Rh(CO)_{12} + [NEt_4]X \longrightarrow NEt_4[Ir_3RhX(CO)_{11}] + CO$$
(**1**) (X = Br, **2**; X = I, **3**)

$$NEt_4[Ir_3RhX(CO)_{11}] + NBN + AgClO_4 \xrightarrow{263K} Ir_3Rh(CO)_{11}(NBN) + NEt_4ClO_4 + AgX$$
(**4**)

$$Ir_3RhX(CO)_{11}(NBN) + dppm \xrightarrow{263K} Ir_3Rh(CO)_{10}(dppm) + NBN + CO$$
(**4**, in situ) (**8i**, **8r**, 56 %)

Schéma 2.7.

Le produit recristallisé donne par c.c.m. (CH_2Cl_2/hexane 1:1) une seule tache orange d'un cluster (ou d'un mélange de clusters) dont le spectre infrarouge est le suivant.

Tableau 2.9: Fréquences d'élongation infrarouge des carbonyles de **8**

Solvant	$\bar{\nu}$(CO)
THF	2066s, 2035s, 2006vs, 1958vw, 1870w, 1842vw, 1789m

Les absorptions de moyenne intensité à 1789 et 1739 cm^{-1} indiquent que le produit orange **8** en solution dans le THF a une géométrie avec des CO pontés.

Le spectre ^{31}P-RMN de **8** ((D6)acétone/H_3PO_4) est bloqué à 183 K et révèle la présence de deux isomères. Les δ des trois signaux d'intégration relative 1:9:1 sont: -28,5 (dd, J(P,Rh) = 122 Hz; J(P,P) = 40 Hz); - 43,1 (s); - 45,7 ppm (d, J(P,P) = 40 Hz). Les déplacement chimiques de coordination $\Delta\delta$ ont été calculés par rapport au δ du dppm libre à - 22,5 ppm. Les valeurs sont les suivantes: - 6 pour le doublet de doublet, - 20,6 pour le singulet et - 23,2 ppm pour le doublet. Nous nous trouvons dans le domaine des phosphines coordinées en positions axiales. Le couplage J(P,Rh) = 122 Hz est similaire à celui observé dans $Ir_2Rh_2(CO)_{10}(dppm)$ [91.4] et indique que le signal à - 28,5 ppm correspond à un phosphore lié au rhodium. Le couplage P-P de 40 Hz des deux résonances à -28,5 et - 45,7 ppm, ainsi que leurs intégrations relatives égales, permettent de les attribuer respectivement à un isomère de **8** ayant le dppm pontant une liaison rhodium-iridium. On appellera cet isomère **8r**. Le singulet à - 43,1 ppm est attribué à

l'isomère **8i** porteur d'un dppm ayant chaque atome de phosphore coordiné à un atome d'iridium. Le rapport entre les isomères **8i** et **8r** est de 4,5 en faveur de **8i** à 183 K.

Le spectre ^{13}C-RMN (CD_2Cl_2) de **8** enrichi en ^{13}C (env. 30 %) (Fig 2.13) est bloqué à 203 K et confirme la présence de deux isomères dans un rapport de 4,5.

L'isomère **8i** présente 7 résonances d'intégrations relatives 1:2:1:2:1:1:2 dont les δ valent: 224,7 (s), b_i; 215,8 (d, J(C,Rh) = 20 Hz), a_i; 182,9 (d,J(C,Rh) = 77 Hz), f_i; 177,6 (d, J(C,P) = 4 Hz), d_i; 173,5 (d, J(C,Rh) = 66 Hz), c_i; 169,5 (s), e_i; 158,6 (m), g_i.

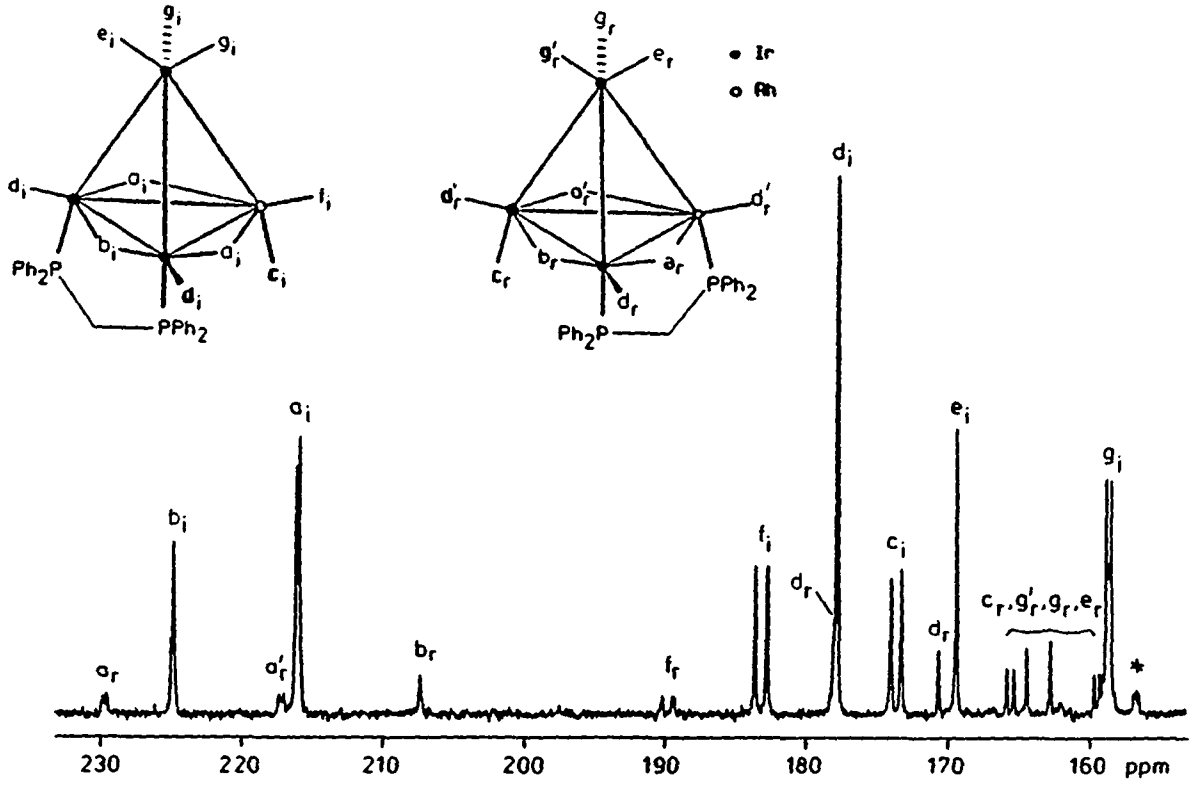


Fig. 2.13: Spectre ^{13}C-RMN (CD_2Cl_2) de **8** à 203K

Les résonances à 224,7 et 215,6 ppm sont clairement dues aux carbonyles pontés b_i et a_i qui sont distingués par leur intégration relative 1:2 et par le couplage C,Rh du second. Dans la région des carbonyles radiaux, f_i se distingue de d_i sans ambiguïté. L'intégration relative des signaux des carbonyles radiaux correspond à 3 CO, ce qui confirme que la diphosphine est en position bis(axiale). La résonance à 173,5 ppm présente un couplage C,Rh et correspond donc à l'unique carbonyle axial lié au rhodium (c_i). Les carbonyles apicaux e_i et g_i se distinguent par leurs intégrations relatives. On constate que le signal des carbonyles g_i ne correspond pas à un système de spin A_2X_2; ceci est peut-être dû à des angles diédraux légèrement différents résultant de la tension cyclique du ligand μ_2-dppm.

Par le fait qu'un des 2 atomes de phosphore du ligand dppm est lié au rhodium, le cluster **8r** a une géométrie C_1 et son spectre présente 10 résonances d'intégrations relatives égales. Les δ sont: 229,3 (d, J(C,Rh) = 22 Hz), a_r ou a'_r; 216,8 (d, J(C,Rh) = 22 Hz), a_r ou a'_r; 207,1(s), b_r; 189,6 (dd, J(C,Rh) = 80 Hz, J(C,P) = 9 Hz), f_r; 177,7 (s), f'_r ou d_r; 170,5 (s), f'_r ou d_r; 165,5 (d, J(C,P) = 44 Hz), g'_r ou g_r; 163,9 (s), e_r ou c_r; 162,6 (s), e_r ou c_r; 159,4(d, $J(C,P)_{max}$ = 42 Hz); g'_r ou g_r.

L'attribution complète des signaux n'a pas été possible. Néanmoins, les déplacements chimiques de coordination et les couplages observés permettent d'assigner les trois premiers signaux aux 3 carbonyles pontés, b_r se distinguant par l'absence de couplage C,Rh. Le doublet de doublet à 189,6 ppm est clairement assignable au carbonyle radial f_r. La somme des intégrations relatives de ce signal et des 2 singulets à 177,7 et 170,5 ppm correspond à trois carbonyles radiaux ce qui confirme que le dppm est coordiné en position bis(axiale). Les deux doublets à 159,4 et 165,5 ppm peuvent être attribués aux carbonyles g_r et g'_r en position pseudo-*trans* par rapport aux atomes de phosphore sans pouvoir les distinguer individuellement. Il en va de même pour les carbonyles c_r et e_r en positions pseudo-*trans* mutuelles.

En conclusion, malgré le fait que nous avons dirigé la synthèse vers **8r**, nous obtenons l'isomère **8i** à plus de 80 %; **8r** est donc l'isomère cinétique et **8i** l'isomère thermodynamiquement favorisé.

$Ir_3Rh(CO)_{10}$(diars) (9)

Les premiers travaux effectués [79.1] sur des dérivés de $Ir_4(CO)_{12}$ avec des arsines ou des diarsines ont montré que ses dernières constituent d'excellents ligands, car le fait que l'arsenic ne donne pas lieu à des couplages en RMN facilite l'étude des mécanismes de fluxionalité. De même que les diphosphines, la géométrie des dérivés avec des diarsines du type $Ir_4(CO)_{10}(Ph_2As(CH_2)_nAsPh_2)$ dépend de la longueur de la chaîne. Lorsque n = 1, *G. Suardi* a démontré que la diarsine été coordinée en position bis(axiale) par rapport à la base pontée du cluster [91.4]. Des complexes avec le bis(diméthylarsino)benzène-1,2 (diars) ont également été synthétisés par *R. Roulet et al.* [88.6] qui ont montré que le ligand diars chélate un atome d'iridium, avec un arsenic lié en position axiale et l'autre en position radiale par rapport à la face basale du cluster.

$Rh_4(CO)_{11}(AsPh_3)$ est connu [70.1], mais aucun complexe analogue avec le cobalt ou avec des clusters mixtes de la colonne 9 des métaux de transition.

Nous avons synthétisé **9** par la réaction du bis(diméthylarsino)benzène-1,2 avec $Ir_3Rh(CO)_{12}$ avec un rendement de 56 %. Contrairement à $Ir_4(CO)_{12}$, la réaction n'a pas nécessité l'emploi du dérivé halogénure, mais peut se faire directement sur le

dodécarbonyle. La réaction de substitution est irréversible et le complexe **9** à l'état de cristaux rouges est peu stable à l'air.

Tableau 2.10: Fréquences d'élongation infrarouge des carbonyles de **9**

Solvant	$\bar{\nu}$(CO)
CH_2Cl_2	2056s, 2025vs, 1995s, 1962w, 1815m, 1787m

Dans CH_2Cl_2, les absorptions à 1815, 1787 et à 1725 cm^{-1} indiquent que **9** a des CO pontés.

Le spectre ^{1}H-RMN (CD_2Cl_2) de **9** à 177 K présente 3 résonances d'intégrations relatives 2:3:3. Les δ sont: 7,81 (*m*), 1,80 (s) et 1,32 (s) ppm. La résonance à 7,81 d'intégration relative de 2 est due indiscutablement aux hydrogènes aromatiques de la diarsine. Les signaux à 1,80 et 1,32 ppm sont attribués aux groupes méthyles liés à l'arsenic. Ces deux derniers signaux coalescent à 263 K dans une unique résonance à 1,63 ppm, vraisemblablement en raison d'échanges de sites des carbonyles.

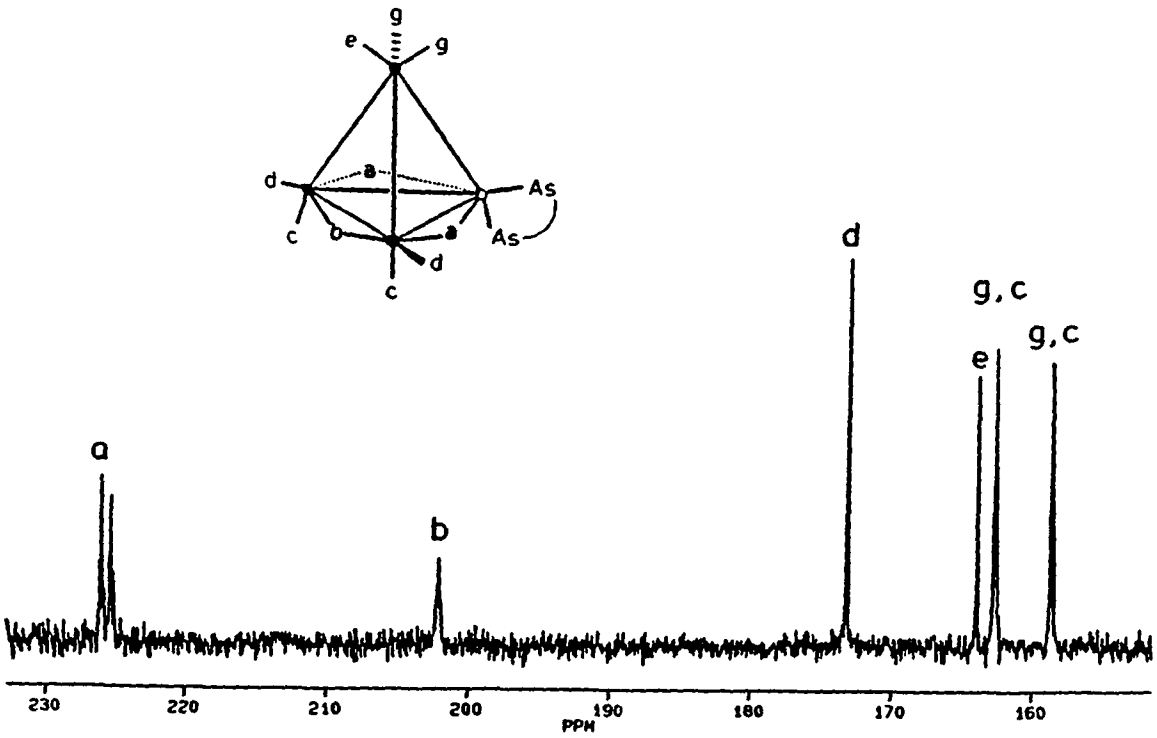


Fig. 2.14: Spectre ^{13}C-RMN de **9** dans CD_2Cl_2 à 180 K

Le spectre ^{13}C-RMN de **9** enrichi en ^{13}C (environ 30 %) est bloqué à 173 K (Fig. 2.14) et présente 6 résonances d'intégrations relatives 2:1:2:1:2:2. Les δ sont: 225,5 (dd, J(C,Rh) = 35 Hz, J(C,C) = 8 Hz), *a*; 201,9 (t, J(C,C) = 7 Hz), *b*; 173,1 (s), *d*; 163,9 (s), *e*; 162,7(t apparent, J(C,C) = 5 Hz), *g* ou *c*; 158,7 ppm (J(C,C) = 5 Hz), *g* ou *c*.

L'attribution des signaux a été effectuée sur la base des intégrations relatives et des couplages observés. Dans la région des carbonyles pontés, les signaux à 225,5 et 201,9 ppm correspondent respectivement aux carbonyles *a* et *b*, sans ambiguïté possible. Dans la région des carbonyles radiaux, la résonance à 173,1 ppm est attribuée aux carbonyles *d*. Le signal à 163,9 ppm est attribué à l'unique carbonyle apical *e*. Les deux dernières résonances à 162,7 et à 158,7 ppm sont dues aux carbonyles *g* et *c* se trouvant en position pseudo-*trans* mutuelles, sans pouvoir les attribuer individuellement. L'absence de constante J(Rh,C) $\cong$ 70 Hz, caractéristique d'un couplage entre un carbonyle terminal et un atome de rhodium, indique que la diarsine chélate le rhodium et que le cluster possède par conséquent un plan de symétrie. Ce spectre est similaire à celui de **10** et **11**, et est en accord celui rapporté pour **XIII** par *R. Roulet, R. Ros et A. Strawczynski* [88.5].

$Ir_3Rh(CO)_{10}$(NBD) (10) et $Ir_3Rh(CO)_{10}$(COD) (11)

La réaction de $[Ir_4Br(CO)_{11}]^-$ (**I**) avec le bicyclo[2.2.1]heptadiène-2,5 (NBD) et le cyclooctadiène-1,5 (COD) en présence de $AgBF_4$ donne des complexes du type $Ir_4(CO)_{10}$-(η^4-dioléfine) [87.2]. Le même type de réaction effectué sur $Ir_4(CO)_{12}$ nécessite des conditions drastiques et conduit, lorsque la dioléfine est le COD, à des complexes du type $Ir_4(CO)_5(C_8H_{12})_2(C_8H_{10})$ et $Ir_7(CO)_7(C_8H_{12})(C_8H_{11})(C_8H_{10})$ [78.1]. Récemment, la structure de $Ir_4(CO)_{10}$(COD) (**IX**) a été résolue [88.3] montrant que le complexe a 3 CO pontés et que le COD chélate un atome d'iridium de la face basale du cluster.

La réactivité de $Rh_4(CO)_{12}$ et de $Co_4(CO)_{12}$ vis-à-vis des dioléfines est connue depuis les travaux de *T. Kitamura et al* [74.2]. Leurs résultats révèlent que les deux clusters tétranucléaires étaient scindés par réaction avec une dioléfine pour donner lieu à des clusters de nucléarités différentes décrits dans le schéma 2.8.

$$3\ Rh_4(CO)_{12} + \text{dioléfine} \rightarrow Rh_6(CO)_{14}(\text{dioléfine}) + Rh_6(CO)_{16} + 6\ CO$$

$$Co_4(CO)_{12} + 2\ \text{dioléfine} \rightarrow 2\ Co_2(CO)_4(\text{dioléfine})_2 + 4\ CO$$

(dioléfine = COD , NBD; cyclohexadiène-1,3).

Schéma 2.8

Aucun dérivé d'un cluster mixte de la colonne 9 des métaux de transitions avec une dioléfine est connu. Nous avons donc examiné la réactivité de $Ir_3Rh(CO)_{12}$ et $Ir_2Rh_2(CO)_{12}$ (cf. chapitre 5) à l'égard du norbornadiène et du cycloocta-1,5-diène.

$Ir_3Rh(CO)_{10}$(NBD) (10)

Nous avons synthétisé **10** par réaction du NBD avec $Ir_3Rh(CO)_{12}$ avec un rendement supérieur à 75 %. Contrairement à celle de $Ir_4(CO)_{12}$, la réaction a lieu déjà à température ambiante et ne nécéssite pas l'emploi de la triméthylamine-oxyde que l'on utilise comme oxydant spécifique du CO [84.4]. Cette dernière est par contre nécessaire lors de l'introduction d'un deuxième NBD. Ceci laisse déjà supposer que le premier NBD se fixe sur le rhodium. La réaction de synthèse de **10** est réversible et le déplacement d'une dioléfine par le monoxyde de carbone est utilisé d'une part pour purifier $Ir_3Rh(CO)_{12}$ et d'autre part pour l'enrichir en ^{13}CO. Cette labilité de la dioléfine fait de **10** un excellent produit de départ. Ce cluster a en effet été utilisé pour synthétiser **6**, **7**, **14** et **16** et diriger ainsi la synthèse vers des complexes monosubstitués (**6**, **7**) ayant le ligand lié à un atome d'iridium.

Tableau 2.11: Fréquences d'élongation infrarouge des carbonyles de **10**

Solvant	$\overline{\nu}$(CO)
CH_2Cl_2	2078s, 2051vs, 2016s, 1880w, 1840br, 1815m

Dans CH_2Cl_2, les absorptions à 1880, 1840 et à 1815 cm^{-1} indiquent que **10** a des CO pontés.

Le spectre ^{1}H-RMN (CD_2Cl_2, 183 K) est le suivant: δ 4,95, 4,47 (2s, 4H); *H-C= 2+3, 5+6*; 4,12 (s, 2H), *têtes de pont 1+4*; 1,13 (m, 2H), *7a+7s*. A 303 K, les résonances à 4,95 et 4,47 ppm coalescent en un seul signal. Ce phénomène qui est lié à la fluxionalité des carbonyles sera expliqué dans le chapitre 3.

Le spectre ^{13}C-RMN de **10** dans CD_2Cl_2 est bloqué à 210 K (Fig 2.15) et présente 6 résonances d'intégrations relatives 2:1:2:1:2:2. Les δ sont: 221,1 (dd, J(C,Rh) = 27 Hz, J(C,C) = 8 Hz), *a*; 202,3 (t, J(C,C) = 8 Hz), *b*; 170,8 (s), *d*; 161,6 (s), *e*; 161,1 (s), *g* ou *c*; 153,6 ppm (s), *c* ou *g*.

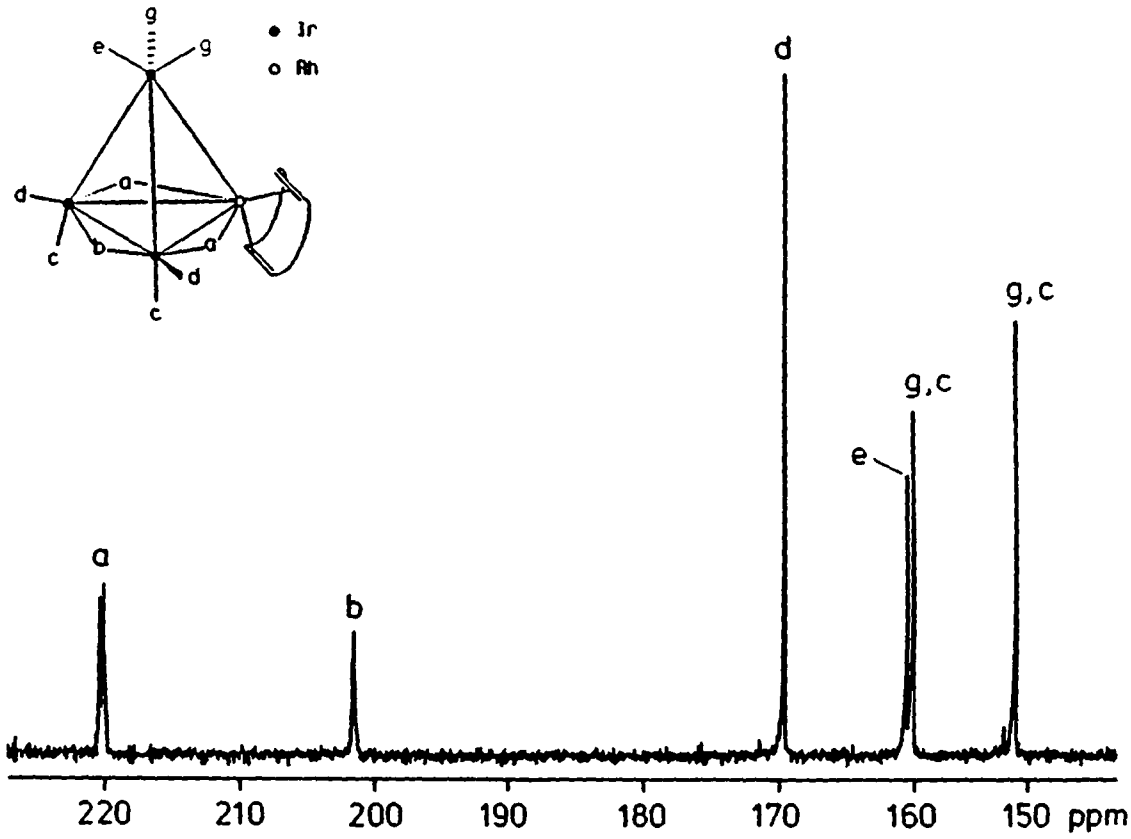


Fig. 2.15: Spectre ^{13}C-RMN de **10** dans CD_2Cl_2 à 210 K

L'attribution des signaux a été effectuée sur la base des intégrations relatives et des couplages observés. Dans la région des carbonyles pontés, les signaux à 221,1 et 202,3 ppm correspondent respectivement aux carbonyles *a* et *b*. Le doublet (J = 27 Hz) de *a* correspond bien au couplage d'un carbonyle ponté avec le rhodium. Dans la région des carbonyles radiaux, la résonance à 170,8 ppm doit correspondre aux carbonyles *d*. C'est un singulet plus fin que les résonances de *c* et *g*, car les carbonyles *d* sont en position pseudo-*cis* mutuelles et ne présentent pas de couplage C,C. Le signal à 161,6 ppm est attribué au carbonyle apical *e* en raison de son intégration relative. Les deux derniers signaux sont finalement attribués aux carbonyles *c* et *g* en positions pseudo-*trans* mutuelles sans pouvoir les distinguer individuellement. L'absence de constantes J(Rh,C) ≅ 70 Hz, correspondant au couplage ^1J(C,Rh) d'un carbonyle terminal, indique que la dioléfine chélate le rhodium et que le cluster possède donc une géométrie C_s. Ce spectre est similaire à celui de **11** et est en accord avec celui de **IX**, reporté par *R. Roulet, R. Ros et A. Strawczynski* [88.6].

$Ir_3Rh(CO)_{10}(COD)$ (11)

La réaction de $Ir_3Rh(CO)_{12}$ avec le cyclooctadiène-1,5 est faite à 323 K et donne **11** avec un rendement supérieur à 65 %. Ce cluster de couleur rouge sang est stable à l'air. De même que pour **10**, la coordination du COD ne nécessite pas l'utilisation de triméthylamineoxyde. La réaction de **11** avec le monoxyde de carbone qui conduit à **1** est lente et le déplacement quantitatif de la dioléfine dure une nuit.

Tableau 2.12: Fréquences d'élongation infrarouge des carbonyles de **11**

Solvant	$\bar{\nu}$(CO)
CH_2Cl_2	2080s, 2050vs, 2014s, 1985m, 1880vw, 1837s, 1815m

Dans CH_2Cl_2, les absorptions à moins de 1900 cm^{-1} indiquent que **11** a des CO pontés.

Le spectre ^{1}H-RMN (CD_2Cl_2, 230 K) est compliqué et les résonances des hydrogènes non oléfiniques du COD coordiné ne sont pas attribuables. Le spectre est le suivant: δ 4,72, 3,70 (2m, 4H), *H-C(1,2,5,6)*; 2,96 (*m*, 2H); 2,56 (*m*, 2H); 2,30 (*m*, 2H); 1,81 ppm (*m*, 2H).

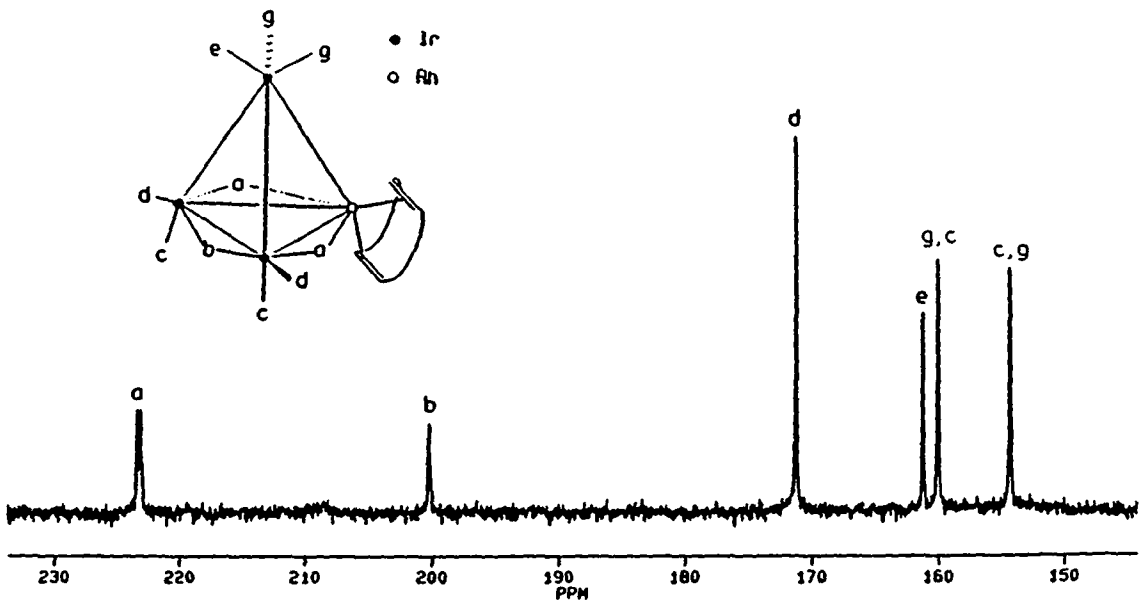


Fig. 2.16: Spectre ^{13}C-RMN de **11** dans CD_2Cl_2 à 230 K

Le spectre ^{13}C-RMN de **11** dans CD_2Cl_2 est bloqué à 230 K (Fig 2.16) et présente 6 résonances d'intégrations relatives 2:1:2:1:2:2. Les δ sont: 223,9 (d, J(C,Rh) = 28 Hz), *a*; 200,8 (s), *b*; 171,9 (s), *d*; 161,9(s), *e*; 160,8(s), *c* ou *g*; 155,1 ppm (s), *c* ou *g*.

L'attribution des signaux a été effectuée sur la base des intégrations relatives, des couplages observés et par comparaison avec celui de **10**. L'absence de constante ^{1}J(Rh,C) ≅ 70 Hz correspondant au couplage d'un carbonyle terminal avec le rhodium indique que la dioléfine chélate le rhodium et donc que le cluster possède une géométrie C_s. Ce spectre est en accord celui rapporté pour **IX** par *R .Roulet , R. Ros et A. Strawczynski* [88.6].

2.4 SYNTHESE DES DERIVES TRISUBSTITUES

Nous avons étudié la réactivité de $[Ir_3RhI(CO)_{11}]^-$ (**3**) vis-à-vis du 1,3,5-trithiacyclohexane (trithiane) et vis-à-vis du tris(diphénylphosphino)méthane (tripod). Les dérivés trisubstitués de **1** que nous avons synthétisés et caractérisés sont les suivants: $Ir_3Rh(CO)_9$(trithiane) (**12**), $Ir_3Rh(CO)_9$(tripod) (**13**). De plus, lors de l'isolement de **6** et **7**, deux autres produits trisubstitués avaient été isolés et sont décrits ici: $Ir_3Rh(CO)_9(NBD)(\overline{COCH_2CH_2O})$ (**14**) et $Ir_3Rh(CO)_{10}(NBD)(PPh_3)$ (**15**).

$Ir_3Rh(CO)_9$(trithiane) (12)

Le dioxyde de soufre réagit avec $Ir_4(CO)_{12}$ pour donner $Ir_4(CO)_9(\mu_2\text{-}CO)_2(\mu_2\text{-}SO_2)$ [85.1] qui constitue un des premiers exemples de clusters des métaux de transition de la colonne 9 avec des ligands contenant le soufre. Depuis, la réactivité de $Ir_4(CO)_{12}$ vis-à-vis d'autres ligands organosoufrés a été étudiée et les clusters $Ir_4(CO)_{12-2x}(CH_3SCH_2SCH_3)_x$ (x = 1,2) et $Ir_4(CO)_{12-x}(CH_3SCH_2SCH_3)(PPh_3)$ (x = 2,3) [87.2] ont été obtenus.

Les dérivés de $Rh_4(CO)_{12}$ avec SO_2 sont en général instables, le seul exemple connu étant $Rh_4(\mu_2\text{-}CO)_4(\mu_2\text{-}SO_2)_3[P(OPh)_3]_4.1/2C_6H_6$ [81.6]. *J. Evans et al.* [84.5] ont obtenu en 1985 $Rh_4(CO)_9$(trithiane) constatant, après résolution de la stucture cristalline, que le ligand trisoufré avait exactement la bonne taille pour pouvoir se coordiner en position tris-axiale par rapport à la face pontée du cluster. Les complexes analogues dérivés de $Ir_4(CO)_{12}$ et $Ir_2Rh_2(CO)_{12}$ ont été synthétisé au sein de notre groupe [90.5]. Aucun dérivé de $Co_4(CO)_{12}$ n'est connu, alors que des complexes du type $FeCo_2(CO)_{9-x}S[P(n\text{-}C_4H_9)_3]_x$ (x = 1, 2, 3) ont été obtenus par *S. Aime et al.* [77.2]. *Süss-Fink* a reporté récemment le complexe $Ru_3(CO)_9$(trithiane) [92.2].

i) $Rh_4(CO)_{12} + (SCH_2)_3 \longrightarrow Rh_4(CO)_9(SCH_2)_3) + 3CO$

ii) $NEt_4[Ir_4I(CO)_{11}] + (SCH_2)_3 \longrightarrow Ir_4(CO)_9(SCH_2)_3 + 2CO + NEt_4I$
(I) (**XIII**, 71 %)

iii) $Ir_2Rh_2(CO)_{12} + (SCH_2)_3 \longrightarrow Ir_2Rh_2(CO)_9(SCH_2)_3 + 3CO$
(93 %)

Schéma 2.9

Dans le cas de $Ir_4(CO)_{12}$ (Schéma 2.9 ii), la réaction nécessite l'utilisation de l'intermédiaire **I** et la coordination des 3 atomes de soufre nécessite 21 heures de réaction à 338 K. $Ir_4(CO)_{10}(\mu_2$-trithiane) a été isolé avec un rendement de 12 % comme produit intermédiaire.

Nous avons synthétisé $Ir_3Rh(CO)_9$(trithiane) (**12**) par la même méthode de synthèse que **XIII** (Schéma 2.9 ii; T = 323 K) et obtenu ce dérivé rouge cristallin avec un rendement de 69 %. Un deuxième produit non identifié (8 %) est également formé.

Tableau 2.13: Fréquences d'élongation infrarouge des carbonyles de **12**.

Solvant	$\overline{\nu}$(CO)
THF	2065w, 2015m, 2007m, 1963s, 1852vw, 1815m

Les absorptions de moyenne intensité à 1852, 1815 et 1768 cm^{-1} indiquent que **12** a des CO pontés en solution dans THF.

Le spectre ^{1}H-RMN (CD_2Cl_2, 173 K) de **12** présente trois résonances d'intégrations relatives égales à δ 4,75 (m, 2H), 3,51 (m, 2H) et 2,83 ppm (m, 2H) dues aux groupes méthylènes du trithiane.

Le spectre ^{13}C-RMN (CD_2Cl_2) de **12** enrichi en ^{13}C (environ 30 %) est bloqué à 191 K (Fig. 2.17) et présente 6 résonances d'intégrations relatives 2:1:1.2:1:2 à δ 242,7 (dd, J(C,Rh) = 25 Hz, J(C,C) = 12 Hz), *a*; 233,7 (t, J(C,C) = 9 Hz), *b*; 190,3 (d, J(C,Rh) = 80 Hz), *f*; 179,6 (s), *d*; 167,1 (s), *e*; 161,8 ppm (s), *g*. Les groupes méthylènes du trithiane (d'abondance naturelle en ^{13}C) apparaissent sous forme de deux triplet (J(C,H) = 138 Hz) à δ 70,5 et 69,0 ppm (J(C,H) = 144 Hz).

Les 2 premiers signaux sont clairement dus à 3 CO pontés. La présence de 2 résonances dans la région des carbonyles radiaux (intégration 1:2) implique que le trithiane est coordonné en position tris-axiale par rapport au plan basal. La résonance à 167,1 ppm est attribuée clairement au carbonyle *e* et le signal à 161,8 ppm d'intégration relative égale à 2 aux carbonyles apicaux *g*. Ces assignements sont en accord avec ceux établis pour $Ir_4(CO)_9$(trithiane).

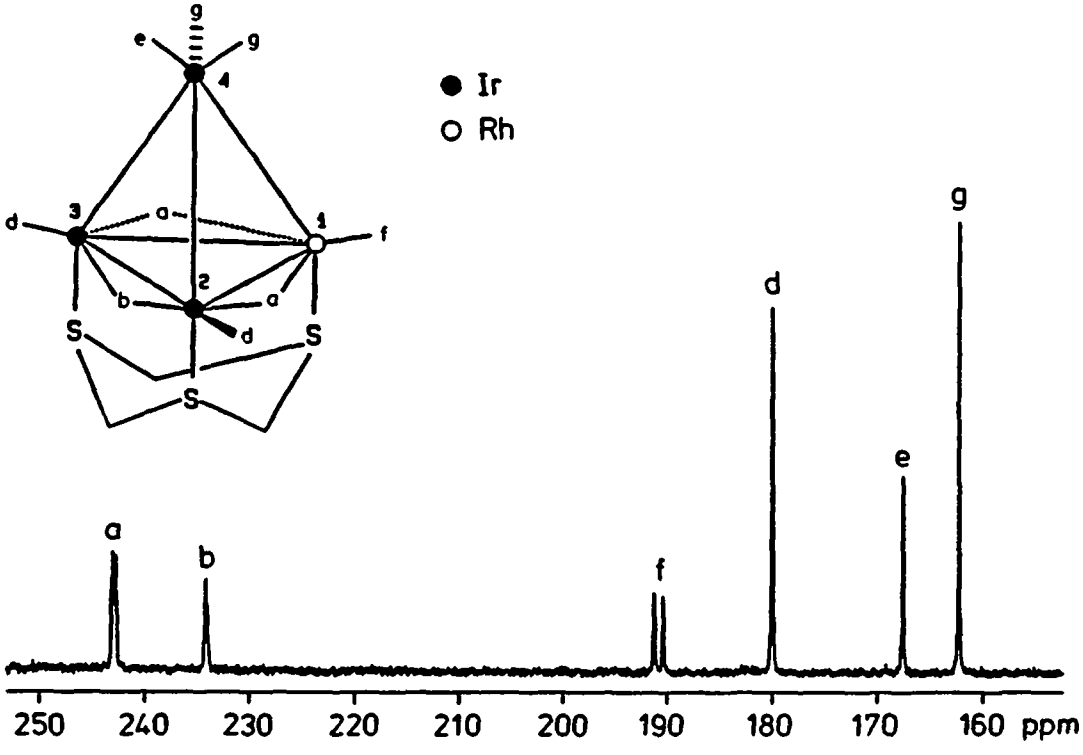


Fig. 2.17: Spectre ^{13}C-RMN de **12** dans (D_8)THF à 191 K

$Ir_3Rh(CO)_9$(tripod) (13)

Le tris(diphénylphosphino)méthane (tripod) a souvent été utilisé pour stabiliser le squelette métallique lors de la synthèse de composés clusters. Depuis 1980, grâce aux travaux de *J.A. Osborn,* les clusters du type $M_4(CO)_9$ (tripod) (M_4 = Co_4, Rh_4, Ir_4, Co_2Rh_2, H_4Ru_4, $HFeCo_3$ et Ni_3) sont connus [80.2] [80.6]. A l'exception de $Ir_4(CO)_9$(tripod) (**XIV**), tous ces clusters présentent des fréquences d'élongations infrarouges dans la région des carbonyles pontés indiquant qu'en solution ils possèdent une géométrie comportant des carbonyles pontés-μ_2. La structure cristalline de **XIV** [84.4] révèle que le ligand tripod est coordiné en position tris-axiale et qu'il n'y a pas de carbonyles pontés. $Ir_2Rh_2(CO)_9$(tripod), synthétisé par *G. Suardi* [91.4], présente en solution des carbonyles pontés et un tripod coordiné en position tris-axiale sur deux atomes de rhodium et un d'iridium.

Nous avons synthétisé **13** à partir de **3**, ce qui permet d'opérer dans des conditions plus douces que celles utilisées pour synthétiser **XIV** .

$$Ir_4(CO)_{12} + HC(PPh_2)_3 \longrightarrow \underset{(\mathbf{XIV},\ \sim 60\ \%)}{Ir_4(CO)_9[HC(PPh_2)_3]} + 3\ CO$$

$$\underset{(\mathbf{3})}{[NEt_4]Ir_3RhI(CO)_{11}} + HC(PPh_2)_3 \longrightarrow \underset{(\mathbf{13},\ 50\ \%)}{Ir_3Rh(CO)_9[HC(PPh_2)_3]} + 2\ CO + NEt_4I$$

Schéma 2.10

La substitution des CO par trois atomes de phosphore nécessite pour **XIV** (Schéma 2.10) 24 heures à 373 K. Dans ces conditions, $Ir_3Rh(CO)_{11}(\eta_1$-tripod) se décompose. Nous avons décidé d'utiliser comme produit de départ **3**, d'introduire le premier atome de phosphore par élimination de l'iodure par un sel d'argent et de coordiner les deux atomes de phosphore restant par chauffage modéré à 333 K pendant 12 heures en suivant la réaction par c.c.m.

Tableau 2.14: Fréquences d'élongation infrarouge des carbonyles de **13.**

Solvant	$\overline{\nu}$(CO)
CH_2Cl_2	2056s, 2002vs, 1983m, 1807m, 1779m

Dans THF et CH_2Cl_2, les absorptions moyennes à 1807, 1779 et 1738 cm^{-1} indiquent que **13** a des CO pontés en solution.

Le spectre ^{31}P-RMN (CD_2Cl_2, H_3PO_4) de **13** à température ambiante présente deux signaux d'intégrations relatives 1:2 à δ - 18,1 (dt, J(P,Rh) = 127,6 Hz, ^{2}J(P,P) = 29,6 Hz) et à - 30,9 ppm (d, ^{2}J(P,P) = 31,4 Hz). Le $\Delta\delta$ (= δ_{Pcoord} - δ_{Plibre}) vaut 7,4 pour le doublet de triplet et - 5,4 pour le doublet. Ces valeurs correspondent bien à 3 atomes de phosphore

le signal à - 30,9 ppm aux deux atomes P coordinés aux deux atomes d'iridium de la face basale.

Le spectre ^{13}C-RMN dans le (D_8)THF de **13** enrichi en ^{13}C (environ 30 %) est bloqué à 183 K (Fig 2.18) et présente 6 résonances d'intégrations relatives 2:1:1.2:1:2 à δ 228,3 (d, J(C,Rh) = 24 Hz), *a*; 221,1 (s), *b*; 193,0 (d, J(C,Rh) = 79 Hz), *f*; 180,6 (s), *d*; 166,5 (d, J(C,P) = 49 Hz), *e*; 161,0 ppm (m, J(C,P) = 45 Hz), *g*. Les 2 premiers signaux sont clairement dus à 3 CO pontés. La présence de 2 résonances dans la région des carbonyles radiaux (intégration 1:2) implique que le ligand tripod est en position tris-axiale par rapport au plan basal. La résonance à 166,5 ppm est attribuée sans ambiguïté au carbonyle *e* et le signal à 161,0 ppm d'intégration relative égale à 2 aux carbonyles apicaux *g*. Le signal de *g* n'est pas le doublet attendu pour un système de spin A_2X_2, peut-être en raison de différences d'angles diédraux due à la tension cyclique du tripod.

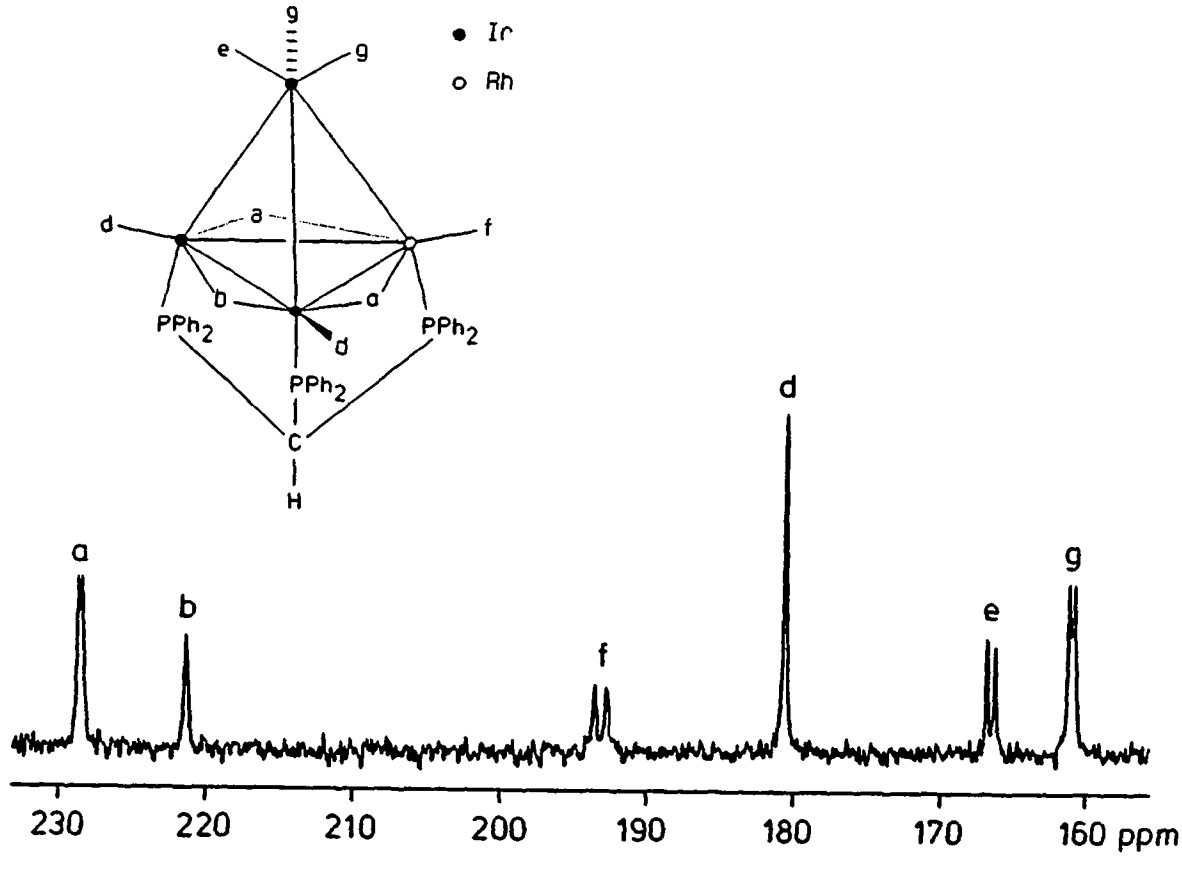


Fig. 2.18: Spectre ^{13}C-RMN de **13** dans (D_8)THF à 183 K

$Ir_3Rh(CO)_9(NBD)(\overline{COCH_2CH_2O})$ (14) et $Ir_3Rh(CO)_9(NBD)(PPh_3)$ (15)

Il faut distinguer plusieurs cas pour les complexes trisubstitués du type $M_4(CO)_9L_3$. Le remplacement de trois CO par trois ligands L monodentés conduit en général à un mélange de plusieurs stéréoisomères. C'est le cas de $Ir_4(CO)_9(CNR)_3$ [81.7] et de $Co_3Rh(CO)_9[P(OMe)_3]_3$ [80.3]. La substitution par un ligand L tridenté et cyclique (par ex. tripod, trithiane, méthyltriarsine) donne des clusters où le ligand est lié en position tris-axiale et les seuls isomères envisageables sont dus à des carbonyles pontés ou terminaux. La substitution par un ligand bidenté L-L et un ligand monodenté bis-axial L' peut donner des clusters où L-L est chélatant, ou pontant en position bis-axiale. Plusieurs stéréoisomères ont été observés selon que L' est axial ou radial. Nous avons isolé les clusters **14** et **15** du type $Ir_3Rh(CO)_9(L\text{-}L)(L')$ (avec L-L chélatant) et les avons utilisés comme produits intermédiaires de synthèse: **14** a permis d'isoler **7** et **15** nous a permis de séparer **6** de **5** (§ 2.1).

Tableau 2.15: Fréquences d'élongation infrarouge des carbonyles de **14** et **15**.

cluster	Solvant	$\overline{\nu}$(CO)
14	THF	2044m, 2021vs, 1987s, 1965s, 1828m, 1802m
15	CH_2Cl_2	2051s, 2021vs, 1973m, 1830m, 1808s

Les absorptions comprises dans la région 1830-1800 cm^{-1} indiquent que **14** et **15** ont des CO pontés en solution.

Le spectre ^{1}H-RMN (CD_2Cl_2) de **14** à 283 K présente 8 résonances d'intégrations relatives 1:1:4:1:1:1:1:2 et les δ 4,87, 4,76, 4,40, 4,29 *H-C(2,3,5,6)*; 4,48(s), $\overline{COCH_2CH_2O}$; 4,12, 4,04 (2s), *têtes de pont*; 1,27 ppm (m), *H(7a+7s)*. La dernière résonance à 4,48 ppm d'intégration relative de 4 est due indiscutablement aux hydrogènes carbéniques.

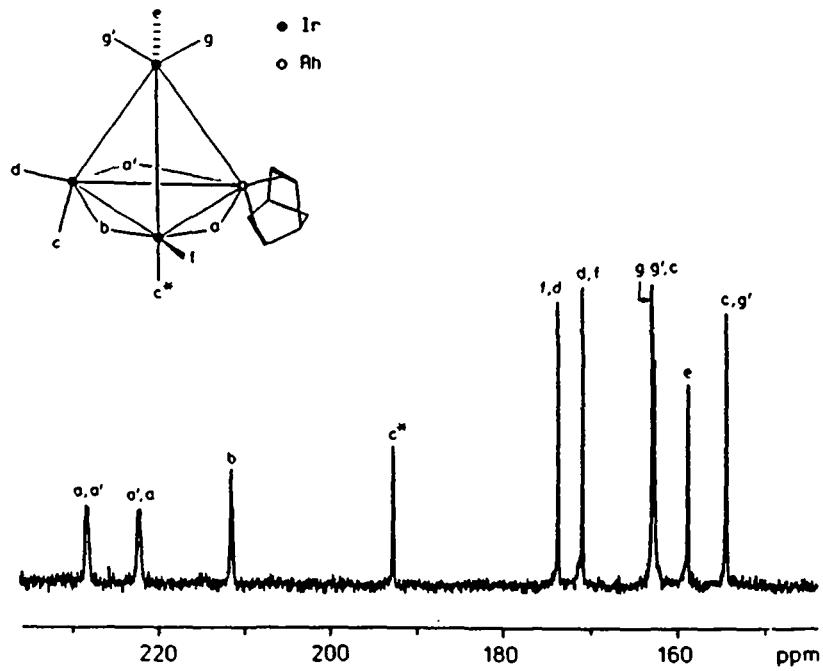


Fig. 2.19: Spectre ^{13}C-RMN de **14** dans CD_2Cl_2 à 183 K

Le spectre ^{13}C-RMN dans $(D_8)THF$ de **14** enrichi en ^{13}C (environ 30 %) est bloqué à 183 K (Fig 2.19) et présente 10 résonances d'intégrations relatives égales. Les δ valent: 230,1 (d, J(C,Rh) = 25 Hz), *a* ou *a'*; 224,4 (d, J(C,Rh) = 25 Hz), *a* ou *a'*; 213,3 (s), *b*; 194,6 (s), **COO*; 175,6 (s), *d* ou *f*; 172,8 (s), *d* ou *f*; 164,9 (s), *g'*; 164,7 (s), *g* ou *c*; 160,8 (s), *e*; 156,4 ppm (s), *c* ou *g*.

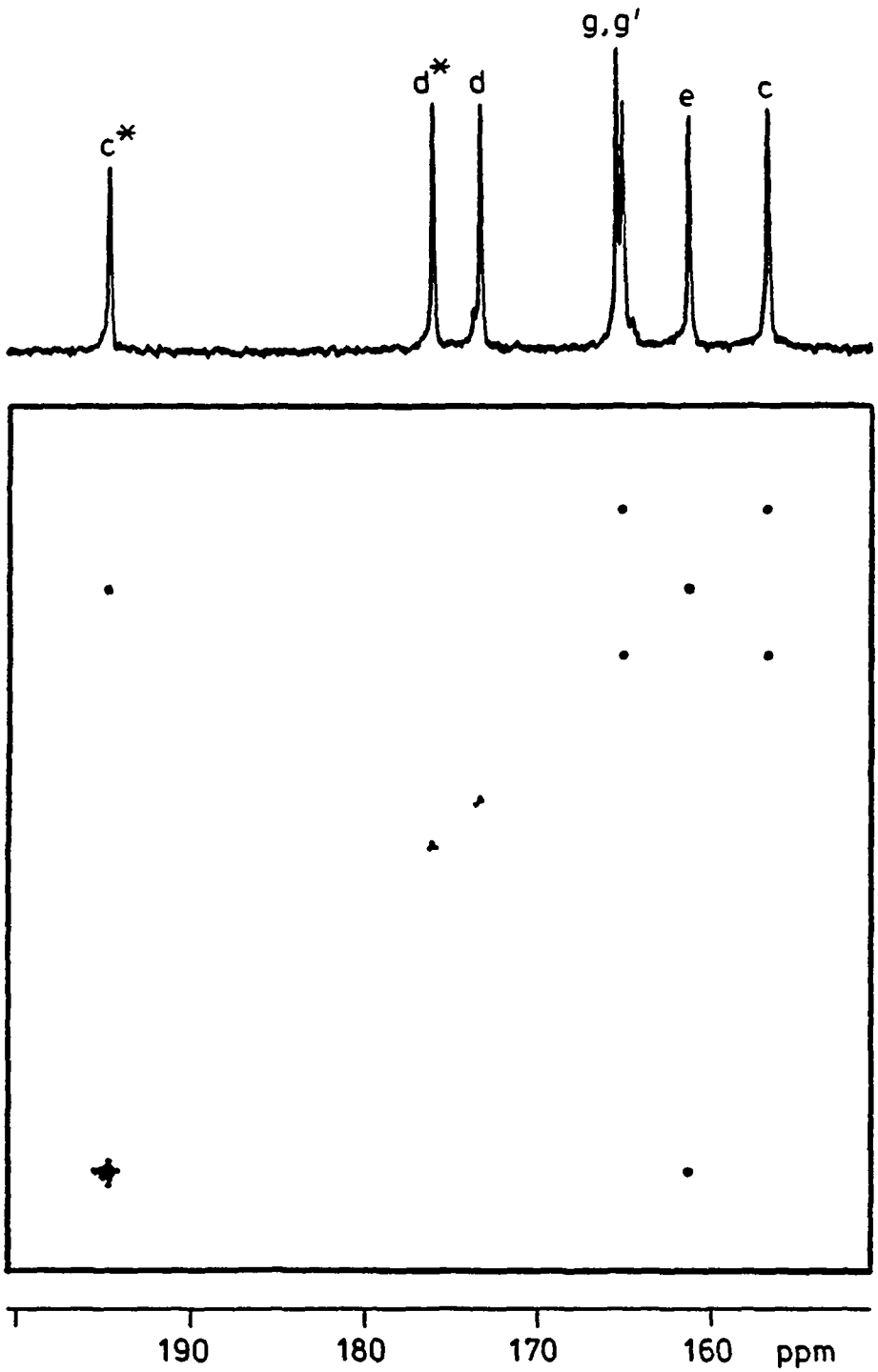


Fig. 2.20: Spectre 2D-COSY de **14** (région des carbonyles terminaux) dans CD_2Cl_2 à 183 K

Les 3 premiers signaux sont clairement dus à 3 CO pontés. Le signal à 195,6 ppm ne présente pas de couplage J(C,Rh), ce qui indique que le carbène est fixé sur un atome d'iridium. Les groupes méthylènes du carbène (d'abondance isotopique naturelle) apparaissent à δ 70,9 ppm (t, J(C,H) = 160 Hz). L 'attribution des autres signaux a été effectuée sur la base des couplages observés sur un spectre 2D-COSY (Fig 2.20), enregistré dans la région des carbonyles terminaux à 183 K avec une largeur spectrale de 4504 Hz dans la dimenstion F1 et de 2252 Hz dans F2. Un premier couplage est observé entre le signal à 194,6 ppm du ligand carbénique *COO* et celui à 160,8 ppm du carbonyle *e* se trouvant en position pseudo-*trans*. Puisque *e* est un carbonyle apical, le carbène pseudo-*trans* à ce dernier occupe donc une position axiale. Le deuxième couplage est observé entre les signaux à 164,7 et 156,4 ppm attribués aux carbonyles *g'* et *c* sans pouvoir les distinguer individuellement. Sur la base de ces observations, nous pouvons attribuer les signaux à 175,6 et 172,8 ppm aux carbonyles radiaux *f* et *d* . La dernière résonance à 164,9 ppm n'a pas de couplage C,C et est donc attribuée au carbonyle *g* se trouvant en position pseudo-*trans* par rapport à une double liaison de la dioléfine.

Le spectre ^{31}P-RMN (CD_2Cl_2) de **15** à 223 K présente un singulet à - 17,0 ppm, dont le déplacement chimique de coordination vaut - 9,9 ppm. La triphénylphosphine est donc liée en position axiale sur un atome d'iridium occupant la face pontée du tétraèdre.

Son spectre ^{1}H-RMN (CD_2Cl_2) à 303 K présente 9 résonances d'intégrations relatives 10:5:1:1:1:1:1:1. Les δ: 7,54 (m), 7,12 (m), *PPh_3*; 4,79(s), 4,46(s), 4,18(m), 4,05(s), *H-C(2,3,5,6)*; 3,82 (s), 3,21 (s), *têtes de pont*; 1,40 ppm (m), *7a+7s*. Les résonances à 7,54 et 7,12 ppm sont dues indiscutablement aux hydrogènes aromatiques de la triphénylphosphine. L'attribution des autres résonances a été effectuée par analogie avec d'autres complexes du norbornadiène, tels que $Fe(CO)_3(\eta^4$-NBD) [64.1].

Le spectre ^{13}C-RMN dans (D_8)THF de **15** enrichi en ^{13}C (environ 30 %) est bloqué à 220 K (Fig 2.21) et présente 9 résonances d'intégrations relatives égales. Les δ sont: 230,4 (d, J(C,Rh) = 31 Hz), *a*; 221,5 (d, J(C,Rh) = 34 Hz), *a'*; 211,7 (s), *b*; 173,9 (sl), *f*; 170,9 (s), *d*; 164,1 (s), *g'* ou *g*; 163,4 (s), *g* ou *g'*; 161,6 (d, J(C,P) = 36 Hz), *e*; 160,3 ppm (s), *c*. Les 3 premiers signaux sont clairement dus à 3 CO pontés. Dans la régions des carbonyles radiaux, les résonances à 173,9 et à 170,9 ppm sont attribuées respectivement aux carbonyles *f* et *d*. Le signal de *f* est plus large que celui de *d*, vraisemblablement à cause d'un petit couplage ^{2}J(C,P). Le signal à 161,6 est un doublet et est donc attribué au carbonyle apical *e*, car ce dernier est en position pseudo-*trans* par rapport à la phosphine. Les résonances restantes sont attribuées à *g*, *g'* et *c*, sans pouvoir distinguer *g* ou *g'*.

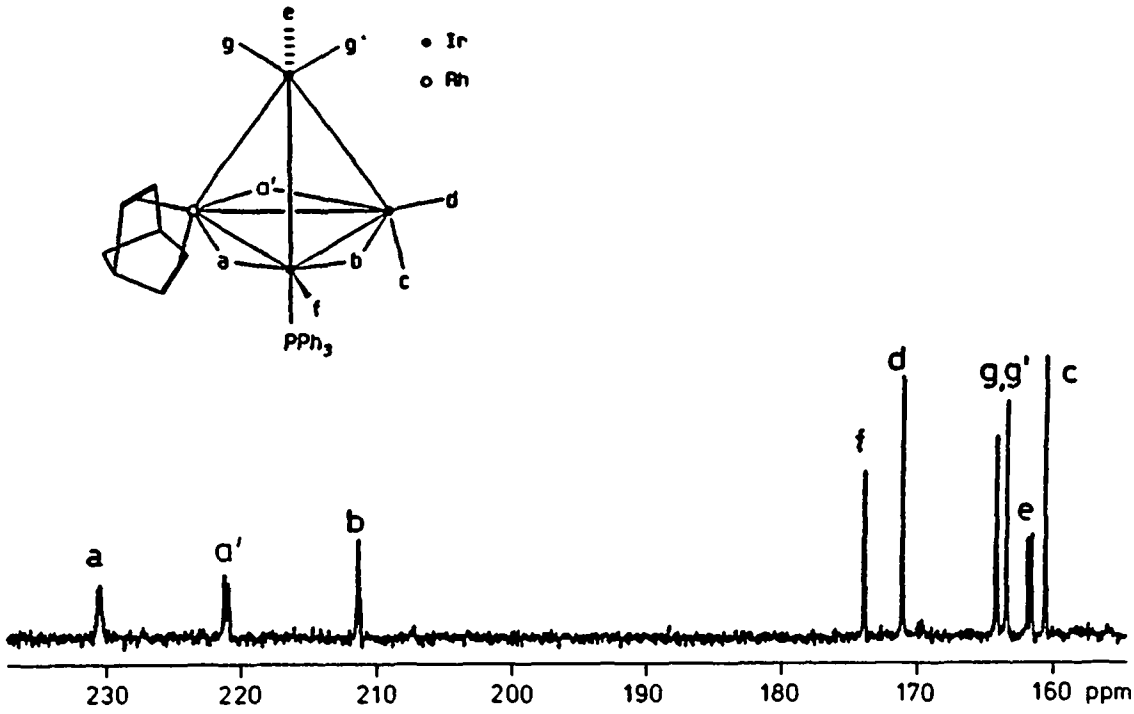


Fig. 2.21: Spectre ^{13}C-RMN de **15** dans CD_2Cl_2 à 183 K

2.5 SYNTHESE DES DERIVES TETRASUBSTITUES

Beaucoup de complexes tétrasubstitués du type $M_4(CO)_8L_4$ (M_4 = Co_4, Rh_4, Ir_4 et Co_2Rh_2) ont été préparés. Les plus connus, ainsi que les plus nombreux, sont les dérivés de $Ir_4(CO)_{12}$ avec des phosphines [77.1], des arsines [87.2], des isonitriles [81.7] et des dienes [78.1]. La résolution de la structure cristalline de $Ir_4(CO)_8(PMe_3)_4$ [81.8], ainsi que les études par ^{13}C-RMN et par spectrocopie I.R., ont montré que ces clusters ont une structure comportant des carbonyles pontés ou bien avec tous les carbonyles terminaux. Lorsque le cluster comporte des carbonyles ponté-μ_2, deux ligands L sont coordinés en positions axiales et un en position radiale sur trois atomes d'iridium de la face basale et le dernier est en position apicale. Cette géométrie est aussi adopté lorsque 4 sites de coordination sont occupés par deux ligands bidentés. C'est le cas de $Ir_4(CO)_8(Ph_2PCH{=}CHPPh_2)_2$ [85.6] : une de deux diphosphine est liée en position bis-axiale sur deux atomes d'iridium de la base et la deuxième est liée à l'iridium apical et en position radiale au troisième atome d'iridium de la face basale du cluster.

Quelque complexes tétrasubstitués du cobalt et du rhodium sont aussi connus dans la littérature: $Co_4(CO)_8[P(OMe)_3]_4$ [72.1], $Co_2Ir_2(CO)_8[P(OMe)_3]_4$ [82.1]; $Co_2Ir_2(CO)_8(PF_3)_4$ [78.2], $Rh_4(CO)_8[P(OPh)_3]_4$ [83.1] et $Rh_4(CO)_8(dppm)_2$ [82.4]. Contrairement à certains dérivés de $Ir_4(CO)_{12}$, ces complexes ont tous une structure comportant des carbonyles pontés.

Une autre catégorie de clusters tétrasubstitués est constituée par les complexes comportant deux ligands bidentés dont un au moins est chélatant. Dans le cas de $Ir_4(CO)_8(COD)_2$ [78.1], les deux dienes chélatent deux atomes différents de la base pontée du cluster; pour $Rh_4(CO)_8$(cyclooctatétraène)$_2$ [74.2], plusieurs géométries ont été proposées en solution.

Nous nous sommes intéressé aux complexes tétracoordinés par deux ligands bidentés et chélatants, non forcément identiques, du type $M_4(CO)_8(\eta^4\text{-dioléfine})_2$ (M_4 = Ir_4, Ir_3Rh, Ir_2Rh_2 et dioléfine = NBD et/ou COD). Les dérivés tétrasubstitués de $Ir_3Rh(CO)_{12}$ que nous avons synthétisés et caractérisés sont les suivants: $Ir_3Rh(CO)_8(NBD)_2$ (**16**), $Ir_3Rh(CO)_8(COD)_2$ (**17**) et $Ir_3Rh(CO)_8(NBD)(COD)$ (**18**). Nous les avons obtenus par trois méthodes différentes:

i) $Ir_3Rh(CO)_{10}(NBD)$ + NBD + 2 $(CH_3)_3NO$ ⟶ $Ir_3Rh(CO)_8(NBD)_2$ + 2 $(CH_3)_3N$ + 2 CO_2
(**10**) (**16**, 27 %)

ii) $Ir_3Rh(CO)_{12}$ + 2 COD ⟶ $Ir_3Rh(CO)_8(COD)_2$ + 4 CO
(**1**) (**17**, 36 %)

iii) 2 PPN[Ir(CO)$_4$] + [Ir(COD)(S)$_2$]PF_6 + [Rh(NBD)(S)$_2$]PF_6 $\xrightarrow{-4\,S}$ $Ir_3Rh(CO)_8(COD)(NBD)$ + 2 PF_6PPN
↑$AgPF_6$, S=THF ↑$AgPF_6$, S=THF (**18**, 12 %)
½ $Ir_2(COD)_2Cl_2$ ½ $Rh_2(NBD)_2Cl_2$

Schéma 2.11

Les rendements médiocres indiquent (Schéma 2.11) que l'entrée du deuxième diène est probablement empêchée par l'encombrement stérique dû à la première diolèfine déjà coordinée. Des observation similaires ont été effectuées sur des dérivés analogues de $Ir_4(CO)_{12}$ avec le COD et le NBD [87.2]. Le cluster **17** est aussi obtenu lors de la synthèse de **1** avec des rendements supérieurs mais n'a pas pu être isolé vu la présence de **30** et de **XII**, produits non séparables par les méthodes chromatographiques usuelles. Contrairement à **17**, **16** n'a pas pu être synthétisé avec un rendement significatif par chauffage à reflux de **1** en présence d'un excès de NBD. On a donc dû avoir recours à la triméthylamine-oxyde et opérer à -10 °C. Lors de la synthèse de **18**, deux autres produits se forment suite aux combinaisons possibles des entités monomères $Ir_2Rh_2(CO)_8(NBD)_2$ (**29**) et $Ir_4(CO)_8(COD)_2$ (**XII**).

Tableau 2.16: Fréquences d'élongation infrarouge des carbonyles de **16**, **17** et **18**.

Cluster	Solvant	$\bar{\nu}$(CO)
16	THF	2051s, 2023s, 1983m, 1947w, 1821s, 1804s, 1774m
17	THF	2049s, 2026vs, 1993s, 1966w, 1823s, 1795s, 1770m
18	THF	2053s, 2030vs, 1988s, 1950w, 1824s, 1804s, 1774m

Les absorptions comprises entre 1830 et 1770 cm^{-1} indiquent que **16**, **17** et **18** ont des CO pontés en solution.

Le spectre ^{1}H-RMN (CD_2Cl_2, 243 K) de **16** comporte 14 résonances d'intégrations relatives 1:1:1:2:2:1:1:1:1:1:1:1:1:1 à δ 5,01 (s), 4,84 (s), 4,79 (s), 4,50 (m), 4,47 (s), 4,42 (s), 4,22 (s), 4,04 (s), 3,87 (m), 3,79 (m), *H-C(2,3,5,6)*, *H-C(1,4)*; 1,87 (s), 1,31 (s), 1,29 (m), 1,21 (s), *H(7a + 7s)*. Le nombre de signaux indique que **16** n'a pas de plan de symétrie; ceci peut être dû au fait que les deux dioléfines sont coordinées à des atomes métalliques de nature différente.

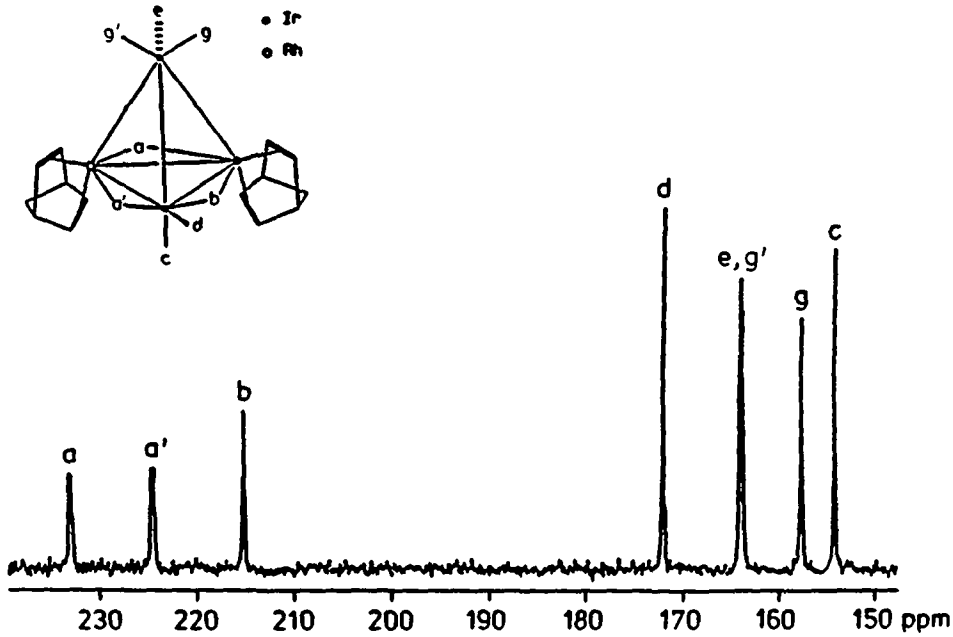


Fig. 2.22: Spectre ^{13}C-RMN de **16** dans CD_2Cl_2 à 190 K

Le spectre ^{13}C-RMN de **16** dans CD_2Cl_2 est bloqué à 190 K (Fig 2.22) et présente 8 résonances d'intégrations relatives égales. Les δ sont: 233,5 (d, J(C,Rh) = 31 Hz), *a* ou *a'*; 225,0 (d, J(C,Rh) = 29 Hz), *a* ou *a'*; 215,5 (s), *b*; 172,8 (s), *d*; 164,9 (s), *e*; 164,6 (s), *g'* ou *g*; 158,5(s), *g* ou *g'*; 155,0 ppm (s), *c*.

L'attribution des signaux a été effectuée sur la base des intégrations relatives et des couplages observés. Dans la région des carbonyles pontés, les signaux à 233,5 et 225,0 ppm correspondent aux carbonyles pontants chacun un rhodium et un iridium (*a* et *a'*) et le singulet à 215,5 doit correspondre au carbonyle pontant deux atomes d'iridium. Dans la région des carbonyles radiaux, la résonance unique à 172,8 ppm est due au carbonyle *d*, montrant ainsi que les deux dioléfines chélatent un rhodium et un iridium de la base. Le spectre 2D-COSY (Fig. 2.23), enregistré à 183 K dans la région des carbonyles terminaux avec une largeur spectrale de 2002 Hz dans la dimension F1 et de 1001 Hz dans F2, montre un seul couplage entre les signaux à 164,9 et 155,0 ppm des carbonyles *e* et *c* se trouvant en positions pseudo-*trans* mutuelles. Les signaux à 164,6 et à 158,5 ppm peuvent par conséquent être attribués aux 2 carbonyles apicaux *g* et *g'*.

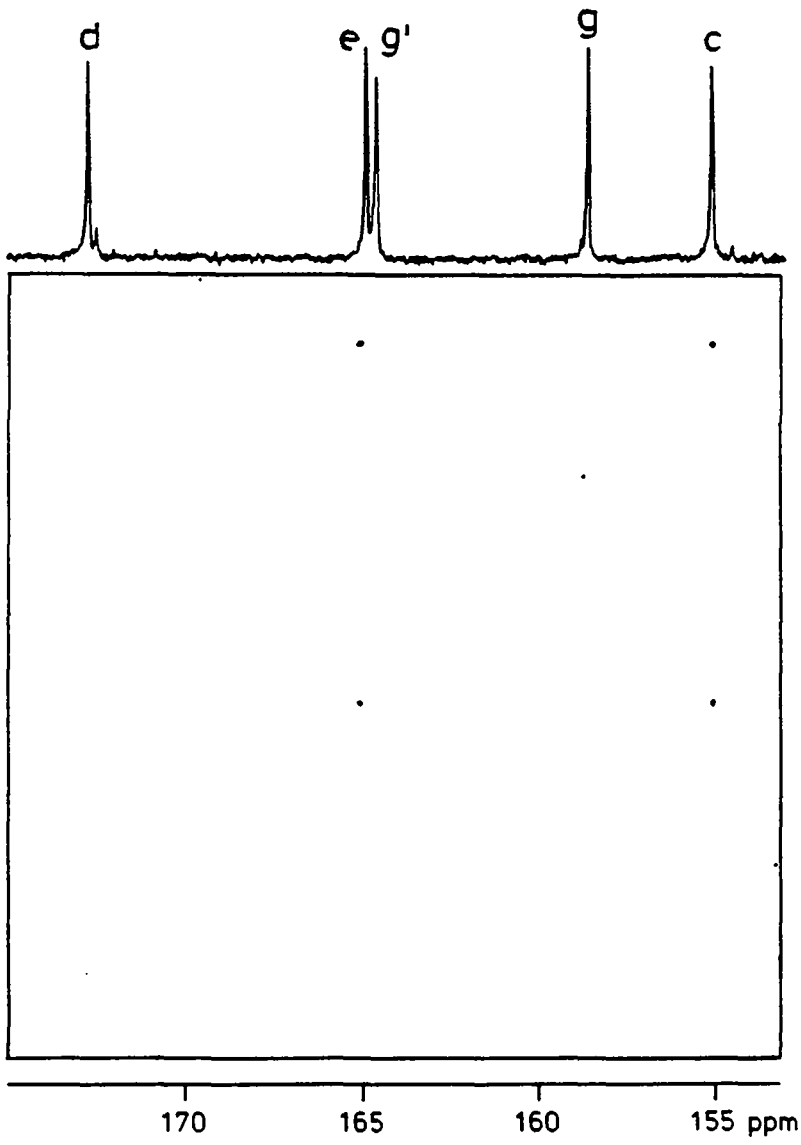


Fig. 2.23: Spectre 2D-COSY (région des carbonyles terminaux) de **16** à 220 K

Le spectre ^{1}H-RMN (CD_2Cl_2, 220 K) de **17** est compliqué et il comporte 12 multiplets larges (0,2 à 0,5 ppm) aux δ moyens de: 4,8; 4,7; 4,5; 3,8; 3,4; 3,0; 2,6; 2,4; 2,1; 2,0; 1,9 et 1,8 ppm, dus au ligand COD. Ces signaux ne peuvent pas être assignés individuellement, mais leur nombre (2 x 6) permet de supposer que les COD ne sont pas équivalents.

Le spectre ^{13}C-RMN de **17** dans CD_2Cl_2 est bloqué à 223 K (Fig 2.24) et présente 8 résonances d'intégrations relatives égales. Les δ sont: 234,4 (d, J(C,Rh) = 27 Hz) *a* ou *a'*; 225,1 (d, J(C,Rh) = 27 Hz), *a* ou *a'*; 214,4 (s), *b*; 175,4 (s), *d*; 164,7 (s), *g'* ou *g*; 164,4 (s), *g* ou *g'*; 158,7(s), *e*; 157,6 ppm (s), *c*. L'attribution des signaux *a* été effectuée de façon identique à **16** puisque les deux spectres sont similaires. Le carbonyle *d* ne présente pas de couplage J(C,Rh) ≅ 27 Hz et est donc coordiné à un atome d'iridium basal. Par conséquent, la non équivalence des deux COD est due au fait qu'ils sont coordinés l'un à un atome d'iridium et l'autre à un atome de rhodium.

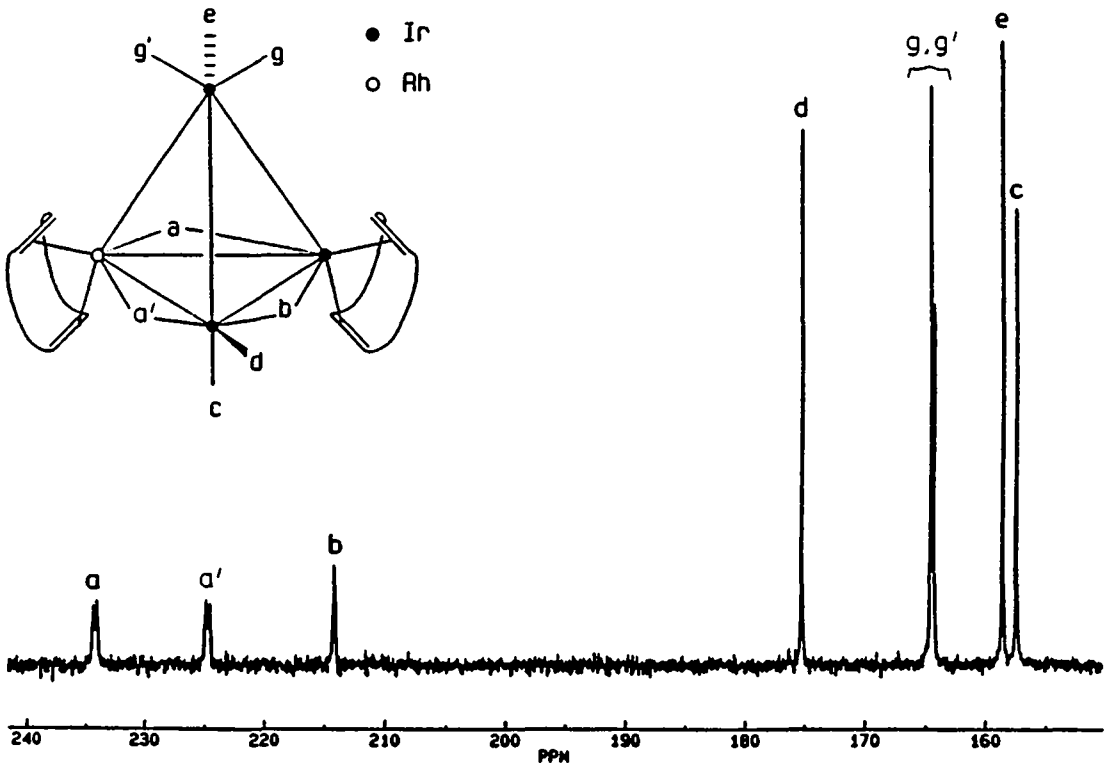


Fig. 2.24: Spectre ^{13}C-RMN de **17** dans CD_2Cl_2 à 223 K

Le spectre ^{1}H-RMN (CD_2Cl_2, 220 K) de **18** est également complexe. Il est cependant possible de discerner les 7 résonances dues au norbornadiène: δ 5,01; 4,86; 4,57; 4,50; 4,24; 4,09; 1,37 ppm . Les autres signaux sont larges et sont dus au ligand COD aux δ moyens: 4,5 , 4,4, 3,4; 3,0; 2,7; 2,4; 2,0 et 1,8 ppm.

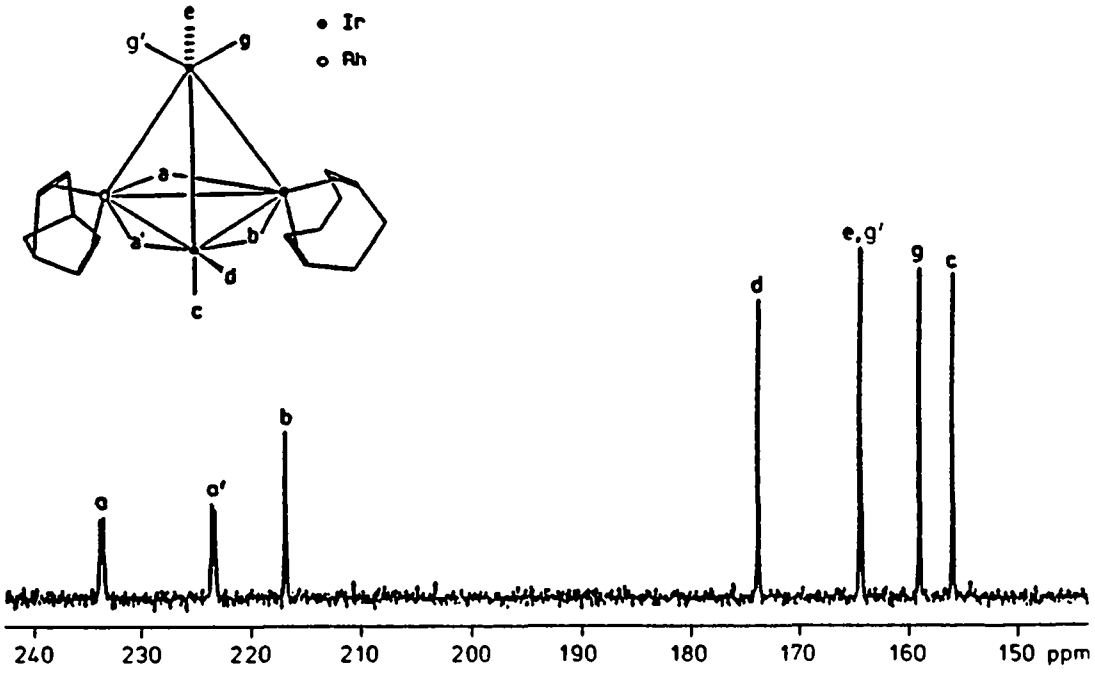


Fig. 2.25: Spectre ^{13}C-RMN de **18** dans CD_2Cl_2 à 173 K

Le spectre ^{13}C-RMN de **18** dans CD_2Cl_2 est bloqué à 173 K (Fig 2.25) et présente 8 résonances d'intégrations relatives égales. Les δ sont: 234,6 (d, J(C,Rh) = 26 Hz) *a* ou *a'*; 224,6 (d, J(C,Rh) = 27 Hz), *a* ou a'; 217,8 (s), *b*; 175,9 (s), *d*; 164,5 (s), *e*; 164,4 (s), *g* ou *g'*; 160,0 (s), *g* ou *g'*; 156,9 ppm (s), *c*. L'attribution des signaux a été effectuée de façon identique à **16** et **17** puisque les spectres sont similaires. Le spectre 2D-COSY (Fig. 2.26), enregistré dans la région des carbonyles terminaux avec une largeur spectrale de 1930 Hz dans la dimension F1 et de 965 Hz dans F2, montre un seul couplage entre les signaux à 164,5 et 156,9 ppm des carbonyles *e* et *c* se trouvant en positions pseudo-*trans* mutuelles.

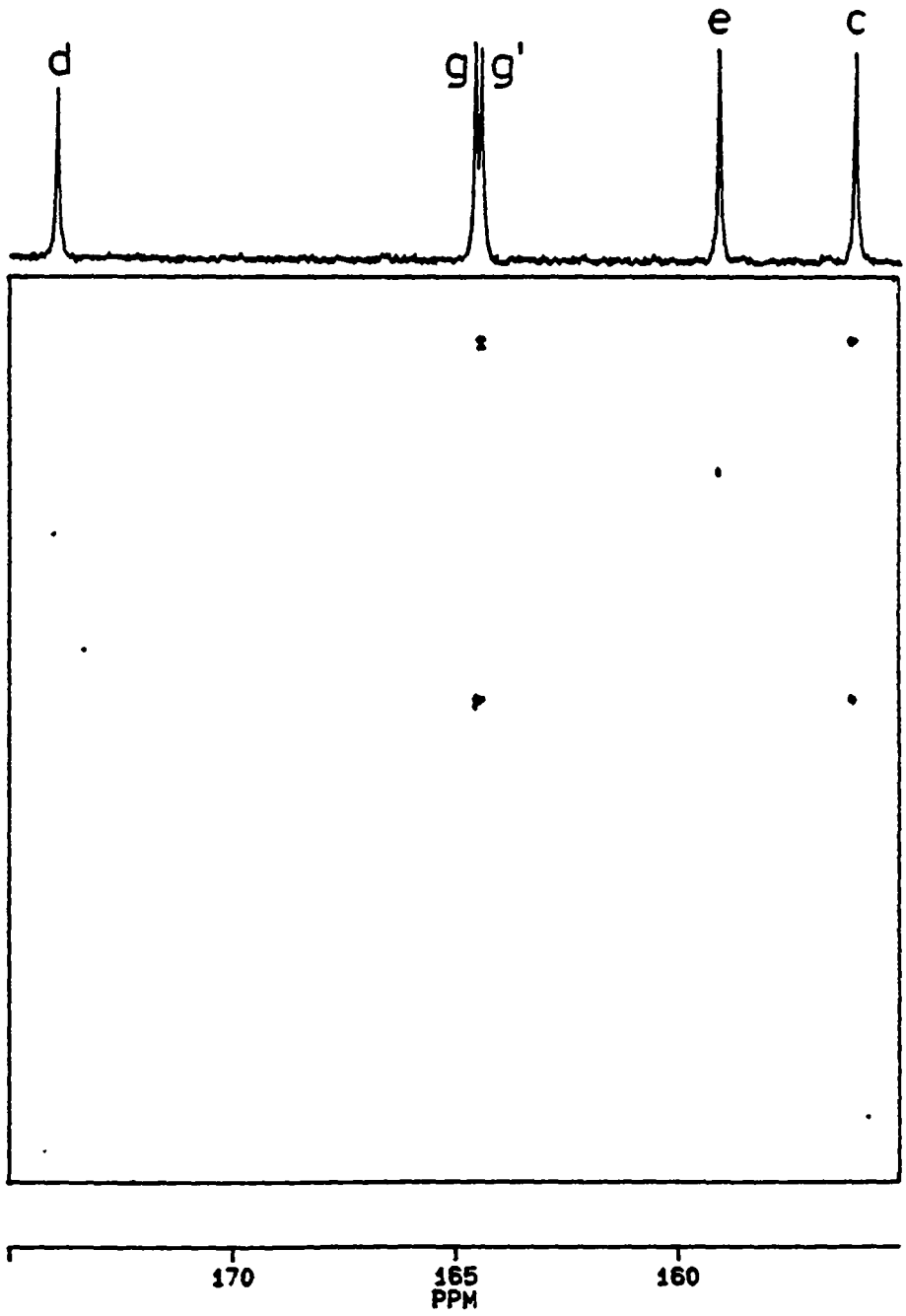


Fig. 2.26: Spectre 2D-COSY (région des carbonyles terminaux) **18** dans CD_2Cl_2

2.6 STRUCTURE CRISTALLINE DE $Ir_3Rh(CO)_8(COD)_2$ (17)

La structure du complexe **17** à l'état solide été résolue par *D. Braga* à l'institut de cristallographie de l'université de Bologne, par diffraction des rayons X d'un monocristal. La figure 2.27 donne une vue en perspective de la molécule. Les coordonnées atomiques sont reportées dans l'Annexe, les longueurs et les angles de liaison dans les tableaux 2.17 et 2.18.

La distribution générale des ligands est commune à la majorité des clusters substitués de Ir_4 et Rh_4 qui possèdent trois groupes CO pontant définissant le plan basal du polyèdre métallique, et deux ligands dioléfiniques bidentés remplaçant chacun une paire de CO terminaux (axial et radial) sur deux atomes métalliques du plan basal.

Dans le polyèdre métallique de **17**, l'atome de rhodium est placé sur la position basale des deux COD coordonnés (avec 50 % d'occupation) selon la symétrie m imposée. En conséquence, les longueurs des liaisons métal-métal hétéroatomiques [Ir(1)-M 2,707(1) Å, Ir(2)-M 2,718(1) Å] doivent être considérées comme valeurs moyennes des interactions Ir-Ir et Ir-Rh pures. Cela s'applique également aux interactions métal-COD et métal-CO (pontant). Il faut toutefois noter que la longueur de liaison entre les deux atomes métalliques coordonnés au COD [M-M 2,822(1) Å] est la plus longue.

Aucun raccourcissement appréciable des distances intermétalliques avec CO pontés par rapport à celles sans pont CO ne peut être détectée, ce qui est le cas de la plupart des dérivés substitués de Ir_4 et Rh_4 [90.4]. Les ligands dioléfiniques sont coordonnés η^4 au métal, les doubles liaisons C=C étant situées en moyenne à 1,40(2) Å du métal. Les distances métal-C(dioléfine) sont légèrement plus grandes pour les liaisons axiales que pour les liaisons radiales [2,25(1) et 2,21(1)].

Tableau 2.17: Angles [°] de liaison de **17** (M = Ir ou Rh)

C(7) - M - C(12)	80(1)
C(8) - M - C(11)	79(1)
C(14) - C(7) - C(8)	121(1)
C(7) - C(8) - C(9)	126(1)
C(8) - C(9) - C(10)	116(1)
C(9) - C(10) - C(11)	115(1)
C(11) - C(12) - C(13)	123(1)
C(12) - C(11) - C(10)	124(1)
C(12) - C(13) - C(14)	117(1)
C(13) - C(14) - C(7)	114(1)

Tableau 2.18: Longueurs [Å] de liaison de **17** (M = Ir ou Rh 50 % d'occupation)

Ir(1) - Ir(2)	2,702(1)	C(1) - O(1)	1,09(3)
Ir(1) - M	2,707(1)	C(2) - O(2)	1,11(2)
Ir(2) - M	2,718(1)	C(3) - O(3)	1,13(3)
M - M	2,822(1)	C(4) - O(4)	1,13(3)
Ir(1) - C(1)	1,91(2)	C(5) - O(5)	1,11(2)
Ir(1) - C(2)	1,93(1)	C(6) - O(6)	1,16(2)
Ir(2) - C(3)	1,91(2)	C(7) - C(8)	1,38(2)
Ir(2) - C(4)	1,92(3)	C(7) - C(14)	1,57(2)
Ir(2) - C(5)	2,11(1)	C(8) - C(9)	1,51(2)
M - C(5)	2,08(1)	C(9) - C(10)	1,50(2)
M - C(6)	2,11(1)	C(10) - C(11)	1,51(2)
M - C(7)	2,24(1)	C(11) - C(12)	1,41(2)
M - C(8)	2,25(1)	C(12) - C(13)	1,50(2)
M - C(11)	2,23(1)	C(13) - C(14)	1,47(2)
M - C(12)	2,19(1)		

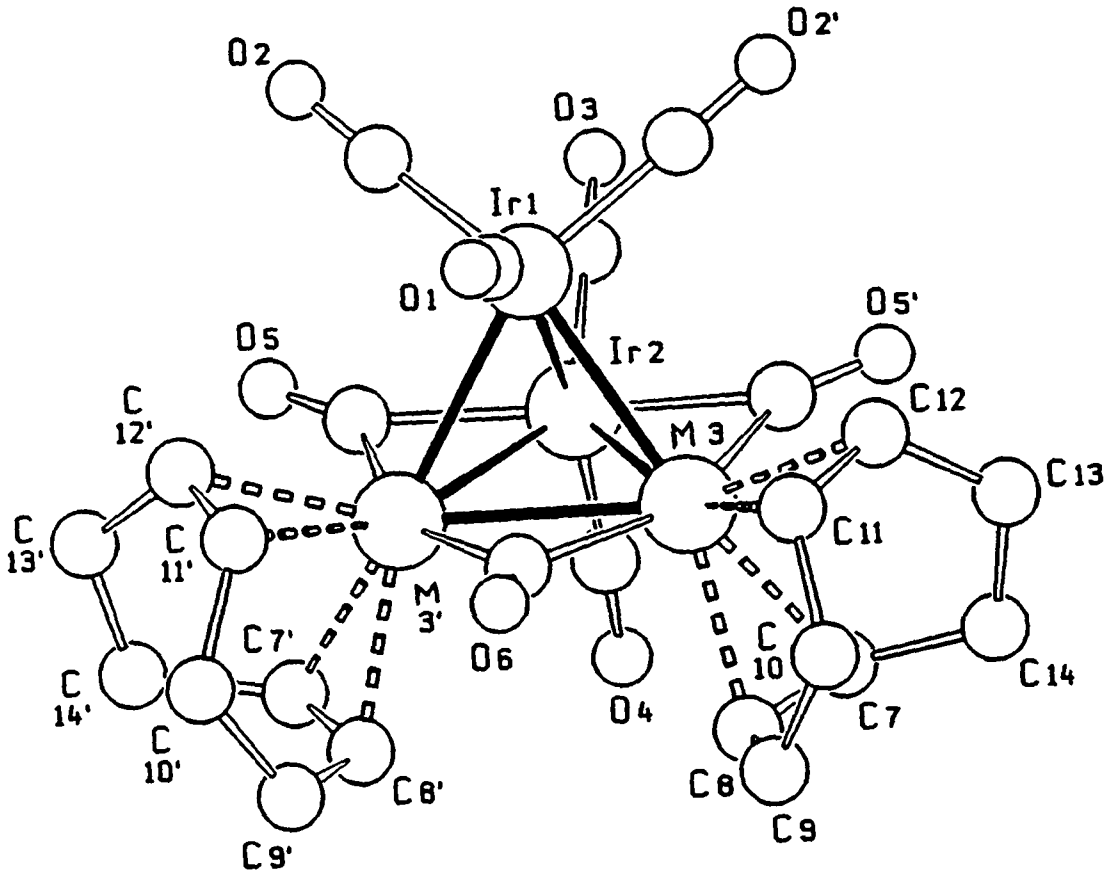


Fig. 2.27: Vue en perspective de **17** [M = Ir / Rh]

3. DYNAMIQUE INTRAMOLECULAIRE DE $Ir_3Rh(CO)_{12}$ ET DE SES DERIVES.

3.1 INTRODUCTION

L'étude de la dynamique intramoléculaire des clusters de $Ir_3Rh(CO)_{12}$ a été effectuée en solution à l'aide de la résonance magnétique nucléaire. Les noyaux observés sont le proton, le phosphore-31 et le carbone-13, respectivement à 200,0; 80,9 et 50,3 MHz. L'électronique dont nous disposons nous permet de travailler dans un domaine de fréquences comprises entre environ 8 et 200 MHz. Il est donc impossible d'étudier les atomes résonnant aux basses fréquences comme le rhodium (3,4 MHz) et l'iridium (6,3 MHz). Il est à noter que le spin nucléaire de ^{192}Ir étant plus grand que 1/2, cet isotope possède un moment quadrupolaire non nul et par conséquence les lignes observées seront larges. La fenêtre cinétique RMN permet de détecter des vitesses d'échange se situant entre 10^6 et 10^{-1} s^{-1} et les températures accessibles se situent entre -150 et 200 °C. Les solutions destinées aux études à température variable ont été transférées sous argon dans des tubes de 10 mm pour les mesures en RMN de carbone-13 et de 5 mm pour celles en H- et ^{31}P-RMN. La concentration varie selon la nature du cluster étudié. Elle est généralement comprise, pour les dérivés de $Ir_3Rh(CO)_{12}$ enrichi en ^{13}C à environ 30 %, entre 0,02 et 0,2 M. Des molarités inférieures nécessitent de longs temps d'accumulation et des concentrations supérieures saturent les solutions donnant lieu à basse température à des phénomènes de cristallisation que nous voulons éviter. Trois types d'expériences utilisant cette technique ont été effectués: la spectroscopie unidimensionnelle à température variable (VT-RMN) et les spectroscopies à deux dimensions 2D-COSY et 2D-NOESY. Lors des mesures à température variable, les échantillons ont été thermostatisés par un flux d'azote sec (au-dessous de 300 K) ou d'air (au-dessus de 300 K) dont la température était contrôlée par une unité BRUKER B-VT 1000. La température a été mesurée avant et après la prise des spectres selon la méthode décrite par C. *Amman et al.* [81.9]. Une résistance de platine de 100 Ω introduite dans un tube RMN est reliée à un thermomètre digital. Le tube contient du méthylcyclohexane (200-350 K) afin d'assurer la conduction thermique et le système a été étalonné avec de la glace fondante (273,2 K). La stabilité obtenue ainsi que la précision des mesures sont estimées à ± 0,2 K. Cette technique de mesure, ainsi que la 2D-NOESY nous permettra de déterminer les mécanismes d'échanges de sites.

L'enregistrement d'un spectre, ^{13}C-RMN et d'un spectre ^{31}P-RMN lorsque le ligand contient un atome de phosphore, est la méthode la plus rapide et la plus efficace d'obtenir des informations sur la nature, la pureté et la présence d'isomères structuraux des clusters étudiés. De ce fait, l'étude des déplacements chimiques $\delta(^{13}C)$, $\delta(^{31}P)$ et des constantes de

couplage a une grande importance pour l'attribution correcte des résonances observées. Quelque règles empiriques, valables pour les clusters $Ir_xRh_{4-x}(CO)_{12}$ (x = 1, 2, 3 et 4) et de leurs dérivés, sont issues de nos observations ainsi que celles recueillies par *A. Strawczynski* [88.2], *G. Suardi* [91.4] et *K. Besançon* [93.3] et *T. Lumini* [91.2]. De façon générale on a pu observer que:

1.- Dans un cluster de géométrie dérivée de C_{3v}, les carbonyles pontés ont un déplacement chimique compris entre 250 et 190 ppm, les carbonyles radiaux entre 190 et 170 ppm et les carbonyles apicaux et axiaux entre 170 et 150 ppm. Pour les clusters n'ayant que des carbonyles terminaux, les déplacements chimiques sont compris entre 180 et 150 ppm.

2.- La substitution successive des carbonyles par des mono- et dioléfines, des phosphines, des arsines, des halogénures et des groupes carbéniques a comme conséquence d'augmenter le déplacement chimique des carbonyles pontés et radiaux. On peut estimer à environ + 10 ppm la variation du $\delta(^{13}C)$ des carbonyles pontés par remplacement de deux CO terminaux par une dioléfine et à + 5 ppm la variation du $\delta(^{13}C)$ subie par les CO radiaux.

3.- La valeur de la constante de couplage J(C,Rh) dépend du type de carbonyle et diminue selon la séquence suivante: (CO radial) > (CO axial) > (CO ponté entre Ir-Rh) > (CO ponté entre Rh-Rh).

4.- Le déplacement chimique des ligands phosphorés et carbéniques suit la même relation que les carbonyles: δ(L radial) > δ(L axial). Pour les ligands phosphorés, le déplacement chimique de coordination $\Delta\delta = \delta$(P coordiné) - δ(P libre), est caractéristique du mode de coordination du ligand. Un $\Delta\delta$ négatif ou proche de zéro indique que le ligand est en position axiale et un $\Delta\delta$ grand et positif indique que la phosphine est radiale. La valeur de la constante de couplage J(C,P) dépend des angles diédraux. Les constantes les plus grandes (25 à 40 Hz) sont toujours observées lorsque les deux atomes se trouvent en positions pseudo-*trans* mutuelles. Les couplages J(C,P) de plus faible intensité (5 à 10 Hz) sont en général les couplages géminaux.

Malgré ces quelques règles, l'attribution complète des résonances n'est pas toujours possible. La RMN à deux dimensions COSY permet l'observation des constantes de couplage J(C,C) d'un complexe enrichi en ^{13}C à environ 40 %. Grâce à cette technique, il est possible d'observer les couplages entre les carbonyles pontés, entre les carbonyles se trouvant en position pseudo-*trans* et entre les carbonyles radiaux. Les couplages de ces derniers, étant d'intensité beaucoup plus faible que les deux premiers, ne sont pas toujours

observés. Par cette technique, un certain nombre d'incertitudes concernant la nature des signaux observés en RMN unidimensionnelle être éclaircies.

Lorsque l'attribution des signaux est correcte, il sera donc possible de postuler un mécanisme d'échange, soit sur la base des observations faites grâce à la VT-RMN ou à partir des spectres à deux dimensions 2D-NOESY [79.5]. Cette technique, qui représente une amélioration de la séquence de pulse DANTE [78.6], permet de déterminer les connectivités dynamiques par inversion sélective des signaux suivie d'un transfert de magnétisation. Ce type d'expérience permet d'obtenir une image complète de l'ensemble des échanges entre les différents sites. Elle nécessite cependant la connaissance des temps de relaxation (T_1) des carbonyles observés afin d'optimaliser les temps d'impulsion ($D_1 \geq 3T_1$) et de minimaliser ainsi le temps d'expérience qui parfois peut dépasser 24 h. Le choix de la température à laquelle on effectue l'expérience, ainsi que le choix du temps de mélange (T_m) sont liés par une relation de proportionnalité inverse. En effet, plus la température est grande, plus la vitesse d'échange est grande et plus le temps de mélange sera petit. Inversement, ce dernier prendra des valeurs élevées lorsque l'échange est lent. Un choix trop petit de ce dernier se traduit sur un spectre 2D-NOESY par l'absence de pics croisés et un choix trop grand du temps de mélange conduit à l'observation de pics de deuxième ordre. Le temps de mélange (*"mixing time"*) peut cependant être estimé d'après l'équation suivante [89.2]:

$$T_m = \frac{1}{2k} \cdot Ln(1 + 2k\,T_1)$$

qui nécessite cependant la connaissance de la constante de vitesse k. Le T_m optimal est donné ensuite par l'équation suivante:

$$(T_m)_{opt.} = \frac{1,1}{k + R}\,T_1)$$

avec $R = 1/T_1$ et k la constante de vitesse estimée ou calculée par une autre méthode. Une troisième et dernière estimation du temps de mélange lorsque à $t = T_m$ l'intensité maximale du signal vaut I = 1 est donné par la relation

$$T_m = Ln2\,T_1$$

K.G. Orell et al [86.6] ont proposé une méthode permettant l'évaluation des constantes de vitesse à partir des volumes des signaux croisés observés sur un spectre 2D-NOESY. Le programme D2DNMR, qui permet aussi de distinguer les pics du deuxième ordre de ceux du premier, est applicable aux systèmes ayant un maximum de huit résonances

distinctes. Les résultats obtenus par *M. Davis* [92.3] dans notre groupe de recherche ont montré, dans le cas d'une étude de la fluxionnalité de $PPh_4[Ir_4H(CO)_{11}]$, la grande efficacité de ce programme.

3.2 DYNAMIQUE ET FORMULES D'ECHANGE

La totalité des complexes que nous avons synthétisés présente en solution un réarrangement intramoléculaire qui se manifeste par l'élargissement et la coalescence d'un certain nombre de signaux observés en VT-RMN. Ces phénomènes de réarrangement que nous désignerons sous les termes de *dynamique intramoléculaire* ou encore sous le terme de *fluxionalité* ont été observés déjà depuis une trentaine d'années par [66.1]. En 1975, *E.L. Muetterties et al.* [75.3] ont utilisé ces termes pour indiquer l'échange intramoléculaire réversible des ligands autour du squelette métallique. Ces mêmes auteurs proposent deux catégories de fluxionalité:

1.- l'échange **mutuel**: dans ce cas, la permutation des atomes du complexe se fait sans que l'on puisse observer un intermédiaire.

2.- l'échange **non-mutuel**: un intermédiaire est détecté.

Dans le cas des clusters carbonyles, le ligand responsable des échanges intramoléculaires de basse énergie d'activation est le monoxyde de carbone. Récemment, *M. Davis* dans son travail de post-doctorat, effectué au sein de notre groupe de recherche, a pu démontrer que dans le complexe $PPh_4[Ir_4(CO)_{11}H]$, l'hydrure participait aussi à un processus fluxionel du cluster.

L'analyse quantitative des spectres de résonance magnétique [75.3] permet de calculer les vitesses d'échanges des signaux participant à un ou à plusieurs processus d'échange. Dans le cas le plus simple, c'est-à-dire l'échange entre deux sites, on détermine les paramètres cinétiques à l'aide des équations de *Bloch* et *McConnell* modifiées [58.1] :

Pour un échange de X entre les sites A et B de fréquences ν_A et ν_B (en Hz),

$$X(A) \underset{k_B}{\overset{k_A}{\rightleftharpoons}} X(B)$$

l'expression des temps de résidence τ (en s) en fonction des populations P prend la forme suivante: $P_A \cdot \tau_B = P_B \cdot \tau_A$ avec $P_A + P_B = 1$. Des équations simplifiées permettent de calculer les constantes de vitesse de l'échange à partir des largeurs à mi-hauteur des signaux observés W_A et W_B par rapport aux largeurs en absence d'échange W_A° et W_B°. Trois cas limites sont à distinguer lors de la résolution des formules:

1. Echange **lent**:

$$k_A = 1/\tau_A = \pi(W_A - W_A^\circ). \quad \text{lorsque } 1/\tau_A < \pi\Delta\nu_{AB}^\circ/5$$

2. Echange **intermédiaire**:

$$1/\tau_A = \pi[(\nu_{AB}^\circ)^2 - (\Delta\nu_{AB})^2]^{1/2}/2^{1/2}$$

3. Echange **rapide**:

$$1/\tau_A = [4\pi P_A P_B^2(\nu_{AB}^\circ)^2] / [\, W_{AB} - P_A W_A^\circ - P_B W_B^\circ] \quad \text{lorsque } 1/\tau_A > 2\pi\Delta\nu_{AB}^\circ$$

Lorsque $k_A = k_B$, c'est à dire à la coalescence des signaux, on peut utiliser la relation:

$$1/\tau_A = \pi\Delta\nu_{AB}^\circ / 2^{1/2}$$

Ces relations permettent le calcul des paramètres cinétiques à condition qu'on puisse déterminer la largeur à mi-hauteur des signaux. Dans les cas qui nous concernent, les échanges intramoléculaires se manifestent par la coalescence d'un nombre de sites bien supérieur à deux. Le passage à n sites est facilité par la théorie stochastique de *Kubo-Sack* qui a été développée par *P. W. Anderson* [54.1], *R. Kubo* [54.2] et *R.A. Sack* [58.2] à la fin des années 50. L'équation de base fait intervenir une matrice d'échange **A** et permet la simulation des spectres RMN à plusieurs sites. L'intensité des signaux ou plus précisément d'un point du signal est inversement proportionnelle à la matrice **A** d'après l'équation suivante:

$I(\omega) = \mathrm{Re}(P.A^{-1}.1)$ avec

$I(\omega)$ = intensité du point courant à la fréquence ω
P = vecteur ligne
A = matrice de N × N éléments
1 = vecteur colonne normalisé

Cette équation, dérivée de l'équation de *Bloch* et *McConnell*, nécessite que la matrice d'échange soit composée de deux termes matriciels selon l'équation suivante:

$\mathbf{A} = \Omega + \mathbf{D}$ avec: Ω composé par les éléments ε_{rs}
D composé par les éléments d_{rs}

Nous avons la relation suivante:

$$\omega_{rs} = \delta_{rs}\cdot[\, 2\pi i(\nu - \nu_r) - 1/T_2^r \,]$$

avec les éléments matriciels $d_{rs} = \alpha_{rs} / \tau_r$; $d_{rr} = -1 / \tau_r$ et α_{rs} défini comme la fraction de spin transférée du site r au site s; T_2 le temps de relaxation transversal et $1/T_2 = \pi W$; $\delta_{rs} = 1$ si $r = s$ et $\delta_{rs} = 0$ si $r \neq s$. L'expression de la constante de vitesse est:

$$A = \Omega + (\pi_{N \times N} k)$$

k = constante de vitesse [s^{-1}]

$\pi_{N \times N}$= matrice d'échange

Quelques règles ainsi que quelques exemples de compilation de la matrice d'échange ont été reportés par *Johnson* et *Moreland* [73.4]. A l'aide du programme EXCHANGE [93.4 et de la matrice $\pi_{N \times N}$, on simule les spectres VT-RMN dont les signaux manifestent un élargissement dû à l'échange. Par des itérations successives, le programme calcule les constantes de vitesse, les déplacements chimiques, les populations relatives et les largeurs à mi-hauteur selon le choix de la variable à itérer effectué auparavant.

Il est cependant nécessaire avant tout calcul de constante de vitesse, de connaître la connectivité dynamique des signaux afin de pouvoir compiler correctement la matrice d'échange $\pi_{N \times N}$. Pour ce faire, il faut se référer en général à la 2D-RMN NOESY qui permet d'obtenir une partie ou la totalité de l'image de la matrice d'échange à une température donnée.

Traitement des données cinétiques

Les mesures des constantes de vitesse d'échange k en fonction de la température permettent de calculer les paramètre d'activation du processus étudié. L'enthalpie libre molaire d'activation $\Delta G^{\ddagger}$ est calculée grâce à l'équation d'*Eyring*:

$$k = (k_B T/h) \cdot \exp(-\Delta G^{\ddagger}/RT)$$

avec k_B = constante de *Boltzmann*, T = température absolue, h = constante de *Planck* et R = constante du gaz parfait. Pour obtenir l'enthalpie et l'entropie molaires d'activation, on remplace $\Delta G^{\ddagger} = \Delta H^{\ddagger} - T\Delta S^{\ddagger}$, dans l'équation d'*Eyring* et on linéarise. On obtient ainsi l'équation:

$$Ln(k/T) = Ln(k_B/h) + \Delta S^{\ddagger}/R + \Delta H^{\ddagger}/RT$$

Le calcul des paramètres d'activation et de leurs déviations standard σ est réalisé à l'aide du programme EYRING-FIT, qui est dérivé du programme ITERAT [93.5]. Les paramètres d'activation obtenus après régression linéaire sont calculés à 298 K avec une marge d'erreur égale à 2 σ.

CINETIQUE D'ISOMERISATION ET FORMULES D'ECHANGE

Tout au long de ce travail, nous serons confrontés à des complexes qui présentent des phénomènes d'isomérisation. La détermination des paramètres cinétiques a été effectuée dans la mesure du possible par trois approches différentes:

1. Détermination des constantes d'équilibre K en fonction de la température

Considérons l'échange en solution entre les deux sites X des deux isomères A et B à température et pression constantes:

$$X(A) \underset{k_B}{\overset{k_A}{\rightleftharpoons}} X(B)$$

Lorsque l'échange entre les deux isomères est réversible, l'intégration des signaux respectifs varie en fonction de la température. On détermine les constantes d'équilibre $K = k_A/k_B = [\,B\,] / [\,A\,]$ en fonction de la température, soit par intégration des signaux grâce au programme ADAKOS , soit par simulation des pics à l'aide du programme ANASPEC [93.6]. Les paramètres cinétiques sont ensuite calculés à l'aide de la loi de *Gibbs*:

$$\Delta G^\circ = - R \cdot T \cdot \mathrm{Ln}K$$

ΔG° représente l'enthalpie libre standard, T la température absolue, R la constante du gaz parfait et K la constante d'équilibre. Si on remplace $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$, on peut calculer une droite de régression après linéalisation de l'équation de *Gibbs* modifiée:

$$\mathrm{Ln}(K) = \Delta S^\circ / R - \Delta H^\circ / RT$$

La droite de LnK en fonction de 1/T, calculée grâce au programme ITERAT modifié [93.5], permet la détermination de ΔS° et de ΔH° ainsi que leurs déviations standard σ.

2. Détermination des constantes de vitesse k en fonction de la température

Cette démarche permet de déterminer les vitesses d'échange de deux isomères dont les populations relatives évoluent avec le temps. A température constante, on suit l'isomérisation en effectuant environ 100 spectres d'environ 2000 scans pendant environ 20 h. Revenant à l'échange entre X(A) et X(B), on détermine les fractions molaires $\chi_A = [A] / [A] + [B]$ et $\chi_B = [B] / [A] + [B]$, soit par intégration des signaux grâce au programme ADAKOS, soit par simulation des pics à l'aide du programme ANASPEC. L'équation de premier ordre suivante permet ensuite de calculer les constantes de vitesse aux températures choisies:

$\chi_A = Cte\ .\ exp[-(k_A + k_B)\ (t + t_o)]$ avec t_o = temps initial à $\chi_A = 1$

Plusieurs mesures sont ensuite effectuées à température variable et les paramètres cinétiques sont déterminés à nouveau grâce à l'équation de *Gibbs* modifiée:

$$k_A = A \cdot Cte \cdot 1 / T.exp[(-\Delta H_A^{\ddagger} / RT) + (\Delta S_A^{\ddagger} / R)]$$

De même qu'auparavant, on calcule les constantes de vitesse et les paramètres d'activation standard à 298 K d'après l'expression suivante:

$$k_A^T = k_o / T \cdot exp(-\Delta H_A^{\ddagger}/R)(1 / 298 - 1 / T)$$

La même procédure est utilisée pour le calcul de k_B et l'itération successive des signaux permettra par la suite d'évaluer K, $\Delta H^\circ(A)$, $\Delta H^\circ(B)$; $\Delta S^\circ(A)$ et $\Delta S^\circ(B)$ ainsi que leurs déviations standard σ.

3. Détermination des constantes de vitesse k en fonction de la pression.

Pour les mesures à haute pression, les cellules de mesure développées par *U. Frey* et *al.* [90.6], ont été thermostatisées par une circulation d'alcool industriel depuis un cryostat. La pression générée par une pompe pneumatique est mesurée par un manomètre *Heise.* Les conditions d'obtention des spectres sont identiques à celles décrites pour les expériences à température variable. Les mesures ont été faites en collaboration avec le *Dr. G. Laurenczy* sur des systèmes d'échange d'isomères ayant les deux caractéristiques suivantes:

1.- Au début des mesures, l'équilibre est entièrement déplacé en faveur de l'isomère cinétiquement favorisé.

2.- Après un certain temps, qui dépend de la pression choisie, un équilibre s'établit entre les deux isomères.

Si l'on considèrent l'échange:

$$X(A) \underset{k_B}{\overset{k_A}{\rightleftarrows}} X(B)$$

l'interconversion entre les deux isomères A et B est suivie par RMN à pression variable (0,1-200 MPa) et les constantes de vitesse sont obtenues par intégration des signaux. On détermine ensuite la fraction molaire des deux isomères en fonction du temps, à pression et température constantes. L'équation suivante permet de calculer les constantes de vitesse:

$\chi_A = Cte \cdot exp[-(k_A + k_B)\ (t + t_o)]$ avec t_o = temps initial à $\chi_A = 1$

Afin de pouvoir déterminer les volumes d'activation $\Delta V_A^{\ddagger}$ et $\Delta V_B^{\ddagger}$ de l'équilibre, on répète cette opération à d'autres pressions. On peut écrire:

$k_A = k_\circ \cdot \exp[(-\Delta V_A^{\ddagger} P / RT)]$ et $Ln(k_A) = Ln(k_\circ) - \Delta V_A^{\ddagger} \cdot P / RT$

avec $k_\circ$ = constante de vitesse à 0,1 MPa

On détermine par régression linéaire les volumes d'activation des deux réactions inverses (même calcul pour l'isomère B) ainsi que la différence entre les deux:

$\Delta V^\circ = \Delta V_A^{\ddagger} - \Delta V_B^{\ddagger}$

Il est à noter que pour des réaction d'isomérisation de ce type, le mode d'activation est directement lié au signe et à la grandeur de la valeur de $\Delta V^{\ddagger}$.

1) $\Delta V^{\ddagger}$ *positif est* caractéristique d'un processus de rupture de liaison et indique un mode d'activation dissociatif.

2) $\Delta V^{\ddagger}$ *négatif est* caractéristique d'un processus de formation de liaison et indique un mode d'activation associatif.

3) $\Delta V^{\ddagger}$ *proche de zéro*: pour un passage continu d'un mécànisme I_a à un mécanisme I_d, la variation de la valeur de $\Delta V^{\ddagger}$ sera également continue; une valeur proche de zéro étant indicatrice d'un mécanisme concerté I.

3.3 COMPORTEMENT DYNAMIQUE DES DERIVES MONOSUBSTITUES

$Ir_3Rh(CO)_{12}$ (1)

De même que $Ir_4(CO)_{12}$, la dynamique intramoléculaire de **1** n'a pas pu être étudiée puisque ce complexe est très peu soluble dans les solvants organiques usuels. Il n'a donc pas été possible d'effectuer des mesures ^{13}C-RMN en solution d'autant plus qu'il fallait opérer à basse température.

Les spectres infrarouges à température variable (173 à 303 K) ont montré que **1** se présente toujours en solution sous la forme pontée $Ir_3Rh(CO)_9(\mu_2\text{-}CO)_3$. A l'état solide, le spectre infrarouge indique que **1** n'a que des carbonyles terminaux.

$NEt_4[Ir_3RhBr(CO)_{11}]$ (2) et $NEt_4[Ir_3RhI(CO)_{11}]$ (3)

Nous avons étudié la dynamique intramoléculaire des dérivés halogénurés **2** et **3**, et l'avons comparée aux travaux effectués sur les dérivés analogues de $Ir_4(CO)_{12}$ [88.3] et de $Ir_2Rh_2(CO)_{12}$ [91.4]. On aurait voulu étendre le domaine au chloro-dérivé de **1** afin de déterminer de façon plus complète l'influence de l'éléctronégativité de l'halogénure sur la nature des mécanismes et sur leurs paramètres d'activation, mais ce dernier complexe n'est pas assez stable en solution.

L'attribution des spectres ^{13}C-RMN des complexes **2** et **3** (voir § 2.1) ne pose pas de problème; seuls les carbonyles *c* et *g* ne peuvent être distingués individuellement et ceci est sans conséquence pour la discussion qui suit. Les spectres à basse température (203 K)

des deux complexes présentent chacun 7 résonances et indiquent que les processus d'échange intramoléculaire de **2** et **3** sont bloqués dans le (D_8)THF à 203 K. Si on élève la température de 203 à 293 K (Fig. 3.1 et Fig. 3.2), tous les signaux à l'exception de *e* s'élargissent. Les clusters **2** et **3** présentent en solution le même comportement dynamique et la différence d'éléctronégativité des deux ligands ne semble pas jouer un rôle significatif sur la nature même des mécanismes d'échanges et leurs énergies d'activation respectives.

Contrairement aux observations effectuées sur $NEt_4[Ir_4Br(CO)_{11}]$ par *A. Strawczynski* [88.3], il est difficile de distinguer dans les deux cas présents, la présence d'un ou plusieurs mécanismes d'échange par simple observation des spectres à température variable. Nous avons alors entrepris une étude d'échange 2D-NOESY afin d'établir les connectivités dynamiques.

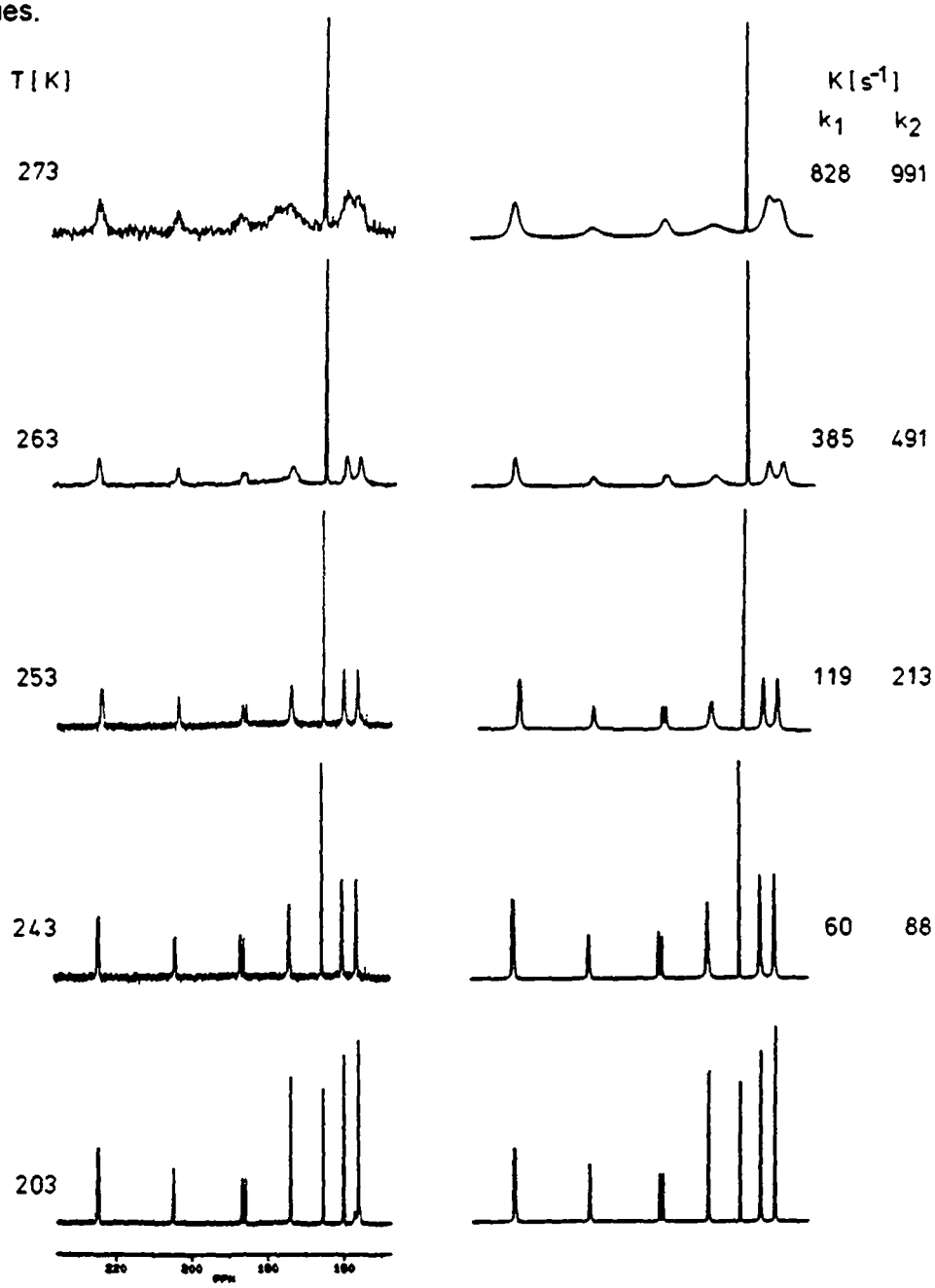


Fig. 3.1: Spectre ^{13}C-RMN-VT **2** dans le (D_8)THF

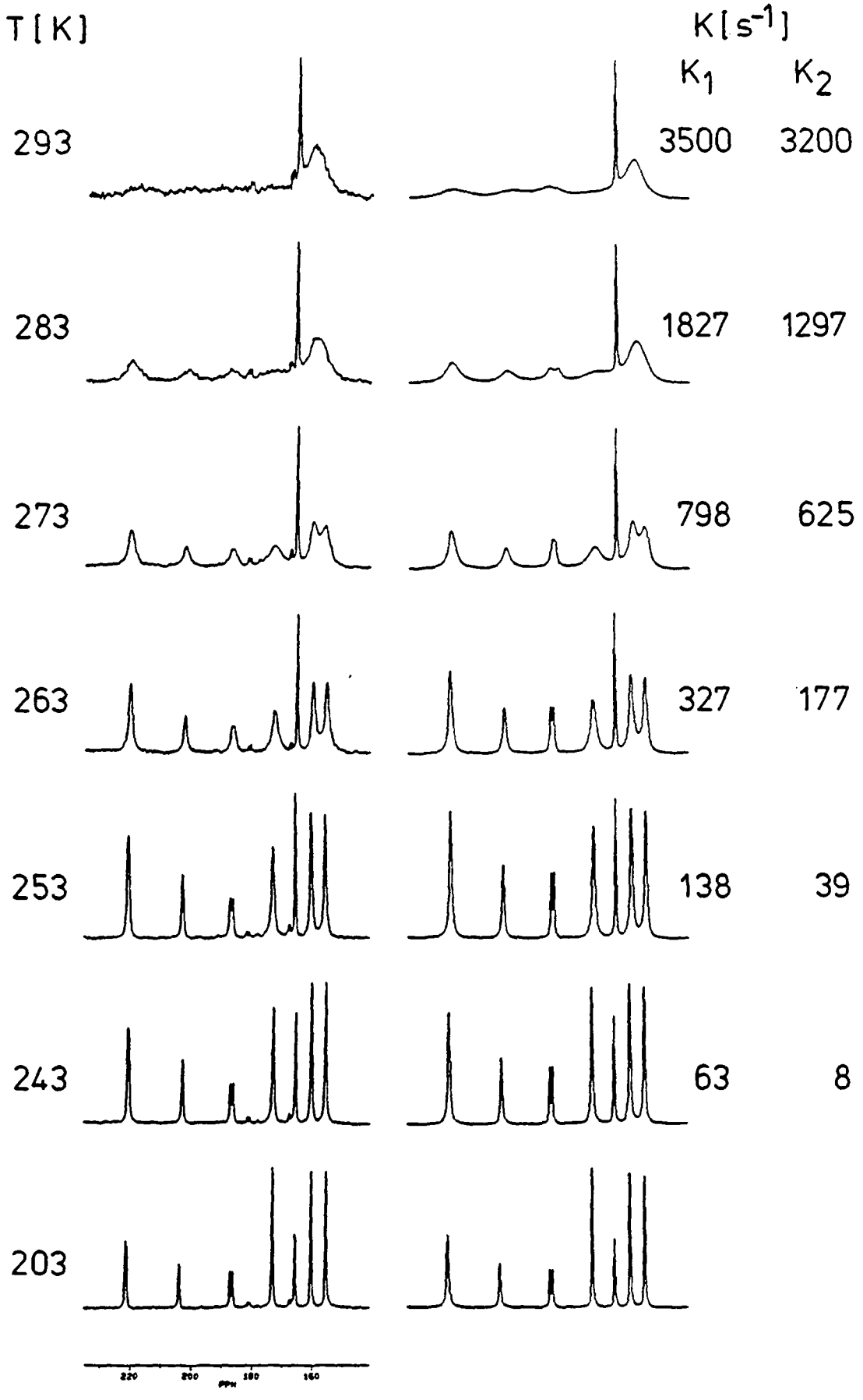


Fig. 3.2: Spectres ^{13}C-RMN-VT 3 dans le $(D_8)THF$

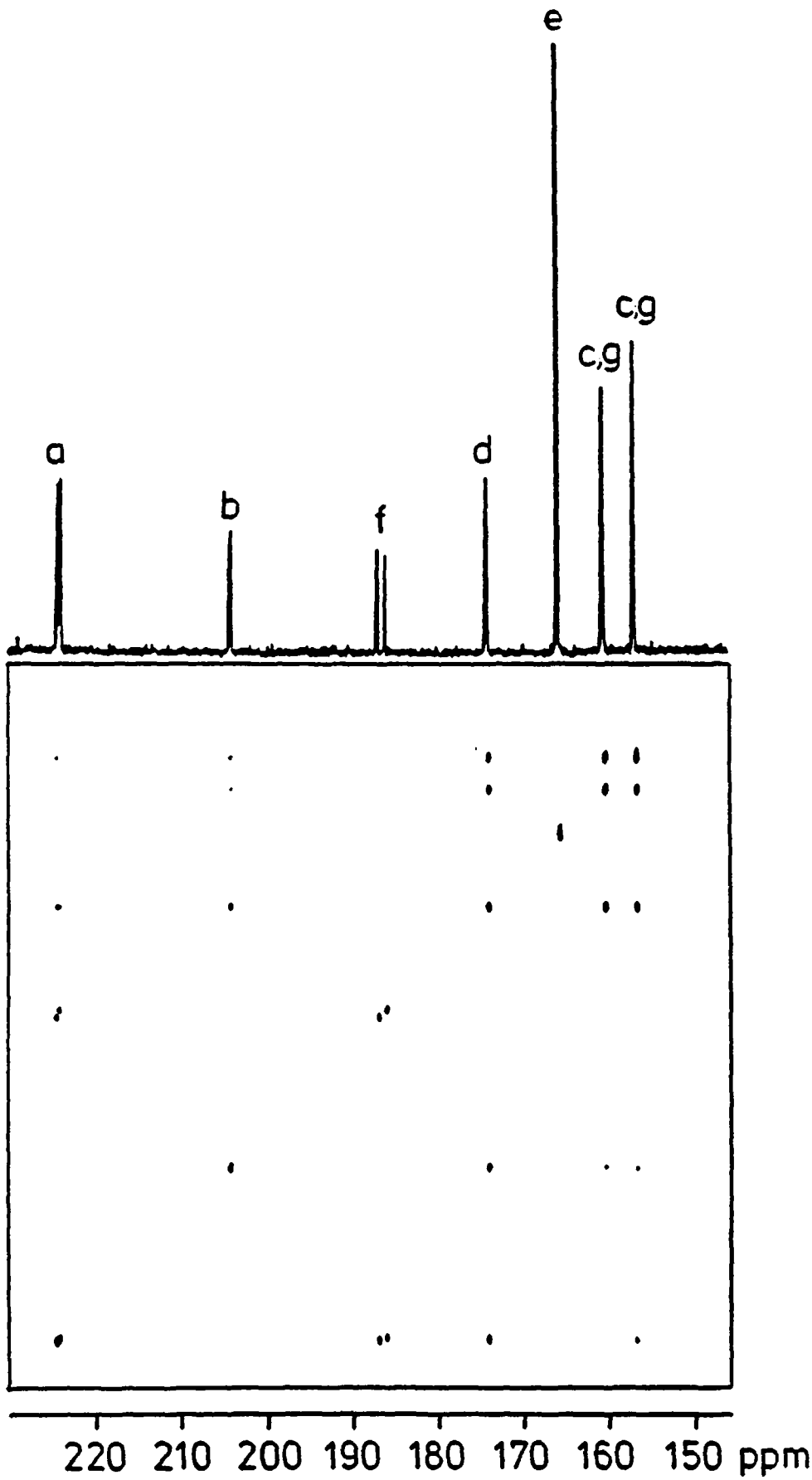


Fig. 3.3: Spectre 2D ^{13}C-NMR-NOESY de **2** à 243 K (MT = 80 ms)

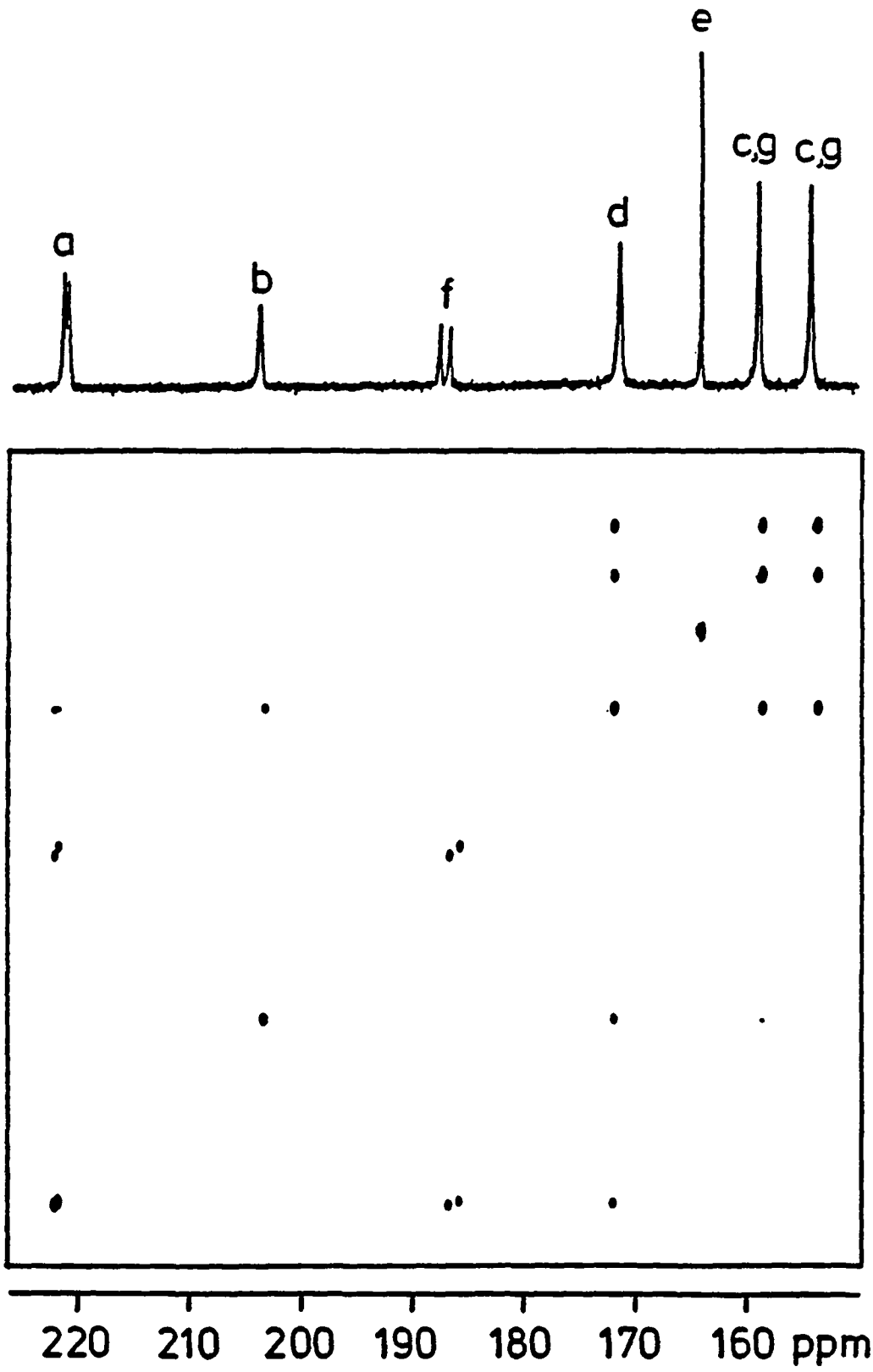


Fig. 3.4: Spectre 2D ^{13}C-NMR-NOESY de 3 à 245 K (MT = 100 ms).

On observe dans les deux cas, deux types d'échange:

- le premier échange concerne six carbonyles: les carbonyles pontés (*2a, b*) et les carbonyles radiaux (*2d; f*). L'échange *f* ↔ *a* ↔ *d* ↔ *b* correspondant au *merry-go-round* des CO autour de la face basale pontée. Ce mécanisme qui a été postulé par *E. Band et L. Muetterties* en 1978 [n783], peut être considéré comme un cas particulier du mécanisme fondamental d'interconversion $C_{3v} \rightleftarrows T_d$ proposé par *F. A. Cotton* pour expliquer la fluxionalité de $Co_4(CO)_{12}$ [ ].

- la deuxième connectivité dynamique observée fait intervenir à nouveau six carbonyles: les 2 CO radiaux *d*, les 2 CO axiaux *c* et les 2 CO apicaux *g*. Comme il y a échange entre CO axiaux et apicaux, le deuxième mécanisme doit correspondre à un pontage de 3 CO sur une autre face du tétraèdre Ir_3Rh (changement de face synchrone, postulé par *A. Strawczynski*).Comme la conformation initiale de **2** a le ligand L en position axiale, le mécanisme proposé consiste en deux changements de face basale successifs permettant au ligand L, coordiné au rhodium, de retrouver sa position initiale.

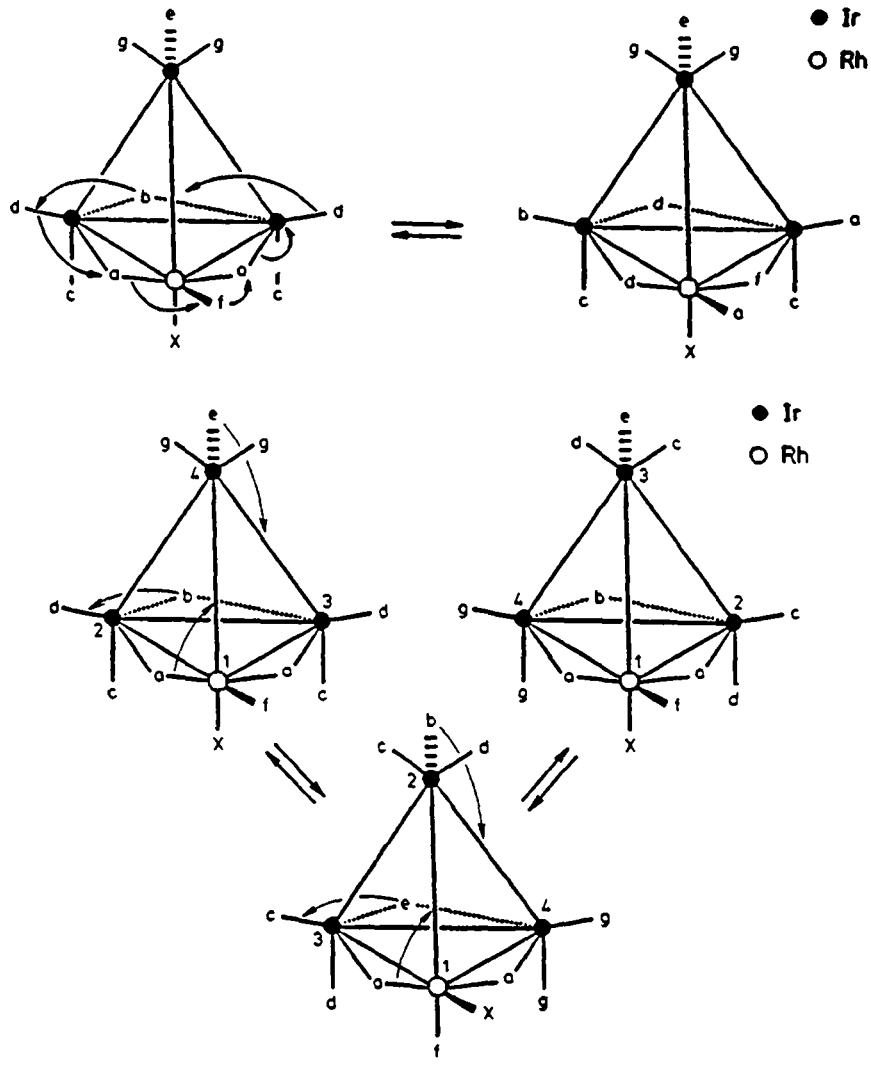


Schéma 3.1. *Merry-go-round* et changement de face synchrone de **2** et **3**

Les connectivités dynamiques sont *a* → (*f*, *d*); *b* → *d*; *d* → (*a*, *b*); *f* → *a* (*merry-go-round)* et *d* → (*c*, *g*); *c* → (*d*, *g*); *g* → (*c*, *d*) (changements de face); le carbonyle *e* en position pseudo-*trans* du ligand halogénure n'échange pas. Elles ont permis d'établir les éléments de la matrice d'échange suivants:

$(a, a) = (b, b) = (f, f) = -k_1$; $(a, d) = (a, f) = (d, a) = (d, b) = k_1/2$; $(b, d) = (f, a) = k_1$; $(c, c) = (g, g) = -k_2$; $(c, d) = (c, g) = (d, c) = (d, g) = (g, c) = (g, d) = k_2/2$; $(d, d) = -k_1-k_2$.

Avant de déterminer les paramètres cinétiques par simulation des spectres, nous avons essayé de déterminer lequel des deux processus d'échange avait la plus petite énergie d'activation.

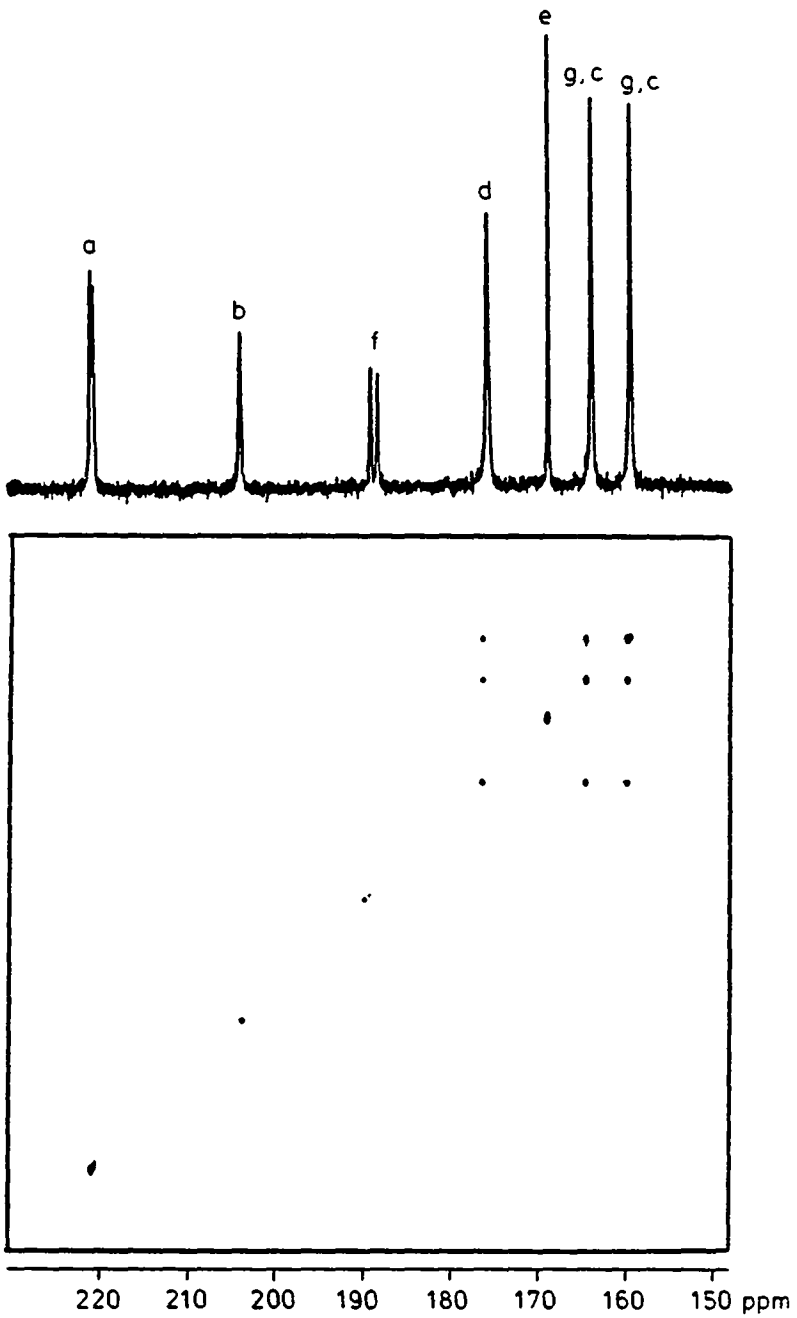


Fig. 3.5: Spectre 2D ^{13}C-NMR-NOESY de **3** à 238 K (MT = 100 ms)

Nous avons donc décidé d'effectuer des expériences à deux dimensions NOESY à plus basse température dans l'espoir de bloquer un des deux mécanismes. Le spectre 2D-NOESY de **3** dans le (D_8)THF à 238 K (7°C plus bas) montre que le changement de face commence avant le *merry-go-round* (Figure 3.5). Les pics croisés de plus faible intensité sont de deuxième ordre et résultent d'une combinaison des deux mécanismes. Parmi ceux-ci, le plus intense donne la connectivité apparente b ↔ (*c,g*) qui, par l'intermédiaire du carbonyle *d*, correspond en fait à l'échange de deuxième ordre b ↔ d ↔ (*c,g*).

Les valeurs des constantes de vitesse k_1 (changement de face) et k_2 (*merry-go-round*), calculées à l'aide de la matrice d'échange ci-dessus,sont reportées dans le tableau suivant:

$NEt_4[Ir_3RhBr(CO)_{11}]$ (2)		
T [K]	k_1 [s^{-1}]	k_2 [s-1]
243	-	-
248	71 ± 4	141 ± 11
253	119 ± 9	213 ± 17
258	234 ± 15	376 ± 26
263	385 ± 27	491 ± 41
268	501 ± 33	696 ± 58
273	828 ± 68	991 ± 83

$NEt_4[Ir_3RhI(CO)_{11}]$ (3)		
T [K]	k_1 [s^{-1}]	k_2 [s^{-1}]
223	12 ± 1	
233	30 ± 2	4 ± 1
243	63 ± 4	8 ± 1
253	138 ± 11	39 ± 2
263	327 ± 19	177 ± 16
273	798 ± 87	625 ± 58
283	1827 ± 124	1297± 89
293	3500 ± 177	3210 ± 192

Les régressions linéaires de l'équation d'*Eyring* (Fig. 3.6 et 3.7) ont permis de calculer les paramètres d'activation suivants:

Cluster	$\Delta G^{\ddagger}_{merry\text{-}go\text{-}round}$	$\Delta G^{\ddagger}_{changement\ de\ face}$
2	51,7 ± 0.2	51,7 ± 0,5
3	51,6 ± 0,6	52,4 ± 0,6

Les $\Delta G^{\ddagger}$ sont en kJ/mol et ont été calculés à 298 K. Si l'on tient compte des erreurs expérimentales, on voit que les deux processus ont la même enthalpie libre d'activation. Malgré le fait que nous observons en premier le changement de face de **3** d'après le spectre 2D-NOESY (Fig. 3.5) à 238 K, la différence entre les $\Delta G^{\ddagger}$ calculés n'est pas significative. La différence d'éléctronégativité entre le bromure et l'iodure ne jouent aucun rôle significatif.

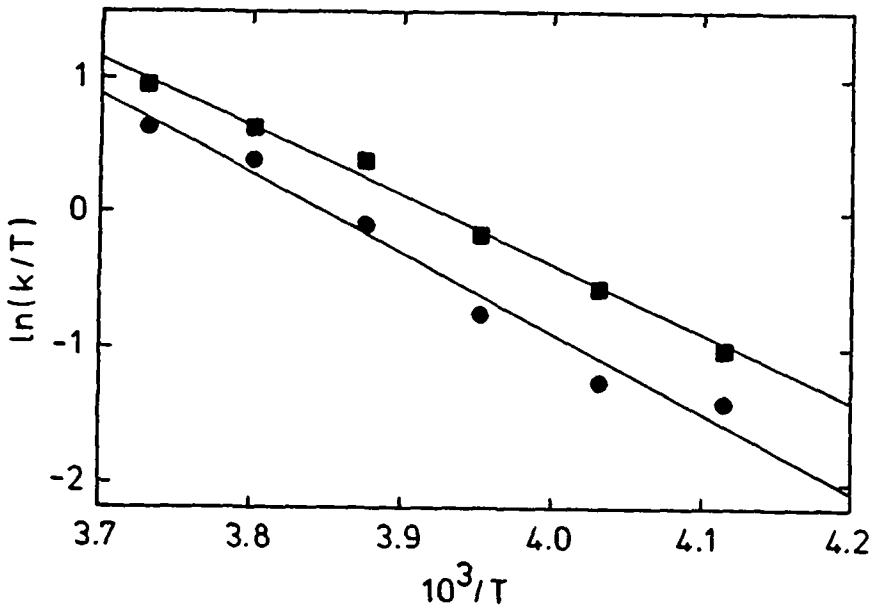


Fig. 3.6: Régression linéaire d'*Eyring* pour le *merry-go-round* (■) et pour le changement de face (●)de **2**

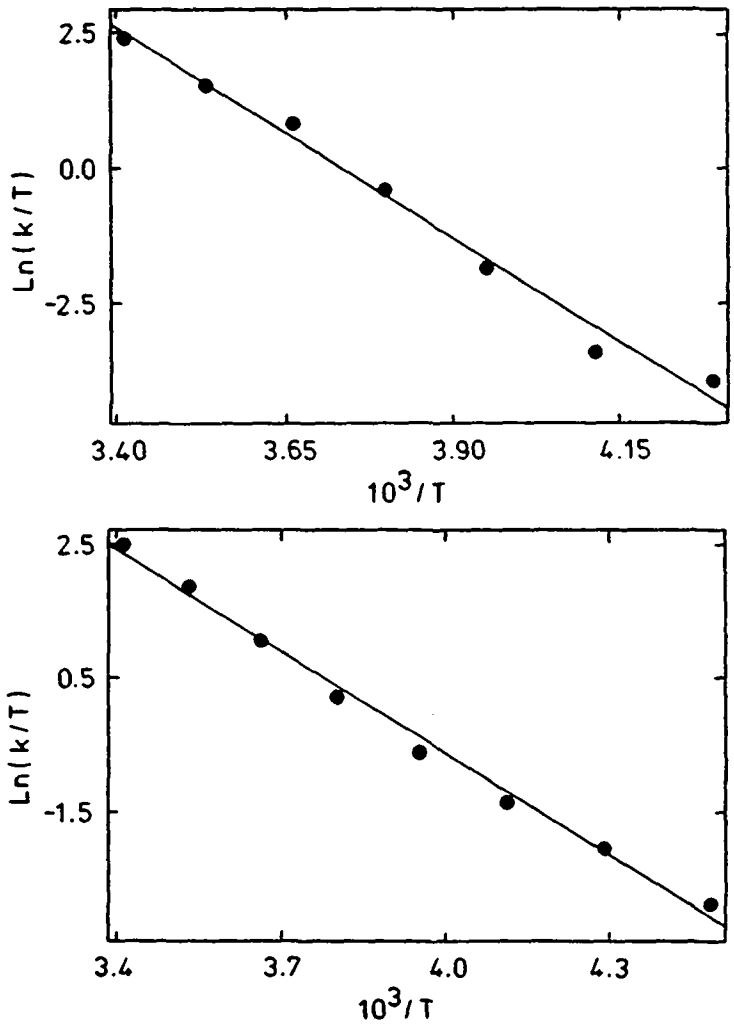


Fig. 3.7: Régression linéaire d'*Eyring* pour le *merry-go-round* (en haut) et pour le changement de face de **3**

$Ir_3Rh(CO)_{11}(NBN)$ (4)

Nous avons vu lors de l'étude de la réactivité de $Ir_3Rh(CO)_{12}$ (§ 2.1) que **4** est thermiquement instable. Comme le dérivé analogue de $Ir_4(CO)_{12}$, on obtient, suite à la perte de l'oléfine, le cluster docécacarbonyle et des produits bruns non identifiés. L'assignement du spectre ^{13}C-RMN ne pose pas de problème, excepté le fait que l'on ne peut pas distinguer les carbonyles axiaux et apicaux *g* et *c*. De même que **2** et **3**, le ligand se trouve coordiné en position axiale par rapport à la face basale. L'enregistrement des spectres à température variable (Fig. 3.8) nous permet de conclure que:

1.- Tous les processus d'échange sont bloqués dans CD_2Cl_2 à 193 K.

2.- Si l'on élève la température de 193 K à 283 K, tous les signaux s'élargissent à partir de 233 K.

3.- Il est cependant difficile de distinguer la présence d'un ou plusieurs processus dynamiques par simple observation des spectres et le fait que le carbonyle *e* s'élargisse indique que la fluxionalité de **4** observée n'est pas identique à celles de **2** et **3**.

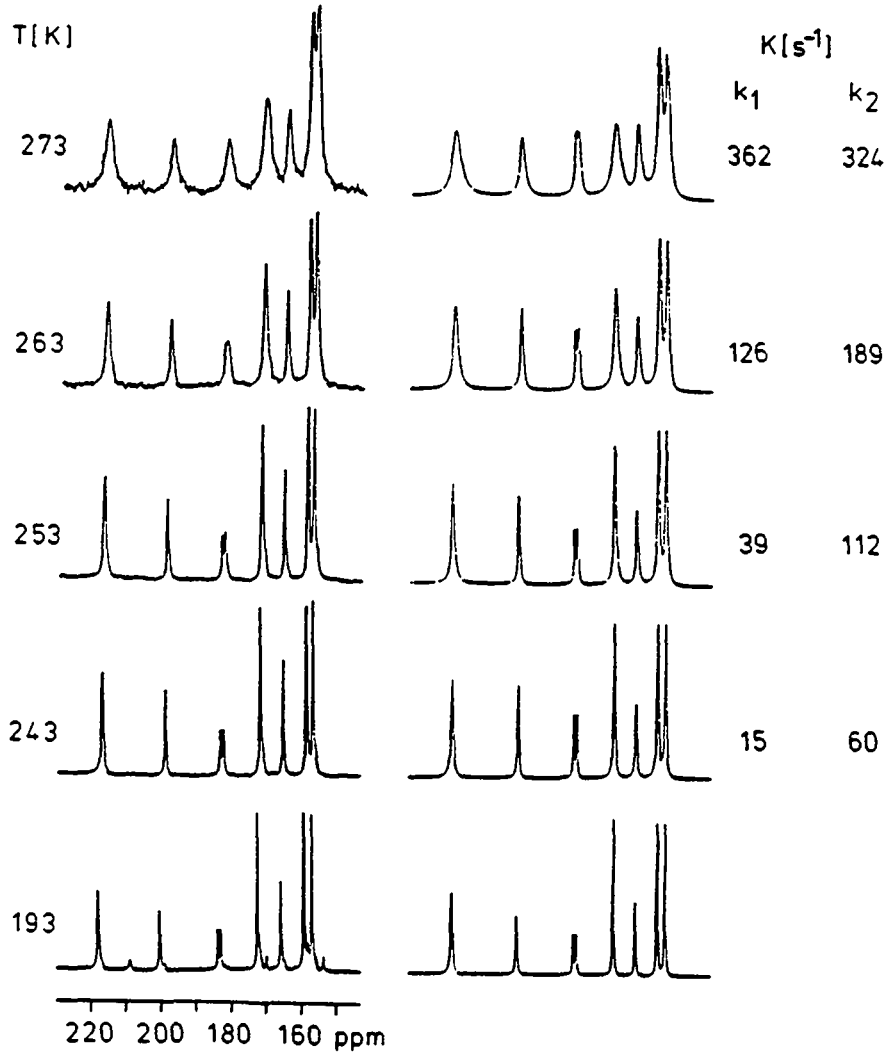


Fig.3.8: Spectres 13C-RMN-VT de **4** dans le CD_2Cl_2

Nous avons donc entrepris une étude ^{13}C-RMN à deux dimensions afin d'établir les différentes connectivités dynamiques. Le spectre 2D-NOESY à 243 K (Fig. 3.9), enregistré avec un temps de mélange de 100 ms, montre les deux échanges suivants:

1.- le premier concerne les trois carbonyles pontés *a* et *b* ainsi que les trois carbonyles radiaux *d* et *f*. Il s'agit de l'échange $f \leftrightarrow a \leftrightarrow d \leftrightarrow b$ correspondant au *merry-go-round* autour de la face basale pontée que nous avons déjà observé pour les complexes **2** et **3**.

2.- le deuxième fait intervenir les carbonyles radiaux *d*, les carbonyles apicaux et axiaux (*c, g*), le carbonyle *e* en position pseudo-*trans* par rapport à l'oléfine et enfin les deux carbonyles pontés *a*. Les connectivités dynamiques observées pour cet échange sont les suivantes: $a \leftrightarrow g$ *et* c; $d \leftrightarrow g$ *ou* c; $e \leftrightarrow g$ *ou* c

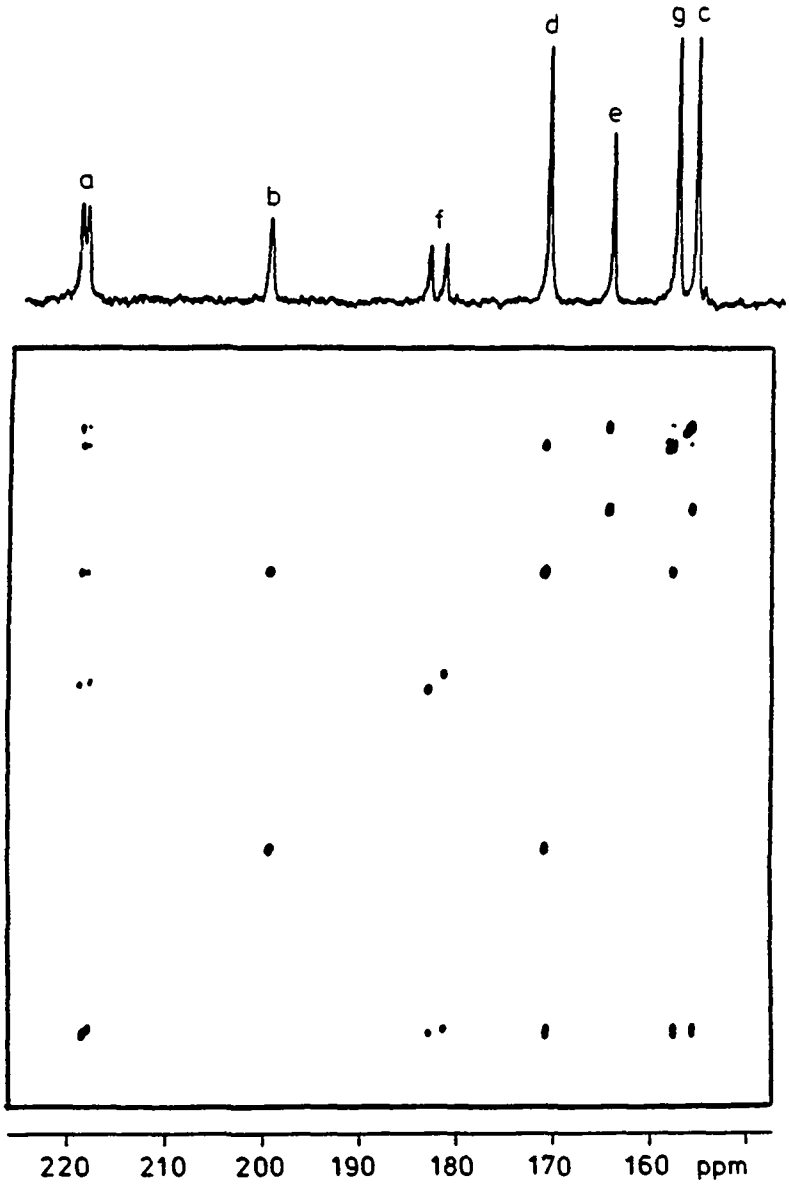
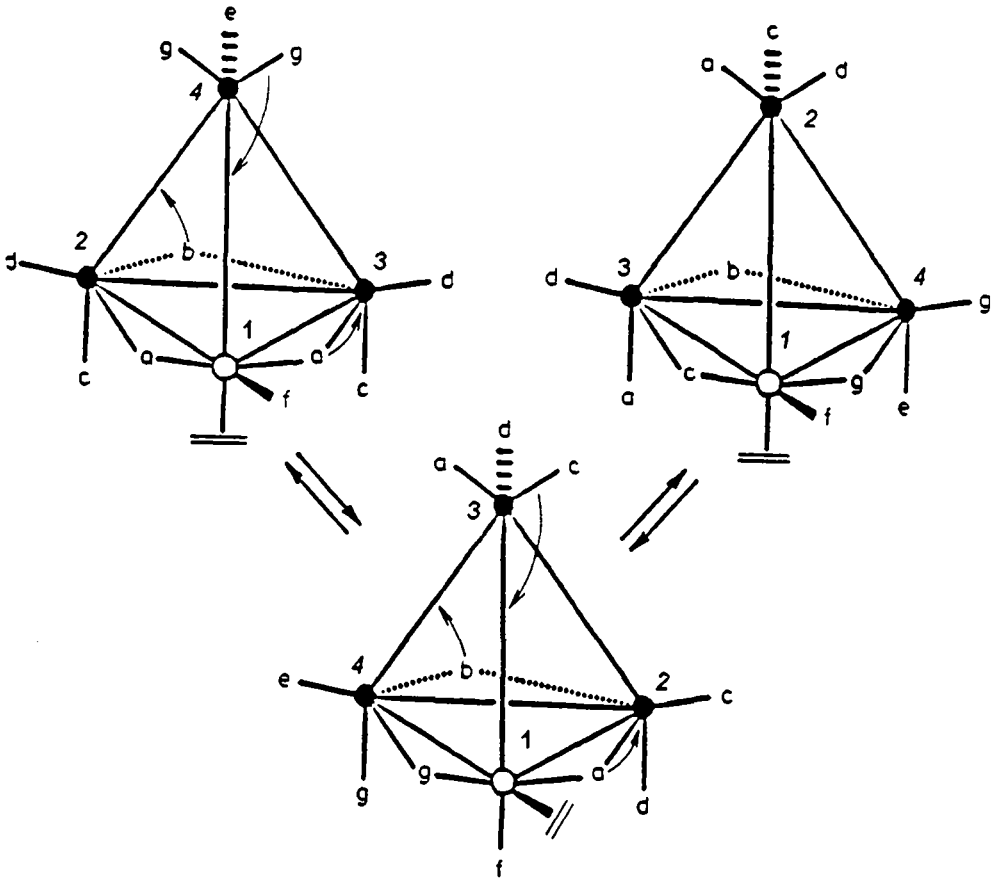


Fig. 3.9: Spectre 2D-NOESY à 243 K (MT = 100 ms) de **4**

Il faut maintenant trouver un mécanisme qui tienne compte des connectivités observées tout en laissant les carbonyles *b* et *f* à leur place. Le mécanisme que nous proposons (Fig. 3.10) est en accord avec les connectivités dynamiques observées pour ce deuxième échange. Il s'agit d'un double changement de face que l'on effectue d'abord sur la face que nous appelons 1-2-4 et ensuite sur la face qui est devenue maintenant la face 1-3-4. Le même mécanisme postulé avec des intermédiaires dépontés est envisageable. Mais pourquoi deux changements de face? On voit tout d'abord, qu'un seul changement de face ne permet pas au ligand de revenir à sa position axiale initiale. D'autre part, si l'on effectue un seul changement de face on devrait observer l'échange *d* ↔ *e* ce qui n'est absolument pas le cas.



Le mécanisme du double changement de face de **4**

Ce mécanisme correspond bien aux connectivités dynamiques observées auparavant en 2D-RMN. En effet, si l'on compare la configuration initiale de **4** à celle obtenue après qu'il ait subi deux changements de face on obtient: *a* → *c* et *g*; *d* → *g* ; *e* → *c*. Ceci nous permet de lever l'incertitude concernant l'attribution des deux dernières résonances à 157,6 et 155,4 ppm. Puisque d'après notre analyse on a l'échange *d* → *g*, on peut donc attribuer la résonance à 157,6 ppm aux carbonyles apicaux *g* en accord avec la connectivité observée *d* ↔ *g* ou *c*. Or, on a vu l'échange *e* → *c*: le dernier signal à 155,4 ppm est attribué aux carbonyles axiaux *c* ce qui est en accord la connectivité observée *d* ↔ *c* ou *g*.

Le calcul des paramètres cinétiques des deux processus observés nous a posé des problèmes compte tenu de l'instabilité thermique de **4**. Nous avons cependant réussi, après quelque essais infructueux, à simuler les spectres de ^{13}C-RMN dans un domaine de température compris entre 223 et 283 K. Les valeurs des constantes de vitesse k_1 et k_2 figurent dans le tableau ci-dessous.

T [K]	k_1 *merry-go-round*	k_2 *changement-de-face*
223		36 ± 4
233		45 ± 8
243	15 ± 8	60 ± 19
253	39 ± 17	112 ± 25
263	126 ± 49	189 ± 39
273	362 ± 184	324 ± 77
283	743 ± 221	437 ± 141

Les éléments de la matrice d'échange utilisée sont les suivants:

$(b, b) = (f, f) = -k_1$; $(a, d) = (a, f) = (d, a) = (d, b) = k_1/2$; $(b, d) = (f, a) = k_1$; $(a, c) = (a, g) = (c, a) = (c, e) = (d, g) = (g, d) = (g, a) = k_2/2$; $(e, c) = k_2$; $(a, a) = -k_1 - k_2$; $(d, d) = -k_2/2$; $(c, c) = (e, e) = (f, f) = (g, g) = -k_2$

Le calcul des paramètres d'activation à l'aide de l'équation d'*Eyring* (Fig. 3.10) donne les résultats suivants:

1. $\Delta G^{\ddagger} = 53,4 \pm 0,8$ kJ/mol à 25°C pour le *merry-go-round*
2. $\Delta G^{\ddagger} = 56,8 \pm 0,8$ kJ/mol à 25°C pour le *changement de face*

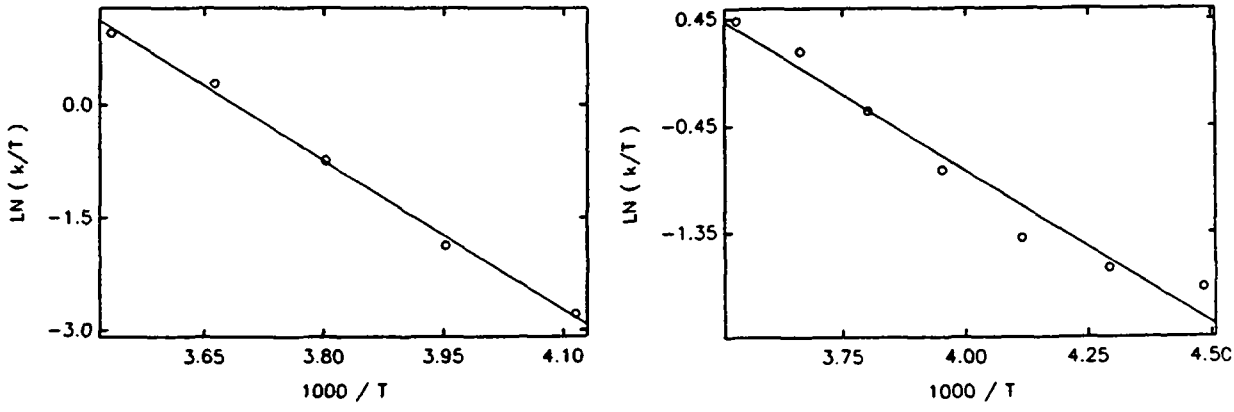


Fig. 3.10: Régression linéaire d'*Eyring* pour le *merry-go-round* (à gauche) et pour le changement de face de **4**

$Ir_3Rh(CO)_{11}(PPh_3)$ (5,6)

Nous avons vu au § 2.1 que le cluster $Ir_3Rh(CO)_{11}(PPh_3)$ a deux isomères en solution: la triphénylphosphine est coordinée en position axiale à un atome de rhodium (isomère **5**) ou bien en position axiale à un atome d'iridium de la base pontée (isomère **6**). L'assignement des spectres ^{13}C-RMN des deux isomères ne pose pas de problème excepté le fait que l'on ne peut pas distinguer individuellement les carbonyles axiaux et apicaux g_r et c_r de **5** et g_i et c_i de **6**.

D'autre part, nous avons vu que **5** est l'isomère cinétiquement favorisé par rapport à **6**. Les observations effectuées en ^{13}C-RMN et ^{31}P-RMN ont montré que le rapport entre les intégrales des résonances des deux isomères varie en fonction du temps en faveur de **6**, sans apparition d'autres résonances ou de produits de dégradation. L'isomérisation se poursuit jusqu'à l'établissement d'un équilibre dont la position dépend de la température choisie. Nous avons donc décidé, en collaboration avec le *Dr. G. Laurenczy,* d'entreprendre une étude visant à déterminer les paramètres cinétiques et thermodynamiques et la nature du mécanisme d'isomérisation. La même étude sera effectuée sur $Ir_2Rh_2(CO)_{11}(PPh_3)$ (voir § 5.3). Nous avons procédé de la façon suivante:

i) Les mesures ont été effectués en ^{31}P-RMN pour deux motifs: l'abondance 100 % de l'isotope ^{31}P actif en RMN nous permet d'obtenir des spectres à température ambiante avec une bonne résolution, après environ 1000 scans. Ce n'est pas le cas en ^{13}C-RMN compte tenu du fait que ces clusters présentent, à cette température, des processus d'échange entre carbonyles. Les signaux de ces derniers seront donc larges et difficilement intégrables. D'autre part, le spectre ^{31}P-RMN du mélange de **5** et **6** présente 2 résonances alors que celui en ^{13}C-RMN en présente 18. Il est donc plus facile et plus précis de déterminer les intégrales relatives par simulation des spectres.

ii) Les mesures des constantes de vitesse ont été effectuées sur 11 échantillons à une concentration de 6.10^{-2} M à onze températures différentes.

iii) Le calcul des fractions molaires des deux isomères **5** et **6** a été effectué soit par intégration des signaux à l'aide du programme ADAKOS, soit par simulation des spectres par le programme ANASPEC. Dans ce cas précis, l'équation utilisée (§ 3.2) est la suivante:

$$X(5) \underset{k_6}{\overset{k_5}{\rightleftarrows}} X(6)$$

$$\frac{[5]}{[5]+[6]} = \chi_5 = Cte \cdot \exp[-(k_5+k_6)\,t] \quad \text{et} \quad \frac{[6]}{[5]+[6]} = \chi_6 = Cte \cdot \exp[-(k_5+k_6)\,t]$$

Plusieurs mesures sont ensuite effectuées à température variable et les paramètres cinétiques sont déterminés à nouveau grâce à l'équation de *Gibbs* modifiée:

$k_5 = A\cdot Cte\cdot 1 / T.\exp[(-\Delta H_5^{\ddagger} / RT) + (\Delta S_5^{\ddagger} / R)]$ et

$k_6 = A\cdot Cte\cdot 1 / T.\exp[(-\Delta H_6^{\ddagger} / RT) + (\Delta S_6^{\ddagger} / R)]$

Le tableau 3.1 et la figure 3.11 résument l'ensemble des résultats que nous avons obtenus. Les mesures ont été effectuées entre 288,8 et 320,7 K.

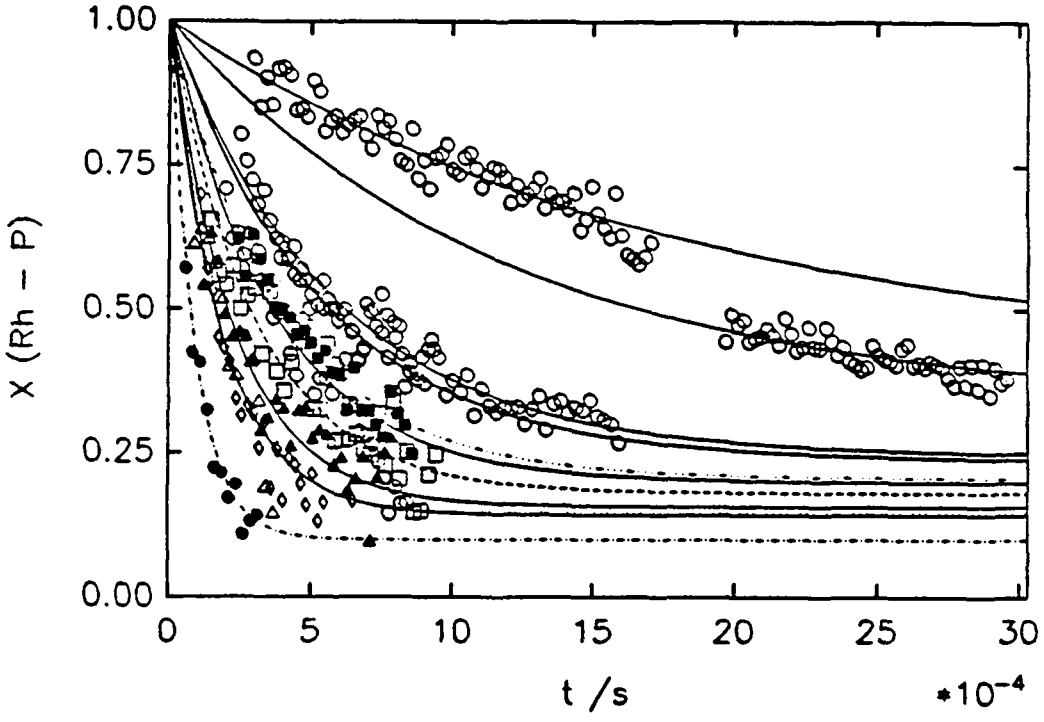


Fig. 3.11 Fraction molaire de **5** en fonction du temps et de la température

Tableau 3.1: Paramètres thermodynamiques et cinétiques de l'isomérisation **5** $\rightleftharpoons$ **6**

k_5^{298} [s^{-1}]	$(9,6 \pm 0,2)10^{-6}$
k_6^{298} [s^{-1}]	$(3,7 \pm 0,2)10^{-6}$
$\Delta H_5^{\ddagger}$ [kJ/mol]	79,09 ± 1,4
$\Delta H_6^{\ddagger}$ [kJ/mol]	35,12 ± 5
$\Delta S_5^{\ddagger}$ [$J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$]	-75,76 ± 4
$\Delta S_6^{\ddagger}$ [$J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$]	-231,2 ± 17
K^{298}	2,6 ± 0,2
ΔH° [kJ/mol]	43,97 ± 2
ΔS° [$J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$]	154,5 ± 10
ΔG°_{298} [kJ/mol]	-2,36

Remarque: dans le Tableau 3.1, les chiffres non significatifs des ΔH et ΔS sont indiqués pour permettre de calculer les constantes de vitesses à d'autres températures. Nous pouvons avancer deux hypothèses afin d'expliquer l'affinité plus grande du ligand phosphine envers l'iridium.

Hypothèse A:

Le rhodium de numéro atomique 45 a la structure électronique [Kr] $4d^8\ 5s^1$, mais peut être considéré comme un $4d^9$ dans un composé. L'iridium par contre est un $5d^9$ et possède la configuration [Xe] $4f^{14}\ 5d^9$. En outre, le rayon atomique du rhodium est sensiblement plus petit que celui de l'iridium. Le rhodium serait donc un acide de *Lewis* plus dur que l'iridium. Relativement à l'iridium, le rhodium devrait donc préférer un ligand dont l'atome donneur est le carbone (CO) à un ligand dont l'atome donneur est le phosphore "plus mou", selon le modèle HSAB.

Hypothèse B:

La triphénylphosphine dont l'angle conique θ défini par *C. A. Tolman* [77.1] vaut 145° a certainement un encombrement stérique plus grand que le monoxyde de carbone. Elle se trouve en position axiale par rapport à la face basale et les ligands les plus proches d'elle sont deux carbonyles pontés. Comme la liaison Rh-C de ces derniers est vraisemblement plus courte que la liaison Ir-C, il y aura relativement moins de répulsion stérique si la phosphine se trouve sur l'iridium plutôt que sur le rhodium.

Comme on le verra dans le chapitre 5.3, le même comportement a été observé dans le cas de $Ir_2Rh_2(CO)_{11}(PPh_3)$ dont l'étude à pression variable indique que le processus d'activation suit un mode d'activation du type dissociatif puisque les valeurs de $\Delta V_{5,6}^{\ddagger}$ obtenues sont sensiblement plus grande que zéro. Ces résultats sont à ce jour les premiers à montrer que des ligands réputés inertes, tels que PPh_3, peuvent effectivement migrer dans un cluster d'un atome métallique à l'autre.

$Ir_3Rh(CO)_{11}(\overline{COCH_2CH_2O})$ (7)

Comme nous l'avons vu au chapitre 2, l'attribution des spectres ^{13}C-RMN à basse température de **7** ne pose pas de problème; seuls les carbonyles *c* et *g* ne peuvent être distingués et ceci est sans conséquence pour la discussion qui suit. Le spectre à basse température présente 12 résonances et les processus d'échanges intramoléculaires de **7** sont bloqués dans CD_2Cl_2 à 173 K. Les deux caractéristiques principales de la structure de **7** en solution, obtenues grâce aussi à l'enregistrement d'un spectre à deux dimensions COSY, sont:

1.- Le ligand carbénique (signal à 193,5 ppm) se trouve en position axiale par rapport à la face basale.

2.- Le ligand carbénique est coordiné à l'atome d'iridium basal ce qui explique la présence de 12 résonances.

Fig.3.12: Spectres ^{13}C-RMN de **7** à température variable.

Les spectres ^{13}C-RMN à température variable (Fig. 3.12) montrent qu'il y a échange entre les différents types de carbonyles: pontants, radiaux, apicaux et axiaux. De plus, l'élargissement du signal à 193,5 ppm attribué au ligand carbénique indiquerait que ce dernier participe aussi aux processus fluxionnels. En outre, on observe dans la séquence

des spectres TV-RMN un premier processus dès 173 K, puis dès 223 K, tous les carbonyles participent à un deuxième processus dynamique.

Le premier processus fait intervenir: un carbonyle ponté (*a'*), deux carbonyles radiaux (*d et d'*), un carbonyle axial (*c'*), un carbonyle apical (*e*) et le ligand carbénique (*C*OO*). Le seul mécanisme pouvant expliquer l'élargissement de ces six résonances est le changement de face basale. Dans le cas présent, en effectuant un seul changement de face, faisant passer le carbène en position radiale, on observe les correspondances suivantes:

carbonyles de l'espèce avec le ligand axial (7)

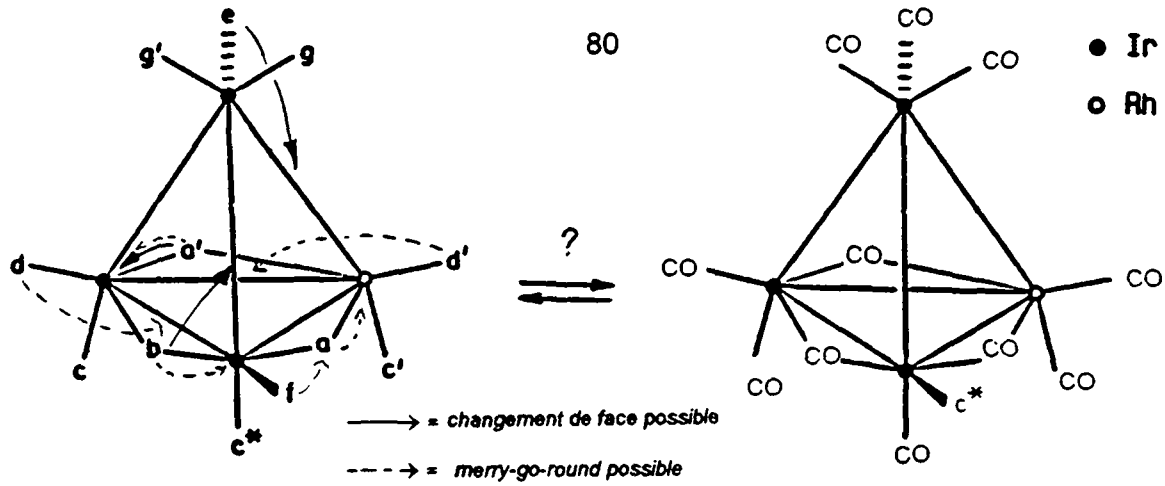
a	*a'*	*b*	*c*oo*	*d'*	*f*	*d*	*g'*	*c'*	*g*	*e*	*c*
–	–	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
a	*a'*	*e*	*f*	*c'*	*c*oo*	*g'*	*d*	*d'*	*c*	*b*	*g*

carbonyles de l'espèce avec le ligand radial

Les signaux que nous observons à des températures plus élevées que 173 K représentent une moyenne des résonances des deux isomères qui sont en équilibre dynamique. Les déplacements chimiques des deux isomères (avec le carbène en position axiale ou radiale) sont vraisemblablement très proches. Les carbonyles *a'* et *e* subissant l'élargissement le plus intense sont les plus éloignés ($\Delta\delta$ = 51,3 ppm) et à 233 K ils sont pratiquement confondus avec le bruit de fond. Cela explique l'échange du carbonyle *b* avec le carbonyle en position pseudo-*trans* du ligand carbénique *e*. Les couples d'échange *C*OO* $\leftrightarrow$ *f* et *c'* $\leftrightarrow$ *d'* ayant environ le même $\Delta\delta$ (respectivement 19,6 et 16,0 ppm) s'élargissent avec la même vitesse. L'élargissement des échanges *d* $\leftrightarrow$ *g'* et *c* $\leftrightarrow$*g* de $\Delta\delta$ égal à 2,9 et 5,4 ppm est visible sur le spectre à 203 K, alors que les résonances *a* et *b* des carbonyles pontés sont inaltérées.

Pour des raisons que nous ignorons, le mécanisme que nous proposons n'est pas confirmé par l'appui d'un spectre 2D-NOESY, puisque aucune information n'a pu être obtenue par les essais à des températures comprises entre 193 et 223 K.

A partir de 223 K, tous les signaux y compris ceux des carbonyles pontés, prennent part à un deuxième processus dont nous connaissons la nature. En effet, l'enregistrement d'un spectre 2D-NOESY (Fig. 3.13) montre les connectivités suivantes: *a* $\leftrightarrow$ *d'*, *a* $\leftrightarrow$ *f*, *a'* ou *b* $\leftrightarrow$ *f* et *a'* ou *b* $\leftrightarrow$ *d*, caractéristiques du *merry-go-round* sur l'isomère axial que nous avons déjà observé pour les autres dérivés monosubstitués de **1**.



Les 2 isomères de **7** (en interconversion non déterminée)

L'enregistrement d'un même spectre à une température plus élevée (Fig. 3.14) montre que toutes les résonances des carbonyles encore discernables s'interéchangent mutuellement. Ce dernier mécanisme résulte de la combinaison de plusieurs changements de face successifs. Il est à noter comme seule preuve à l'appui, que le ligand carbénique se déplace à 293 K à 198,6 ppm avec un $\Delta\delta$ = 5,1 ppm. Le déplacement chimique d'un ligand carbène vers des champs bas est significatif, par analogie à d'autres complexes étudiés, d'un mode de coordination radial par rapport à la face basale.

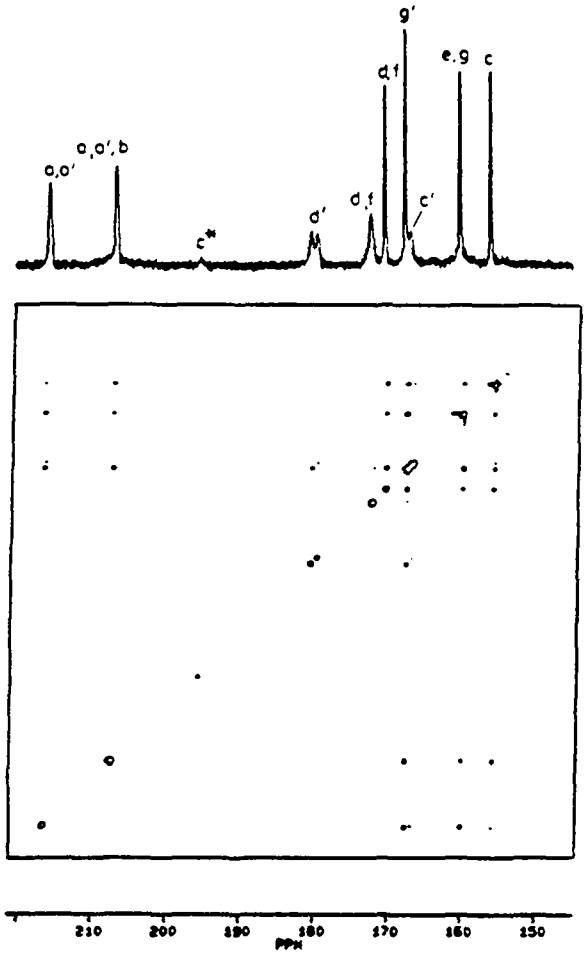


Fig. 3.13: Spectres 2D-NOESY à 223 K (MT = 80 ms) et à 243 K (MT = 50 ms) de **7**

3.4 COMPORTEMENT DYNAMIQUE DES DERIVES POLYSUBSTITUES

Comme nous l'avons vu au chapitre 2, les dérivés polysubstitués de **1** que nous avons synthétisés peuvent se classer en trois catégories: les dérivés disubstitués, trisubstitués et tétrasubstitués. Aucun composé ayant un degré de substitution supérieur à 4 n'a pu être obtenu. La nature de la fluxionnalité de ces composés étant influencée par le nombre de ligands L contenus dans le cluster carbonyle, nous avons traité séparément la dynamique intramoléculaire des dérivé polysubstitués de $Ir_3Rh(CO)_{12}$.

a) Les dérivés disubstitués

$Ir_3Rh(CO)_{10}$(dppm) (8i,8r)

En solution, ce cluster comporte deux isomères structuraux que nous avons identifiés et appelés **8i** et **8r**. Malgré le fait que nous avons dirigé la synthèse vers l'isomère portant une dent de la diphosphine liée à un atome de rhodium et l'autre coordinée sur l'atome d'iridium (**8r**), nous obtenons l'isomère **8i** à raison de plus 80 %. Dans ce dernier, les deux atomes de phosphore du ligand sont liés en position bis(axiale) par rapport à la face basale du cluster. Comme nous l'avons observé pour **5** et **6**, un processus d'isomérisation peut être envisagé permettant d'expliquer la présence en solution des deux isomères. En effet, les essais effectués conduisent à l'obtention d'un rapport **8i/8r** $\geq$ 4. Si l'isomère cinétiquement favorisé **8r** se forme, le processus d'isomérisation vers l'autre isomère est beaucoup plus rapide que celui observé pour les dérivés avec la triphénylphosphine. Il est possible de justifier ceci par deux simples observations:

1. Statistiquement, le réarrangement de **5** peut se faire en quatre sites différents dont un conduit au produit de départ. L'isomérisation a donc une vitesse relative égale à 1/3. Statistiquement, le réarrangement d'un phosphore de l'isomère **8r** peut se faire en trois sites différents dont un conduit au produit de départ. L'isomérisation a donc une vitesse relative égale à 1/2 et elle sera donc plus rapide que la précédente.

2. D'une façon générale, le remplacement de la deuxième phosphine se fait avec une vitesse bien supérieure à celle de la première substitution. Des études cinétiques [74.4] effectuées sur $Ir_4(CO)_{12}$ et $Rh_4(CO)_{12}$ ont montré des effets semblables. Dans le cas de la triphénylphosphine, on constate un effet coopératif lors des substitutions:

$$Ir_4(CO)_{12} + PPh_3 \xrightarrow{k_1} Ir_4(CO)_{11}(PPh_3) + CO$$

$$Ir_4(CO)_{11}(PPh_3) + PPh_3 \xrightarrow{k_2} Ir_4(CO)_{11}(PPh_3)_2 + CO$$

$$Ir_4(CO)_{11}(PPh_3)_2 + PPh_3 \xrightarrow{k_3} Ir_4(CO)_{11}(PPh_3)_3 + CO$$

Si on appelle k_1, k_2 et k_3 les constantes de vitesse respectives, on observe la relation suivante: $920k_1 = 30k_2 = k_3$. La combinaison de ces deux effets expliquerait la différence des vitesses d'isomérisation que nous avons observée.

L'attribution des 7 résonances de l'isomère majoritaire **8i** n'a pas posé de problème, les différents couplages observés ayant permis de distinguer tous les carbonyles. L'asymétrie supérieure de **8r**, ainsi que sa faible concentration, ont donné lieu à quelques incertitudes concernant l'attribution complète des carbonyles de ce dernier. La présence simultanée des deux isomères a rendu l'étude de la dynamique intramoléculaire de **8** difficile.

Le spectre ^{13}C-RMN (CD_2Cl_2) (Fig. 3.14) indique que les processus d'échanges intramoléculaires de **8i** et **8r** sont bloqués dans CD_2Cl_2 à 230 K. Si l'on élève la température de 230 K à 270 K, tous les signaux s'élargissent à l'exception de celui du carbonyle axial c_i. Les deux isomères sont fluxionnels. Il est cependant difficile de distinguer la nature exacte des processus dynamiques par simple observation des spectres à température variable.

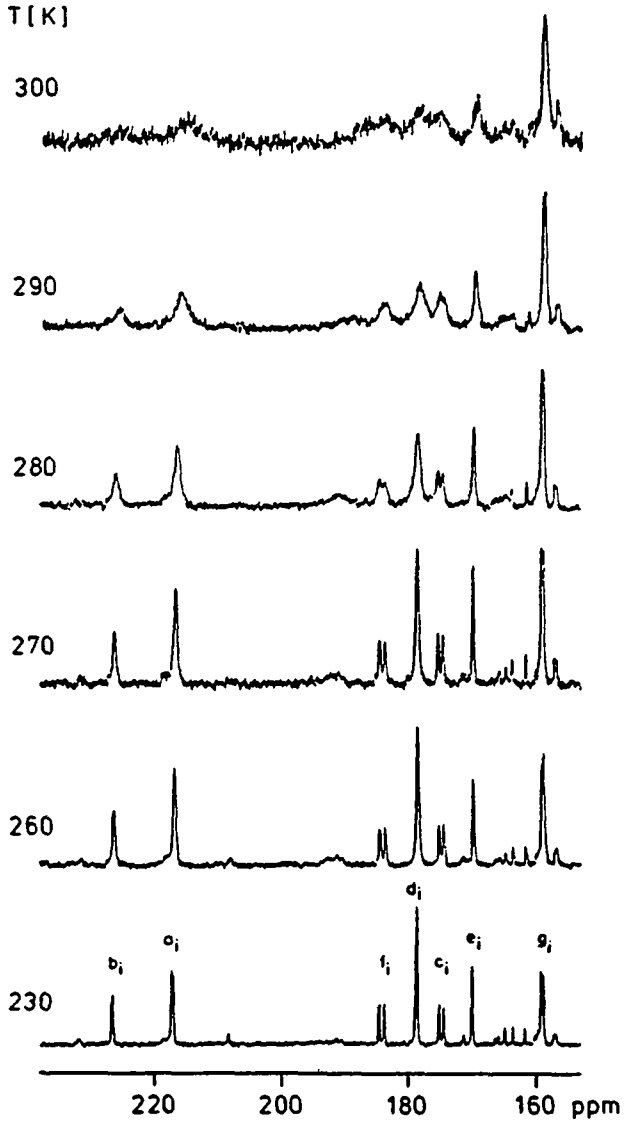


Fig. 3.14: Spectres ^{13}C-RMN-VT de **8** dans CD_2Cl_2 à température variable

Nous avons donc entrepris une étude ^{13}C-RMN à deux dimensions afin d'établir les connectivités dynamiques. Le spectre 2D-NOESY à 263 K (Fig. 3.9) enregistré avec un temps de mélange de 90 ms montre uniquement les échanges de l'isomère majoritaire **8i** (la faible concentration de **8r** ne permet pas son observation par une expérience de 2D-NOESY dont le nombre de scans maximal est d'environ dix fois réduit par rapport à la 1D-RMN). Le spectre montre deux échanges:

1.- le premier concerne les trois carbonyles pontés a_i et b_i ainsi que les trois carbonyles radiaux *d* et *f*. Il s'agit de l'échange $f_i \leftrightarrow a_i \leftrightarrow d_i \leftrightarrow b_i$ correspondant au *merry-go-round* de 6 CO autour de la face basale pontée que nous avons déjà observé pour des dérivés monosubstitués de **1** (§ 3.3).

2.- le deuxième fait intervenir les trois carbonyles apicaux g_i et e_i: il s'agit de la rotation de trois carbonyles autour d'un centre métallique $g_i \leftrightarrow e_i$, que nous appelons *rotation des apicaux* et que nous observons pour la première fois.

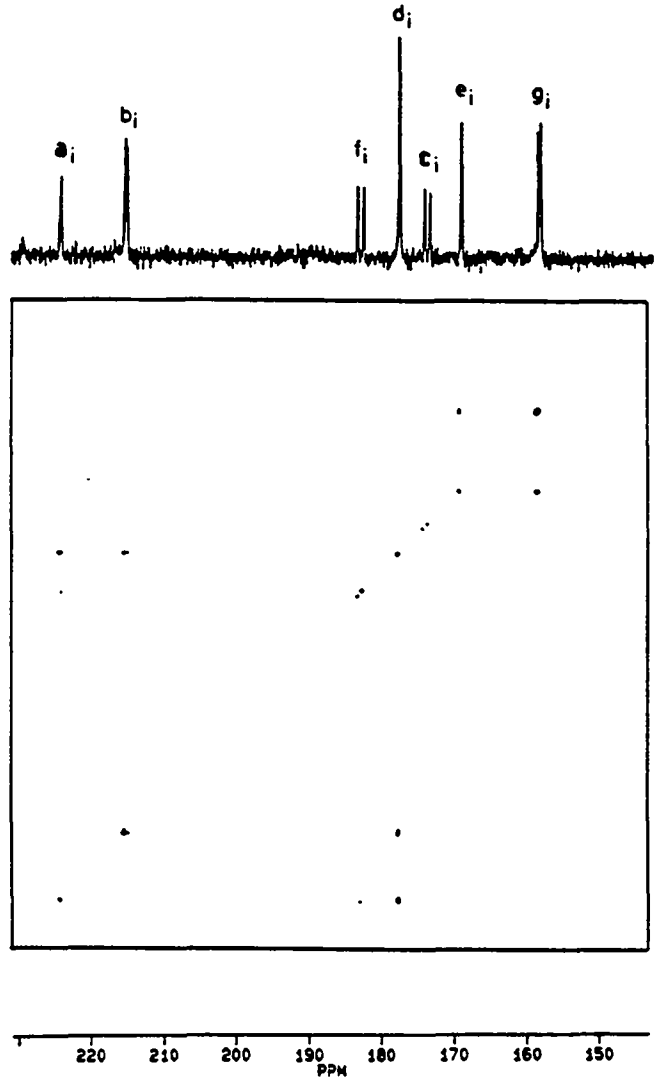


Fig. 3.15: Spectre 2D-NOESY à 243 K (MT = 100 ms) de **8**

Il faut maintenant trouver un mécanisme qui tienne compte de l'élargissement du signal que nous avons observé tout en laissant les carbonyles c_i. En effet, ce dernier ainsi que toutes les autres résonances échangent à partir de 280 K. Malheureusement, nous ne pouvons en dire plus puisque l'élargissement des signaux provoqué par ces deux premiers processus nous empêche l'observation des échanges par 2D-NOESY. Il semblerait qu'un troisième voir quatrième mécanisme faisant intervenir un changement de face à lieu dès 280 K. Les conclusions que nous pouvons proposer de cette étude sont les suivantes:

- L'isomère **8r** se forme vraisemblablement en premier; son isomérisation rapide donne lieu à l'isomère thermodynamiquement favorisé **8i**. Les deux isomères de **8** sont fluxionnels et tous les carbonyles échangent entre eux à partir de 280 K.
- En ce qui concerne la dynamique intramoléculaire de l'isomère **8i**, il y a au moins trois mécanismes de fluxionnalité dont les énergies d'activation sont très proches: le merry-go-round et la rotation des apicaux sont les deux mécanismes de plus basse énergie d'activation.

$Ir_3Rh(CO)_{10}$(diars) (9)

Les premières études de la dynamique intramoléculaire de $Ir_4(CO)_{10}$(diars) (**VIII**) furent entreprises en 1979 par *Shapley et al* [79.2]. Cependant, une étude plus rigoureuse du même complexe a été entreprise récemment par *R. Roulet et al* [88.6]. De même que **VIII**, **9** appartient en solution au groupe ponctuel de symétrie C_s. Le plan de symétrie passant par les deux atomes d'iridium de la face basale contient le fragment $As_2C_6H_4$ du ligand diarsine. Ce dernier chélate le rhodium qui se trouve sur la face basale. L'attribution du spectre ^{13}C-RMN (voir chapitre 2) ne pose pas de problème; seuls les carbonyles *c* et *g* ne peuvent être distingués et ceci est sans conséquence pour la discussion qui suit. Le spectre à basse température, présentant 6 résonances, indique que les processus d'échanges intramoléculaires sont bloqués dans CD_2Cl_2 à 170 K. Si l'on élève la température de 170 à 293 K (Fig. 3.16), tous les signaux à l'exception de *a* s'élargissent.

Le cluster **9** présente en solution le même comportement dynamique que celui observé par *A. Strawczynski* [88.6] pour **VIII**. L'étude de la fluxionnalité de ces deux dérivés sera complétée par celle du dérivé analogue $Ir_2Rh_2(CO)_{10}$(diars) (**28**) (voir § 5.3). Le calcul des paramètres d'activation des processus dynamiques devrait permettre de répondre à la question suivante: existe-t-il une relation entre la nature du squelette métallique (Ir_4, Ir_3Rh et Ir_2Rh_2) et l'énergie d'activation des processus dynamiques respectifs ?

Les spectres à température variable (Fig. 3.16) enregistrés dans un domaine allant de 173 à 293 K nous donnent les informations suivantes:

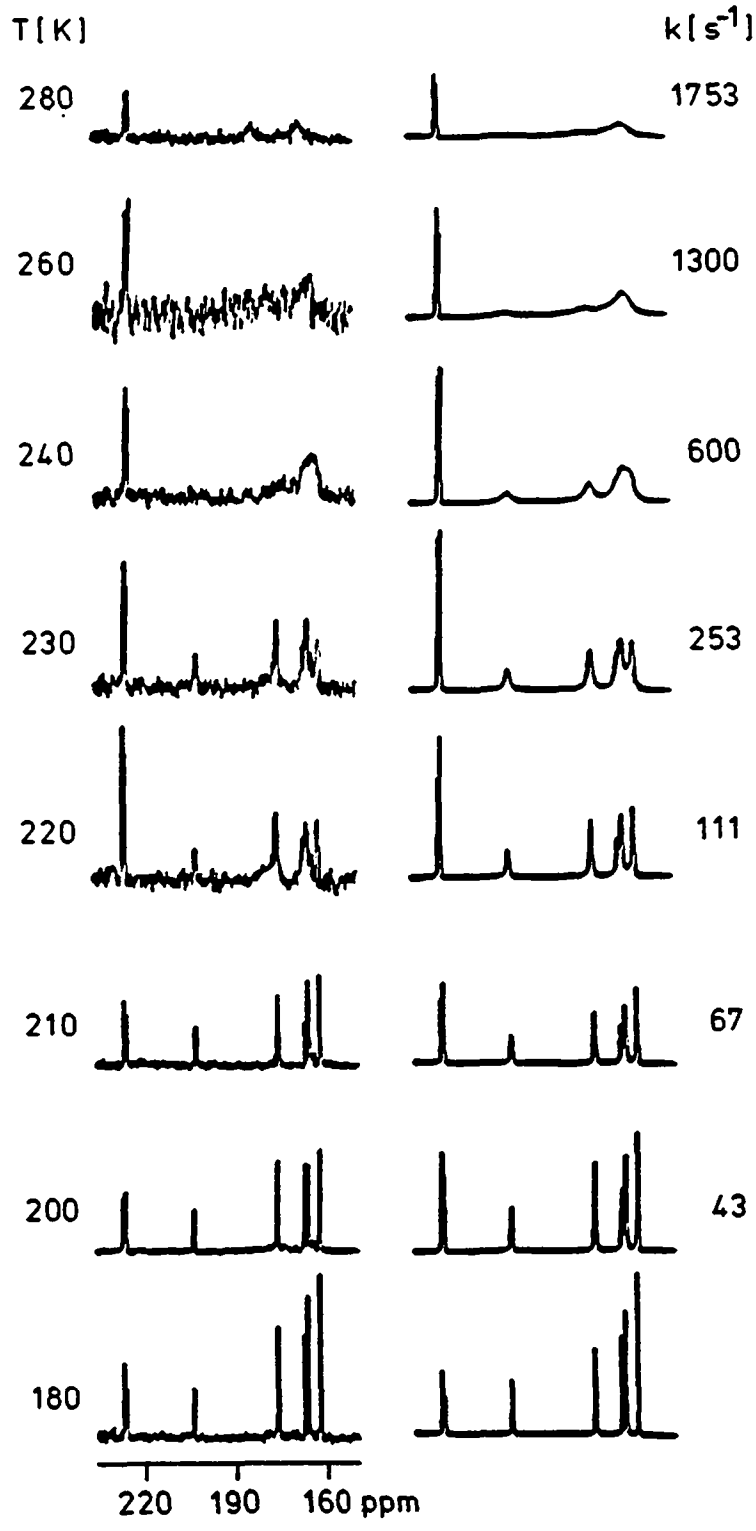


Fig. 3.16: Spectres ^{13}C-RMN-VT de **9** dans CD_2Cl_2

- Les deux carbonyles pontés *a* ne participent pas aux échanges. Ceci implique que le *merry-go-round* n'a pas lieu et que nous pouvons exclure tout mécanisme faisant intervenir un intermédiaire déponté.

- La *rotation des apicaux* que nous avons observé pour **8** ne permet pas d'expliquer la participation du carbonyle pontant *b* et des deux carbonyles axiaux *c* aux processus dynamiques.

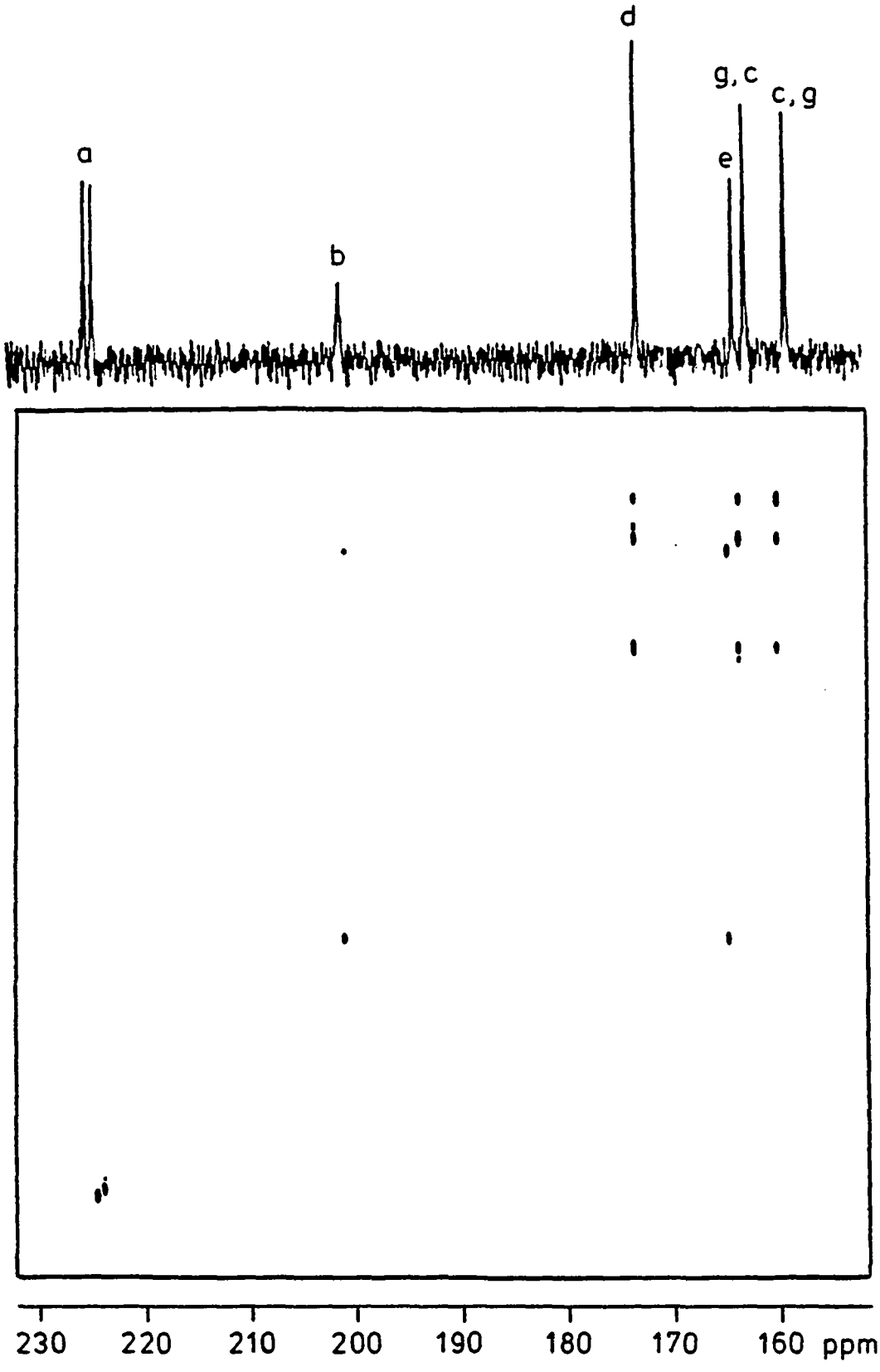


Fig. 3.17: Spectre 2D-NOESY de **9** à 213 K (TM = 100ms)

Le spectre 2D-NOESY que nous avons enregistré à 213 K avec un temps de mélange de 100 ms (Fig. 3.17), nous a permis d'établir les échanges dynamiques des 8 carbonyles responsables de la fluxionnalité de ce cluster. On observe en effet les connectivités suivantes:

b ↔ *e*; *c* ↔ (*g* et *d*); *d* ↔ (*g* et *c*);

Ce spectre confirme les résultats de *A. Strawczynski* concernant **VIII**, obtenus sans appui d'une étude à deux dimensions, et infirme les résultats incomplets de *Shapley et al.* Le mécanisme d'échange est un changement de face synchrone, c'est-à-dire qui ne passe pas par un intermédiaire déponté. La face basale pontée Rh(4)-Ir(2)-Ir(1) est remplacée par la nouvelle face contenant Rh(4)-Ir(2)-Ir(3). Suite au réarrangement intramoléculaire, l'atome de Ir(4) devient apical alors que le rhodium coordiné par la diarsine reste à sa place. Il est à noter que les deux atomes d'arsenic équivalent s'interéchangent entre eux. Ceci permet d'expliquer la coalescence des signaux méthyliques radiaux et axiaux liés aux arsenics que nous avions observés en ^{1}H-RMN (§ 3.1).

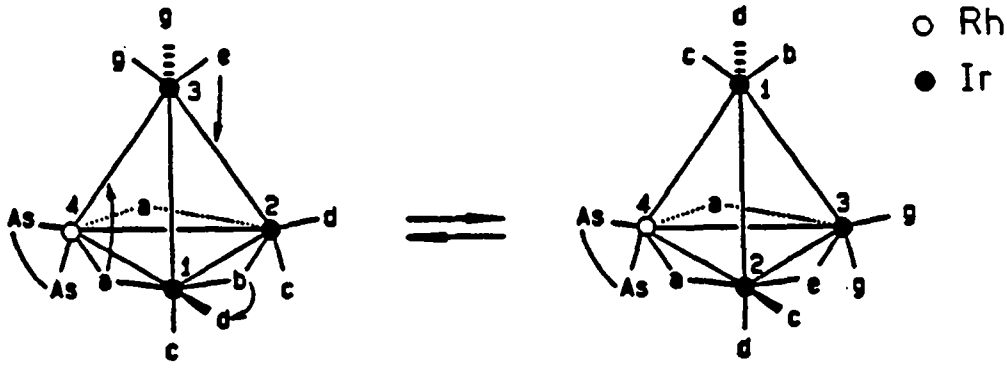


Fig. 3.18: Changement de face synchrone de 9

Suite au changement de face proposé, nous observons les échanges suivants en accord avec les connectivités du spectre 2D-NOESY: *b* → *e*; *c* → (*g* et *d*); *d* → (*g* et *c*); *e* → *b*; *g* → (*d*, *c*).

Les résultats de la simulation des spectres ^{13}C-RMN figurent dans le tableau ci-dessus et ont été obtenu en utilisant la matrice d'échange suivante:

(*b*, *e*) = (*e*, *b*) = k; (*c*, *d*) = (*d*, *c*) = (*d*, *g*) = (*g*, *d*) = (*c*, *g*) = (*g*, *c*) = k/2; (*b*, *b*) = (*c*, *c*) = (*d*, *d*) = (*e*, *e*) = (*g*, *g*) = -k.

T [K]	$k_{changement\ de\ face}$ [s^{-1}]
200	43 ± 3
210	67 ± 8
220	111 ± 15
230	253 ± 24
240	543 ± 71
260	1300 ± 280
280	1753 ± 651

Une enthalpie libre d'activation de 52,3 ± 0,6 kJ/mol a été calculée à 25 °C à l'aide de l'équation d'*Eyring* linéarisée (Fig. 3.19).

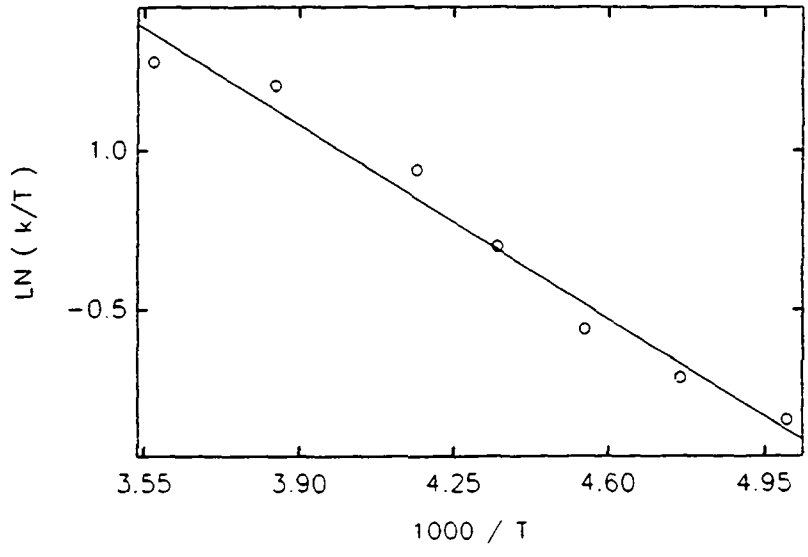


Fig. 3.19: Régression linéaire d'*Eyring* pour l'échange des carbonyles de **9**.

De cette étude, nous pouvons tirer les conclusions suivantes:

1.- Les clusters **VIII** et **9** présentent le même processus fluxionnel: un changement de face basale synchrone.

2.- La présence d'un atome de rhodium dans le squelette métallique du cluster augmente considérablement l'énergie d'activation du changement de face par rapport au cluster Ir_4.

3.- Le *merry-go-round* ne peut avoir lieu à cause du ligand diarsine qui chélate un atome métallique de la face basale. La *rotation des apicaux* n'est pas le mécanisme à plus basse énergie d'activation et n'a pas été observé. A cause de l'absence d'échange des carbonyles pontants a, les mécanismes d'échanges passant par un intermédiaire déponté (donc non-synchrone) ont été écartés.

$Ir_3Rh(CO)_{10}$(NBD) (10) et $Ir_3Rh(CO)_{10}$(COD) (11)

Au chapitre 2, nous avons conclu que ces deux clusters appartiennent en solution au même groupe ponctuel de symétrie C_s. Le plan de symétrie passe entre les deux atomes d'iridium de la face basale et le milieu des liaisons C=C du ligand dioléfinique et il contient, dans le cas de **10**, l'atome de carbone C(7) du norbornadiène. L'atome de rhodium est chélaté par le ligand et occupe la face pontée du tétraèdre. Comme nous le verrons plus loin, **10** et **11** ont le même type de dynamique intramoléculaire. Nous avons donc décidé de les traiter ensemble tout en mettant l'accent sur **10** puisque comme on le verra, les paramètres d'activations sont plus facilement déterminables. En outre, les résultats seront comparés à ceux que nous avons obtenus pour les dérivés analogues $Ir_2Rh_2(CO)_{10}$(NBD) (**26**), $Ir_2Rh_2(CO)_{10}$(COD) (**27**), $Ir_4(CO)_{10}$(NBD) (**XI**) et à ceux publiés par *R. Roulet et al* [88.6] concernant la fluxionnalité de $Ir_4(CO)_{10}$(COD) (**IX**). Les buts sont les suivants:

1.- Déterminer le type de mécanisme d'échanges et établir les analogies entre les 6 clusters dioléfiques analogues.

2.- Calculer les paramètres d'activation des processus dynamiques de la série de composés **10**, **26** et **XI** contenant le norbornadiène et dans le cas de **10** les obtenir par deux méthodes distinctes.

3.- Répondre aux deux questions suivantes: i) y-a-t'il une relation quelconque entre la nature de l'enveloppe métallique et l'énergie d'activation des processus fluxionnels ? ii) quel est le rôle de la taille du ligand chélatant ?

Les spectres à basse température de **10** et **11** montrent que les processus fluxionnels sont bloqués dans CD_2Cl_2 à 190K. Avant l'étude à température variable de **10**, l'attribution du spectre ^{13}C-RMN bloqué était la suivante:

221,1 (dd, J(C,Rh) = 27 Hz, J(C,C) = 8 Hz), *a*; 202,3 (t, J(C,C) = 8 Hz), *b*; 170,8 (s), *d*; 161,6(s), e; 161,1(s), *g* ou *c*; 153,6 ppm (s), *c* ou *g*. L'attribution exacte des carbonyles *g* et *c* ne peut se faire qu'en tenant compte de la fluxionnalité. On remarque dans la série de spectres à température variable (Fig. 3.20) que le *merry-go-round* est bloqué par l'occupation de la dioléfine d'un des trois sites radiaux. D'autre part, la vue détaillée de la figure 3.21 montre la coalescence des signaux à 161,6 et 161,1 ppm attribués respectivement à *e* et *g* ou *c*. Le spectre 2D-NOESY effectué à 220 K dans la région des carbonyles terminaux (Fig. 3.22) avec un temps de mélange de 100 ms montre une seule connectivité $e \leftrightarrow g$ ou *c*. Si l'on admet que la dioléfine reste chélatée à l'atome de rhodium le seul mécanisme que nous pouvons envisager et qui permet d'expliquer cet échange est *la rotation des apicaux*. De ce fait nous pouvons attribuer la résonance à 161,1 ppm aux carbonyles apicaux *g* et par conséquent celle à 153,6 ppm aux carbonyles axiaux *c*.

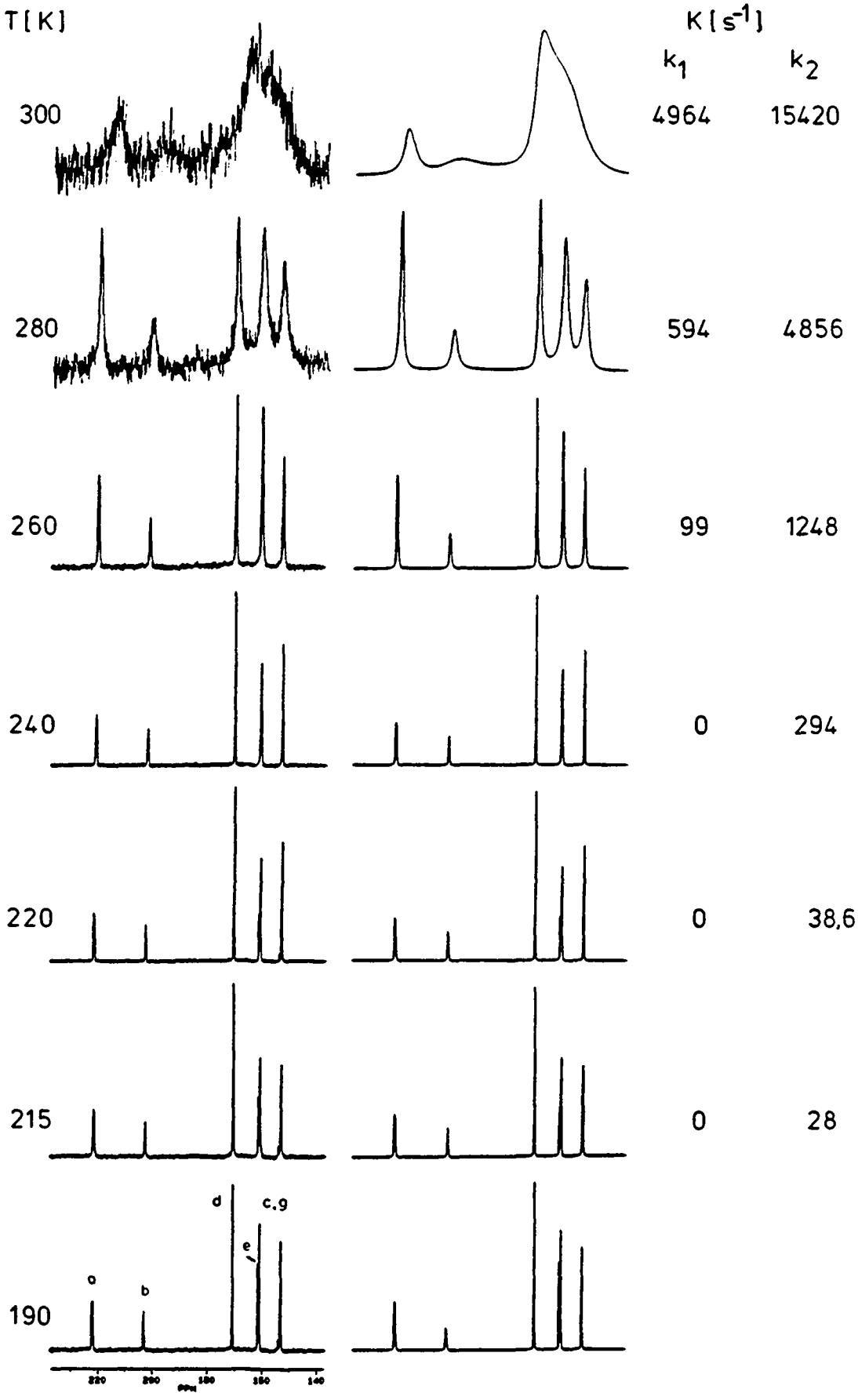


Fig. 3.20: Spectres ^{13}C-RMN de **10** à température variable

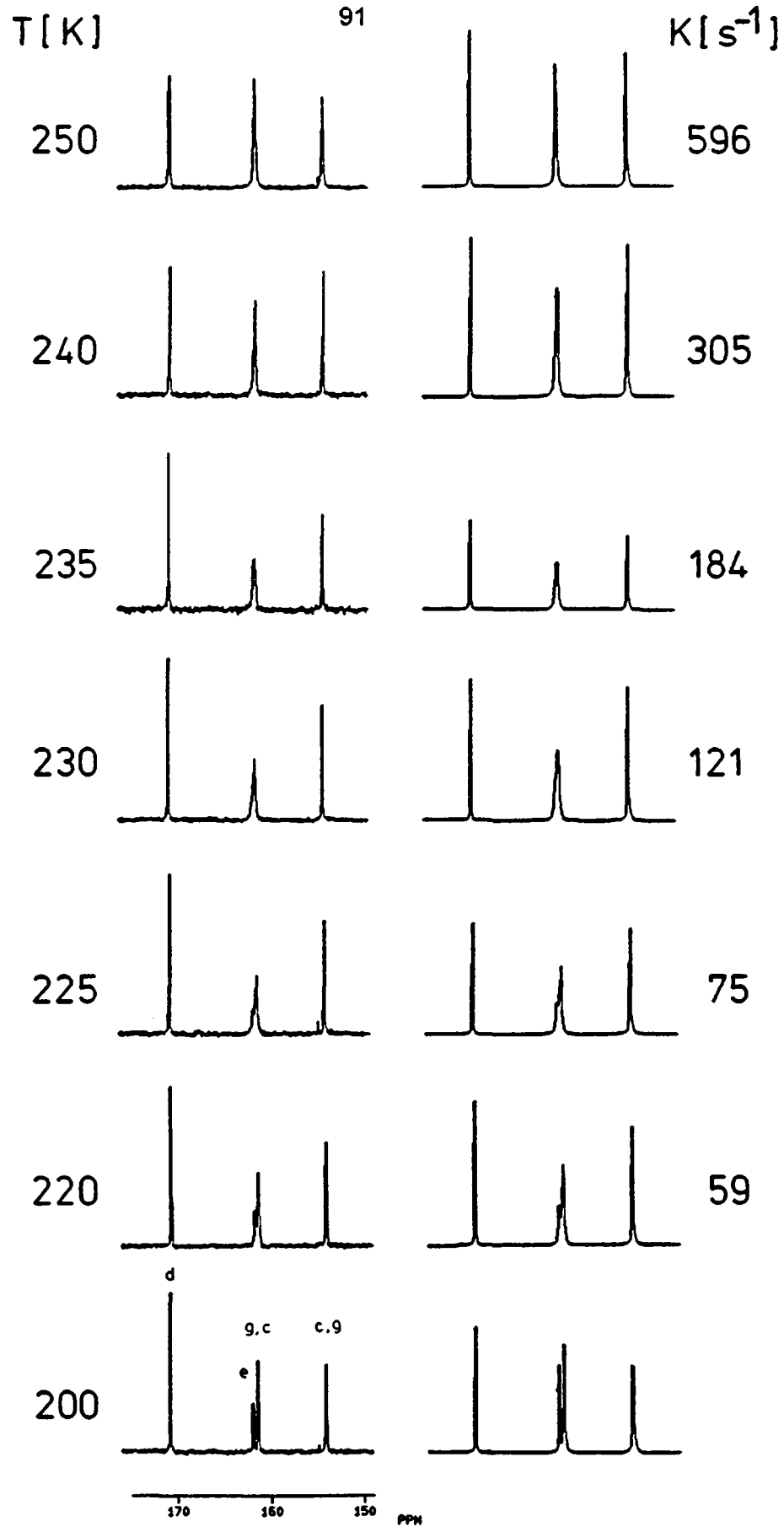


Fig. 3.21: Vue détaillée (région des carbonyles terminaux) des spectres ^{13}C-RMN de **10** à température variable

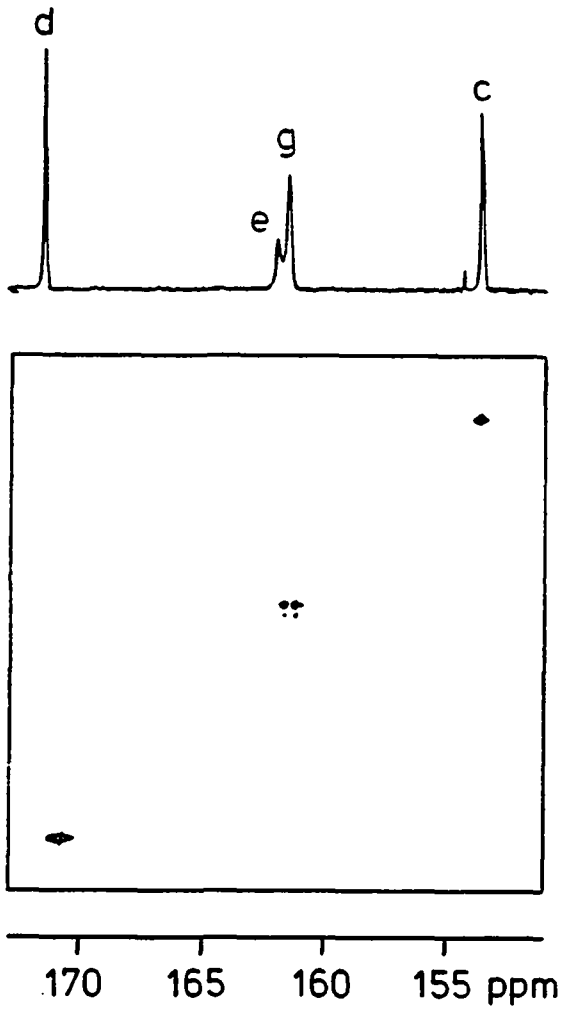


Fig. 3.22: Spectre 2D-NOESY de **10** à 220 K (région des carbonyles terminaux)

Ce premier processus d'échange commence vers 210 K, ensuite vers 250 K toutes les résonances interviennent dans un second processus. Nous avons vu au chapitre 2 que le spectre ^{1}H-RMN-VT présentait une coalescence des résonances à 4,95 et 4,47 ppm des hydrogènes des doubles liaisons (radiale et axiale) de la dioléfine. On peut donc admettre que dans un domaine de température allant jusqu'à au moins 300 K, la dioléfine reste coordinée à l'atome de rhodium. Un changement de face basale nous permet d'expliquer l'échange des hydrogènes radiaux et axiaux. Ce processus postulé en premier par *Mann et al* [83.2] a été observé au sein de notre groupe de recherche par *A. Strawczynski* comme processus de plus basse énergie d'activation pour le dérivé analogue $Ir_4(CO)_{10}(COD)$ (**IX**).

Le spectre 2D-NOESY (Fig. 3.23) que nous avons enregistré à une température supérieure (250 K) avec un temps de mélange de 50 ms permet de confirmer l'hypothèse du changement de face. On y observe en effet les connectivités suivantes:

$a \leftrightarrow (a, c)$; $b \leftrightarrow (e)$; $c \leftrightarrow (a, g)$; $d \leftrightarrow (d, g)$

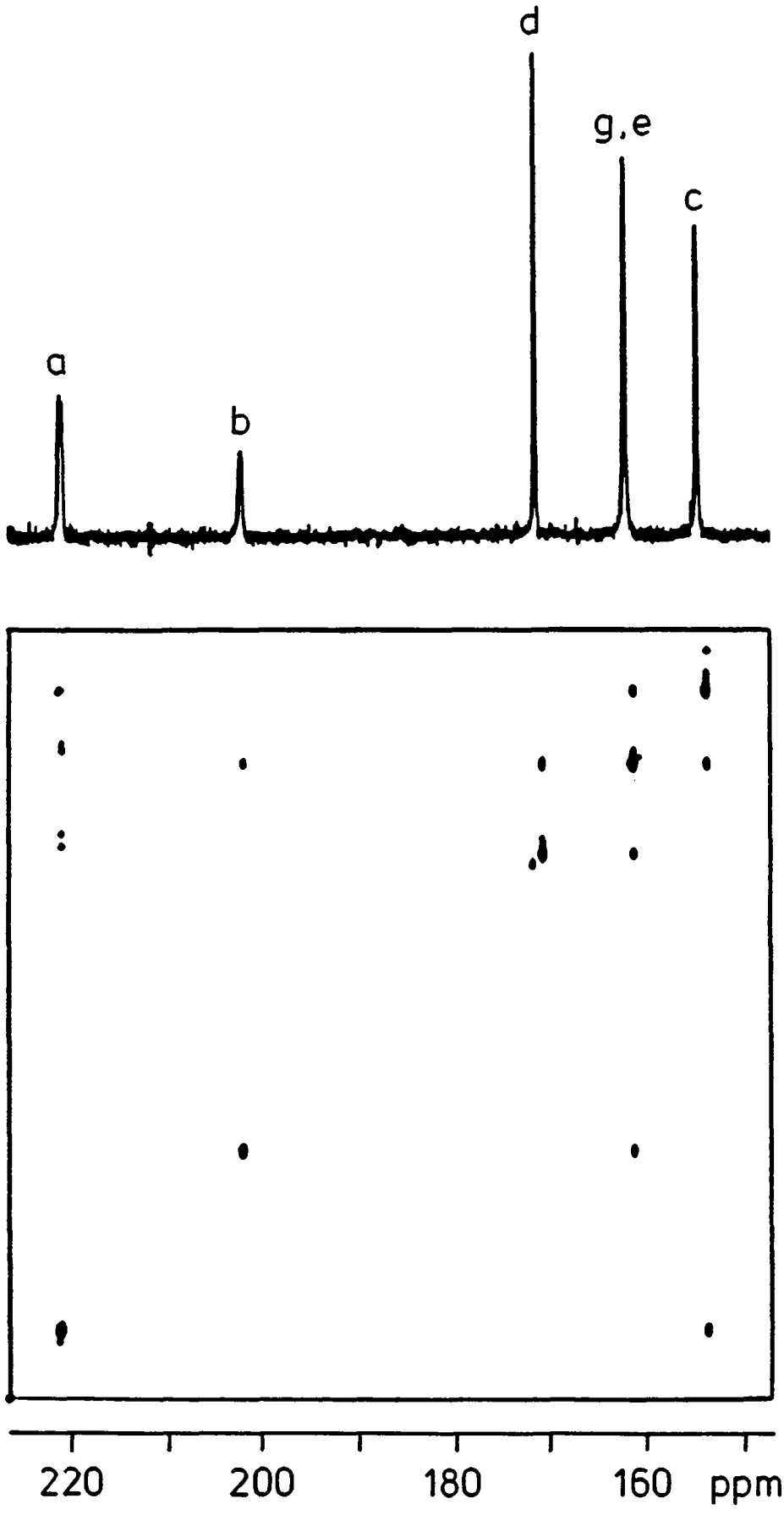


Fig. 3.23: Spectre 2D-NOESY de **10** à 250 K

Ce processus est caractérisé par les échanges suivants:

$a \rightarrow (a, c)$; $b \rightarrow (e)$; $c \rightarrow (a, g)$; $d \rightarrow (d, g)$; $e \rightarrow b$; $g \rightarrow (c, d)$.

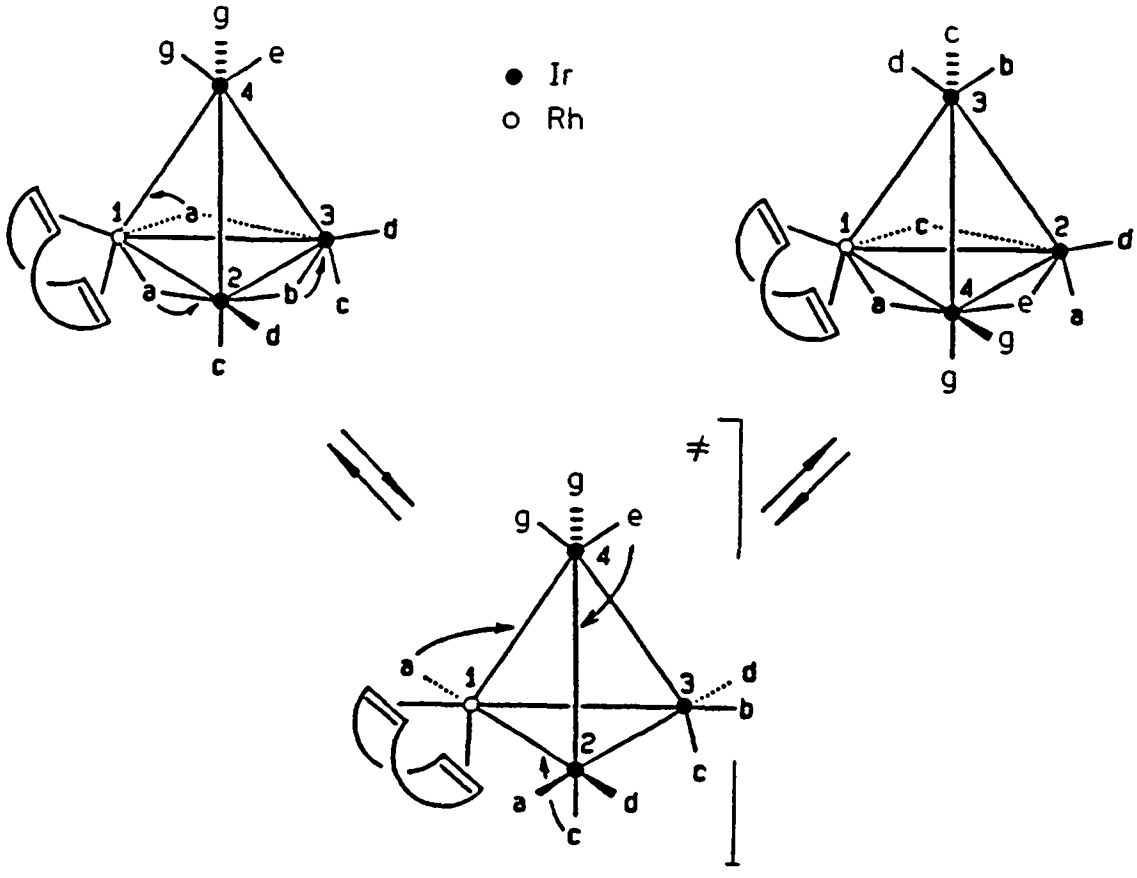


Fig. 3.24: Mécanisme de changement de face passant par un intermédiaire déponté observé pour **10**

Il est à noter que la rotation des CO apicaux n'est pas visible à ce stade puisque les deux signaux sont déjà confondus dans une seule résonance.

Les résultats de la simulation des spectres ^{13}C-RMN figurent dans le tableau ci-dessous et ont été obtenus en utilisant la matrice d'échange suivante:

$(a, a) = (d, d) = -k_2/2$; $(b, b) = (c, c) = -k_2$; $(b, e) = (e, b) = k_2$; $(a, c) = (c, a) = (c, g) = (g, c) = (d, g) = (g, d) = k/2$; $(e, e) = -k_2-k_1$; $(g, g) = -k_2-k_1/2$; $(e, g) = k_1$; $(g, e) = k_1/2$.

T [K]	$k_{1 rotation\ des\ apicaux}$	$k_{2 changement\ de\ face}$
215	28 ± 2	-
220	38 ± 4	-
225	75 ± 8	-
230	122 ± 9	-
235	184 ± 12	-
240	294 ± 25	-
250	596 ± 74	40± 3
260	1248 ± 113	99 ± 7
265	-	146± 12
270	2541 ± 184	247± 21
275	-	320 ± 17
280	4856 ± 331	594 ± 23
290	8822*	2118 ± 299
300	15420*	4964 ± 651

* valeurs extrapolées

$\Delta G^{\ddagger}$ = 49.4 ± 0,6 kJ/mol à 25 °C pour la *rotation des CO apicaux*

$\Delta G^{\ddagger}$ = 52,8 ± 0,8 kJ/mol à 25 °C pour le *changement de face*

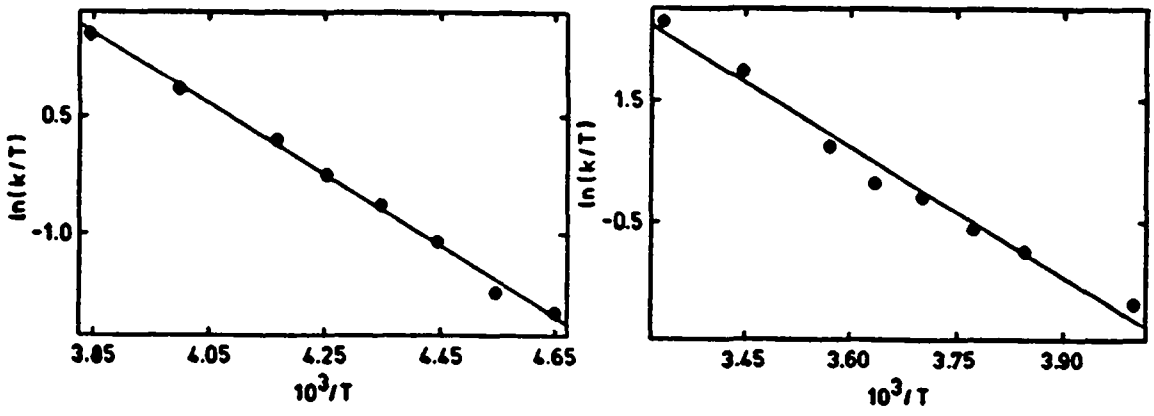


Fig. 3.25: Régressions linéaires d'*Eyring* pour la *rotation des CO apicaux* (à gauche) et pour le *changement de face* de **10**

Pour confirmer la validité de nos résultats, nous avons également simulé les spectres ^{1}H-RMN (Fig. 3.26). Deux facteurs en accord avec nos résultats sont à signaler:

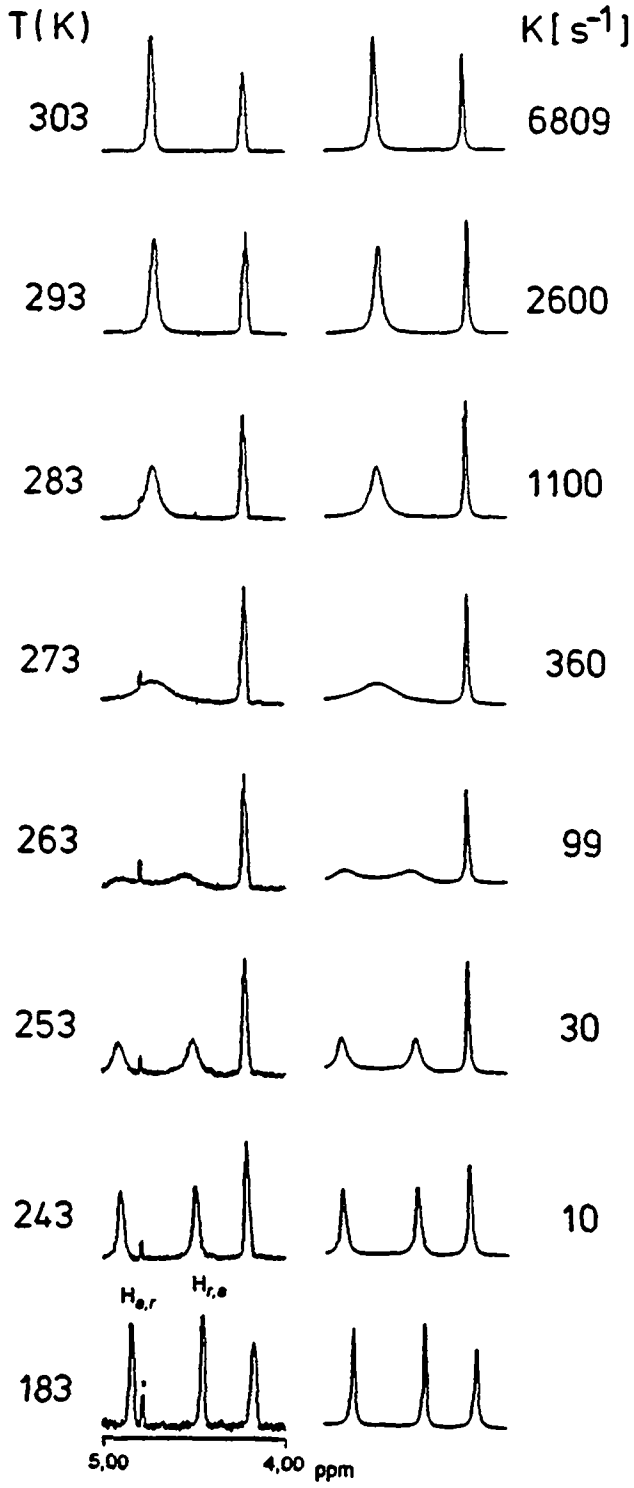


Fig. 3.26: Spectres ^{1}H-RMN de **10** à température variable

1.- L'échange des protons radiaux et axiaux à lieu à partir de 240-250 K. C'est bien le *changement de face* qui a lieu dans cet intervalle de température et qui est responsable de la fluxionnalité des hydrogènes.

2.- La valeur de k_{263} = 99 s^{-1} obtenu par simulation des spectres 1H-RMN est de la de grandeur que celle calculée à 260 K pour le mécanisme de changement de face des carbonyles.

Les résultats de la simulation des spectres ^{1}H-RMN figurent dans le tableau ci-dessus:

T [K]	k [s^{-1}]
243	10,1 ± 0,4
253	29,9 ± 1
263	99 ± 3
273	360 ± 14
283	1109 ± 28
293	2600 ± 33
303	6809 ± 45

Nous obtenons un $\Delta G^{\ddagger}$ de 53,1 ± 1,2 kJ/mol en accord avec les valeurs obtenues lors des calculs utilisant les spectres ^{13}C-RMN.

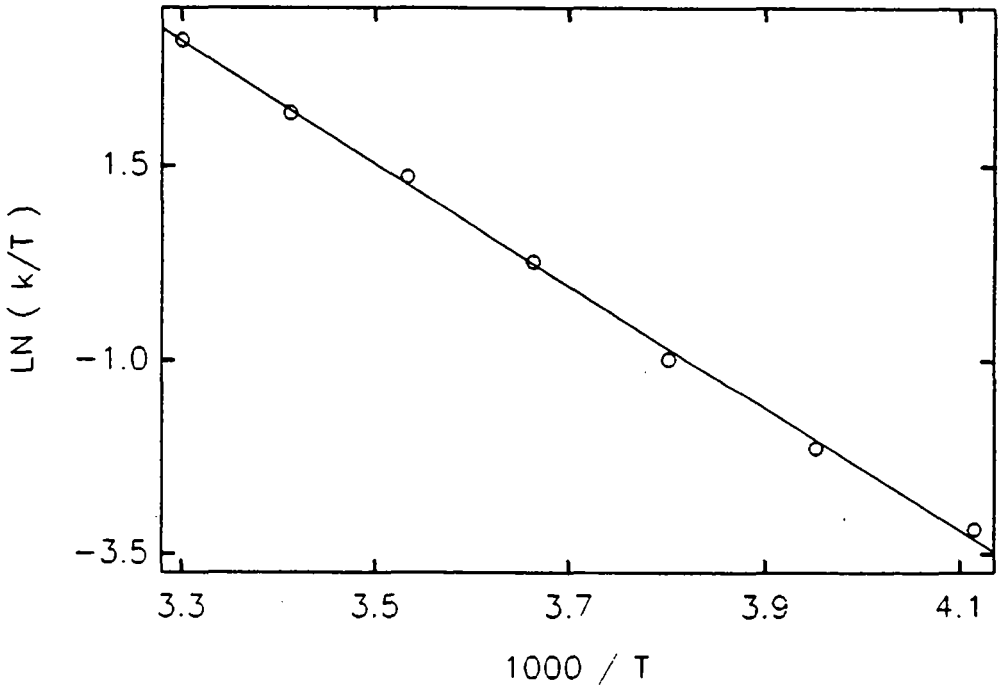


Fig. 3.27: Régression linéaire d'*Eyring* de la simulation des spectres ^{1}H-RMN à température variable de **11**

Avant de passer aux conclusions de cette étude, nous allons analyser le comportement fluxionnel de $Ir_3Rh(CO)_{10}(COD)$ **(11)**. Nous avons vu au chapitre 2 que le ligand COD chélaté au rhodium présente en ^{1}H-RMN, 6 multiplets larges. On observe en variant la température qu'il y a aussi échange entre les protons oléfiniques axiaux et radiaux. On remarque dans la série de spectres à température variable (Fig. 3.28) que le six résonances s'élargissent simultanément. Contrairement à **10**, la rotation des carbonyles apicaux n'est pas le mécanisme de plus basse énergie d'activation.

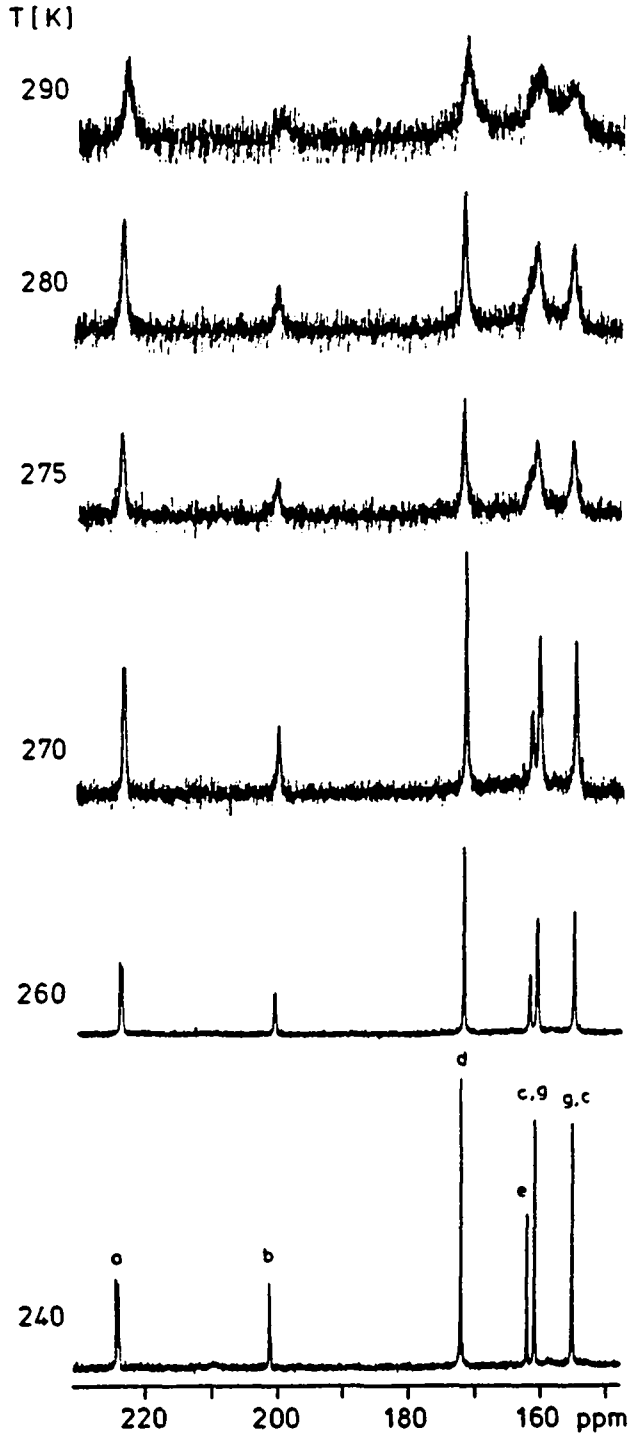


Fig. 3.28: Spectres ^{13}C-RMN de **11** à température variable

Nous avons procédé à une étude à deux dimensions afin de confirmer ce résultat. Un spectre 2D-NOESY (Fig. 3.29) à 243 K avec un temps de mélange de 100 ms permet de confirmer les hypothèses que nous avons faites concernant la rotation des apicaux et le changement de face. On y observe en effet les connectivités suivantes: *a* ↔ (*a*, *c*); *b* ↔ (*e*); *c* ↔(*a*, *g*); *d* ↔ (*d*, *g*) ainsi que la présence de deux pics croisés de deuxième ordre *a* ↔ *c* ↔ *g* et *d* ↔ *g* ↔ *c*.

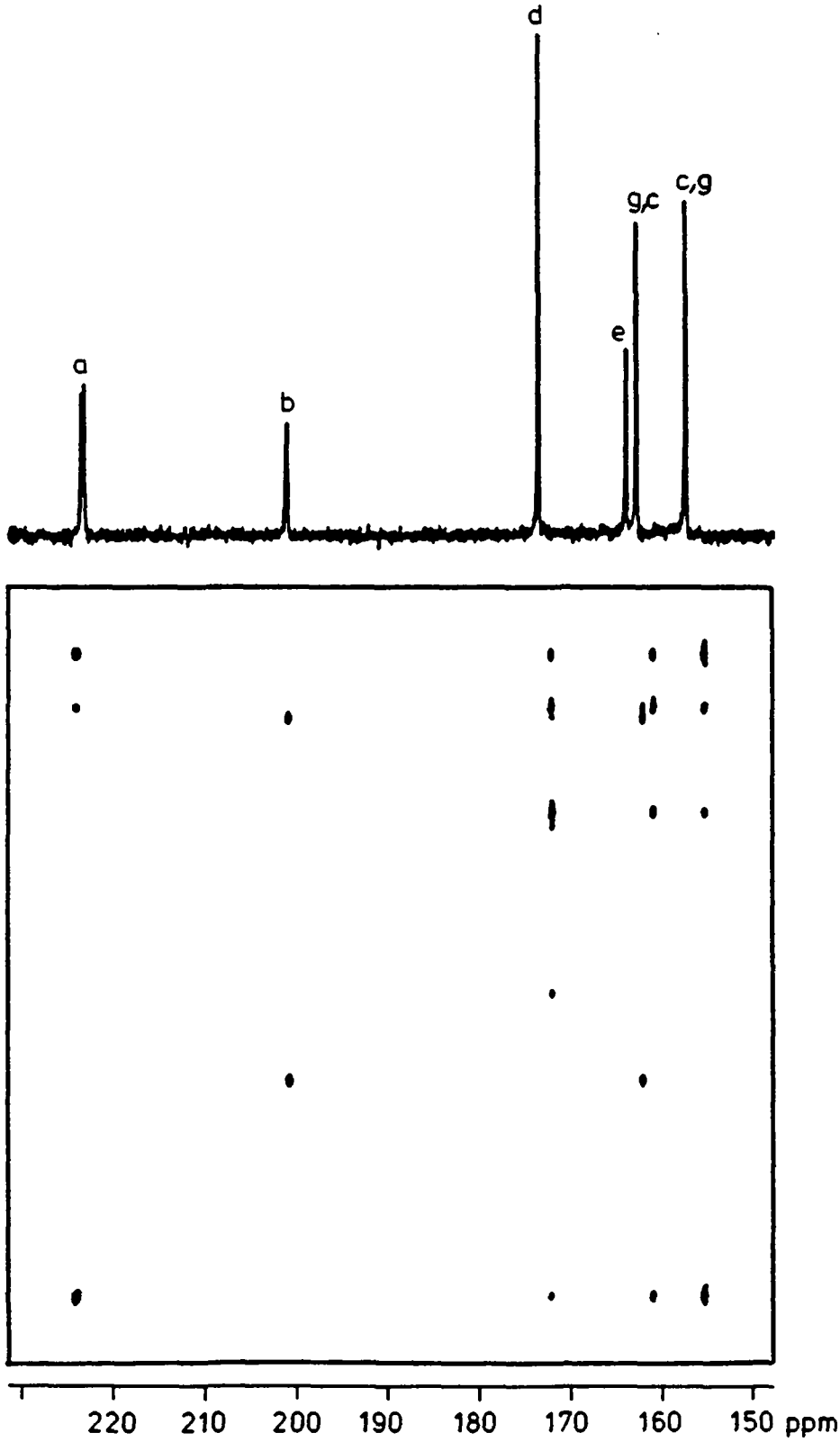


Fig. 3.29: Spectre 2D-NOESY de 11 à 243 K

Les conclusions de cette étude sont les suivantes:

1.- Deux mécanisme d'échange sont responsables de la fluxionnalité de **10** et de **11**: la *rotation des CO apicaux* et le *changement de face*. La coalescence des hydrogènes oléfiniques est due uniquement au réarrangement des carbonyles suite au *changement de face*.

2.- Le calcul des paramètres d'activation des processus dynamiques de **10** par deux méthode distinctes montre la validité de nos mesures et confirme que la *rotation des CO apicaux* a une énergie d'activation plus petite que le *changement de face*.

3.- La *rotation des CO apicaux* est le processus ayant pour **10** la plus petite énergie d'activation. Si ce mécanisme a lieu pour **11**, ce que nous ne sommes pas en mesure de confirmer par un spectre 2D-NOESY, son énergie d'activation est vraisemblablement proche ou supérieure de celle du changement de face. Cette hypothèse peut également être avancée pour le cluster **VIII**. En effet, l'encombrement stérique du COD peut gêner la rotation des trois carbonyles autour du centre métallique. Ceci sera confirmé par les résultats que nous présenterons concernant la fluxionnnalité des clusters tétrasubstitués. On constatera en effet que la barrière de la rotation des carbonyles apicaux est bien supérieure lorsque les deux ligands chélatants sont des cyclooctadiènes.

b) Les dérivés trisubstitués.

Les dérivés trisubstitués de $Ir_3Rh(CO)_{12}$(**1**) que nous avons synthétisés afin d'étudier leur fluxionnalité sont les suivants: $Ir_3Rh(CO)_9$(trithiane) (**12**) et $Ir_3Rh(CO)_9$(tripod) (**13**). De plus, lors de l'isolement de **6** et **7**, deux autres produits trisubstitués avaient été isolés: $Ir_3Rh(CO)_9(NBD)(\overbrace{COCH_2CH_2O}^{})$ (**14**) et $Ir_3Rh(CO)_{10}(NBD)(PPh_3)$ (**15**). Comme nous l'avons vu au chapitre 2, ces derniers diffèrent des deux premiers par la façon dont les trois substituant sont coordinés. Nous avons donc décidé d'analyser le comportement dynamique de **14** afin d'établir des corrélations dans cette catégorie de complexe.

$Ir_3Rh(CO)_{10}$(trithiane) (12) et $Ir_3Rh(CO)_9$(tripod) (13)

Ces deux clusters sont très semblables, aussi bien par l'allure générale des spectres ^{13}C-RMN que par leur comportement dynamique. L'assignement des résonances, qui nous le rappelons sont bloquées à $T \leq 203$ K, ne pose pas de problème par l'absence des carbonyles axiaux *c* souvent confondus avec les carbonyles apicaux *g*. En effet, comme nous avons pu le vérifier au chapitre 2, le ligand tridenté est coordiné en position tris-axiale par rapport à la face basale du cluster.

Les spectres à température variable (Fig. 3.30) enregistrés dans un domaine allant de 203 à 323 K, nous donnent les informations suivantes:

1. Un premier échange a lieu à partir de 213 K et concerne les carbonyles apicaux *e* et *g*.
2. Un deuxième échange, indépendant du premier, a lieu à partir de 250 K et fait intervenir six carbonyles: les trois carbonyles pontés (a, *b)* et les trois carbonyles radiaux (*d*).

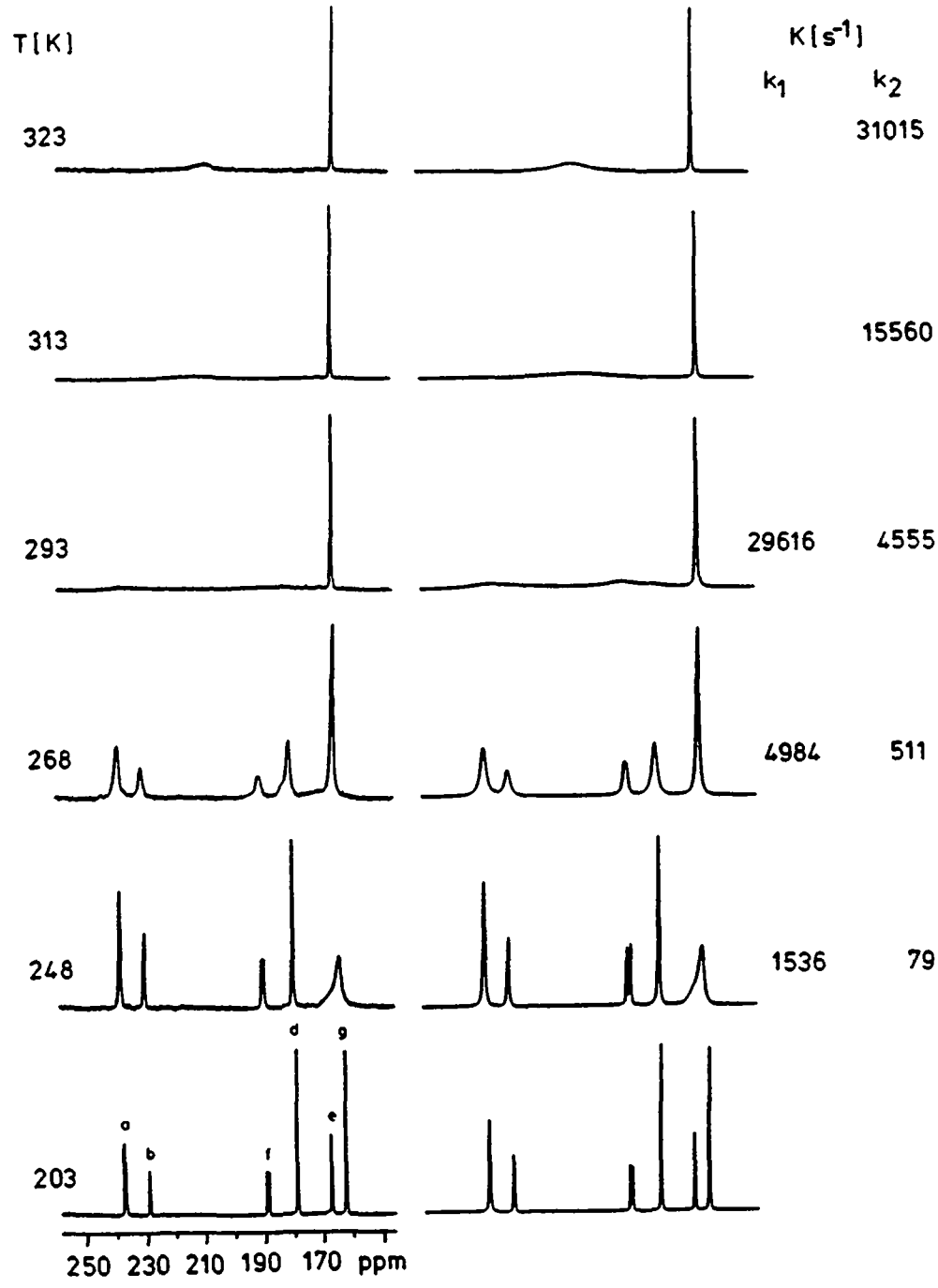


Fig. 3.30: Spectres ^{13}C-RMN de **12** à température variable

Le spectre 2D-NOESY à 210 K (Fig. 3.31 (a)) enregistré avec un temps de mélange de 100 ms montre un seul échange *e* ↔ *g* des carbonyles pontés en accord avec les observations effectuées à température variable. Il s'agit de *la rotation des CO apicaux* que nous pouvons considérer pour **12** comme le mécanisme ayant la plus basse énergie d'activation. Sur le spectre 2D-NOESY (Fig. 3.31 (b)) enregistré avec le même temps de mélange mais à 245 K, on observe à nouveau un seul échange *a* ↔ *f* ↔ *d* ↔ *b* correspondant au *merry-go-round* autour de la face basale pontée. Il est à noter que les carbonyles *e* et *g* ont atteint une vitesse d'échange importante (k_{248K} = 1536 s^{-1}) et ne donnent pas, à cette température, un pic croisé. Par contre, les signaux suivants sont dus à des échanges de deuxième ordre: *a* ↔ *d* ↔ *b* (*a* ↔ *b)* et *d* ↔ *a* ↔ *f* (*d* ↔ *f)*.

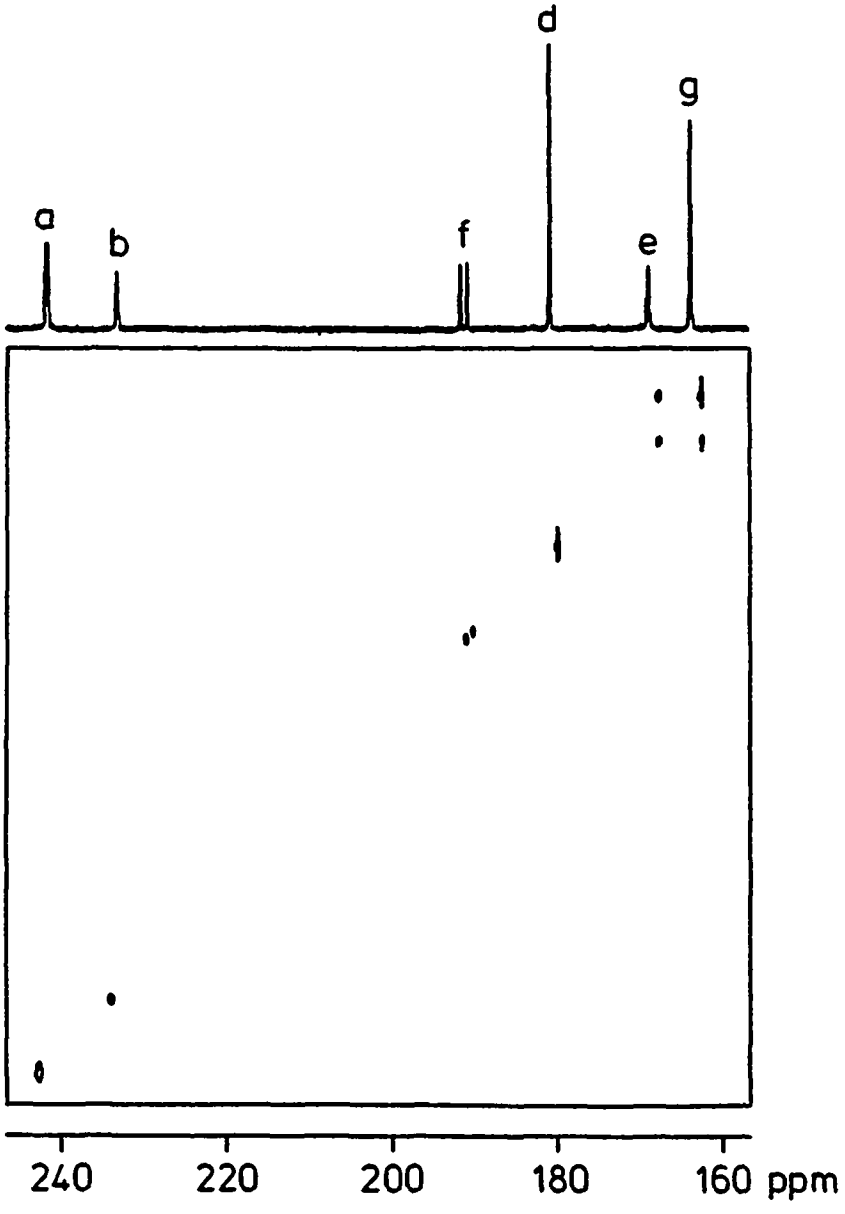


Fig. 3.31 a): Spectre 2D-NOESY de **12** à 210 K

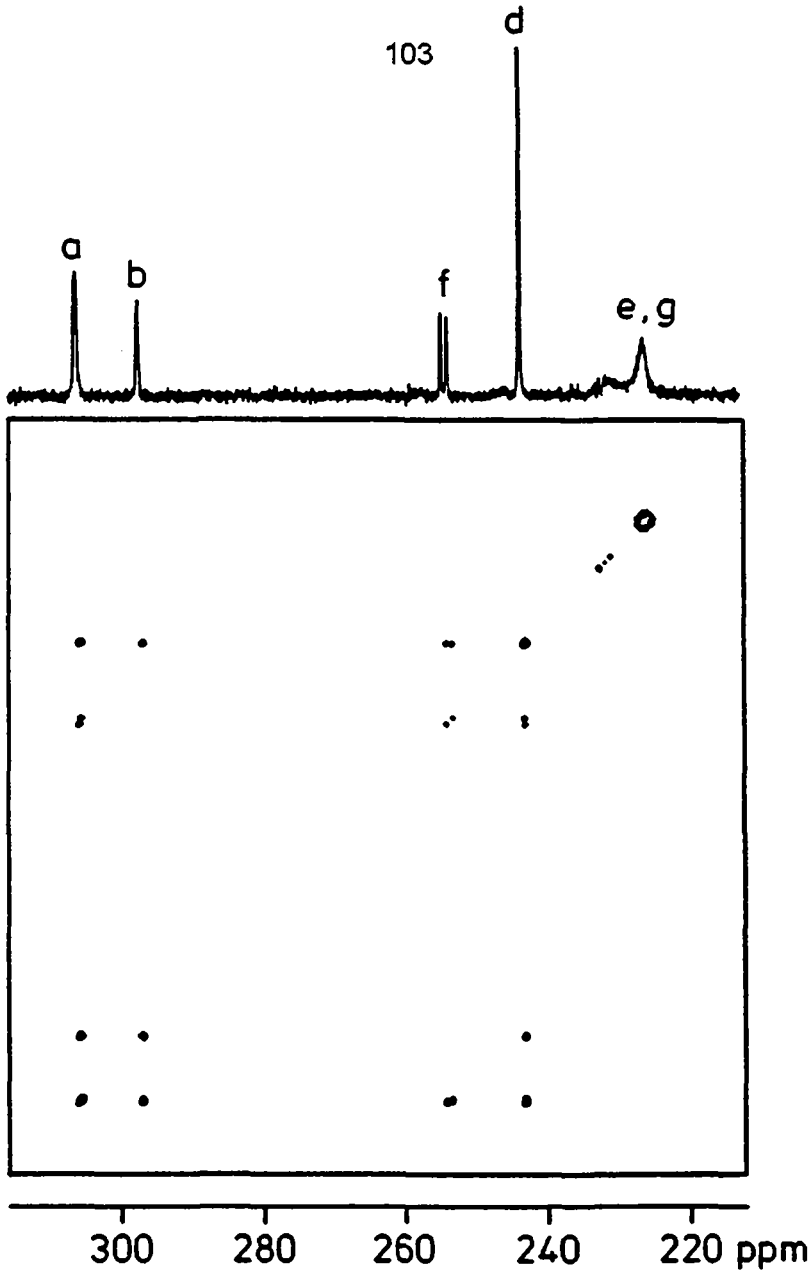


Fig. 3.31 b): Spectre 2D-NOESY de **12** à 245 K

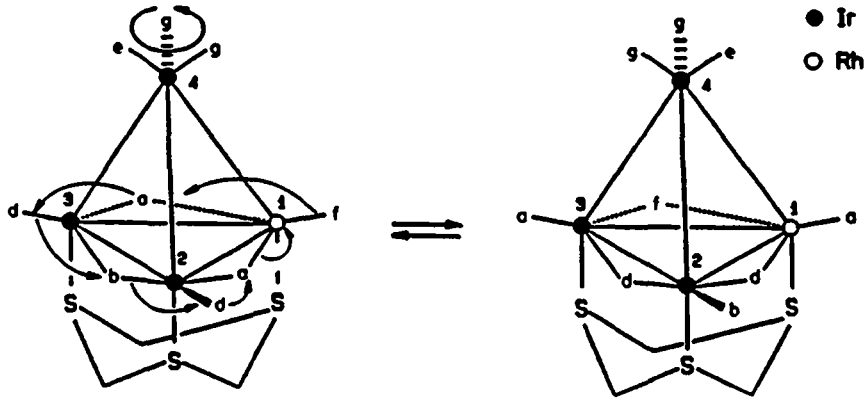


Fig. 3.32: Mécanismes d'échanges de **12**: *rotation des CO apicaux* (en haut) et le *merry-go-round* (en bas).

Nous avons simulé les spectres ^{13}C-RMN dans un domaine de température compris entre 203 et 323K. Les valeurs des constantes de vitesse k_1 et k_2 figurent dans le tableau ci-dessous.

T [K]	k_1 *rotation des apicaux*	k_2 *merry-go-round*
213	25 ± 5	-
223	78 ± 16	-
228	218 ± 10	-
233	315 ± 15	-
243	773 ± 72	-
248	1536 ± 149	78 ± 3
253	-	101 ± 5
258	1973 ± 178	158 ± 15
263	-	271 ± 39
268	4984 ± *373*	467 ± 48
293	29516 ± 2139	3745 ± 139
303	51609*	6609 ± 381
313	-	15560 ± 777
323	-	31015 ± 2160

* valeur extrapolée

Les éléments de la matrice d'échange utilisée sont les suivants:

(*a*, *a*) = (*b*, *b*) = (*d*, *d*) = (*f*, *f*) = $-k_1$; (*a*, *d*) = (*a*, *f*) = (*d*, *a*) = (*d*, *b*) = $k_1/2$; (*b*, *d*) = (*f*, *a*) = k_1; (*e*, *e*) = $-k_2$; (*g*, *g*) = $-k_2/2$; (*e*, *g*) = k_2; (*g*, *e*) = $k_2/2$.

Le calcul des paramètres d'activation à l'aide de l'équation d'*Eyring* (Fig. 3.33) donne les résultats suivants: $\Delta G^{\ddagger}_1$ = 46,6 ± 0,8 kJ/mol et $\Delta G^{\ddagger}_2$ = 51,8 ± 0,4 kJ/mol à 25°C.

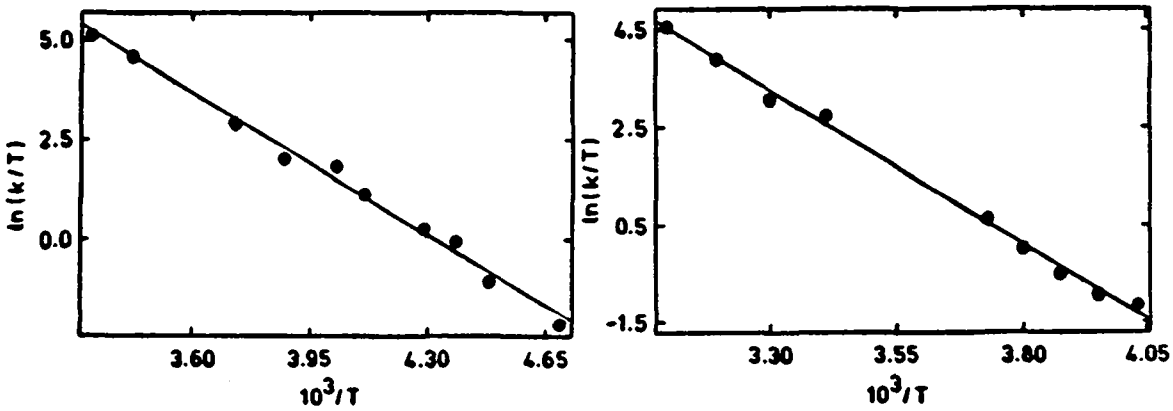


Fig. 3.33: Régressions linéaires d'*Eyring* de **12** pour la *rotation des CO apicaux* (à gauche) et pour le *merry-go-round*.

La différence de 5,2 kJ/mol entre les deux processus est significative et confirme que la rotation des apicaux est le mécanisme de **12** ayant la plus basse énergie d'activation.

Comme nous l'avons mentionné auparavant, l'allure générale des spectres ^{13}C-RMN (Fig. 3.34) de $Ir_3Rh(CO)_9$(tripod) (**13**) est identique de celle de **12**. Il est cependant difficile de distinguer lequel des deux mécanismes a lieu en premier. Nous avons donc décider d'effectuer des expériences à deux dimensions donnant des informations plus utiles. Le choix de la température a été réalisé de façon à obtenir l'image d'un seul mécanisme, c'est-à-dire celui qui a lieu en premier. Le spectre 2D-NOESY (Fig. 3.35) que nous avons enregistré à une température où l'élargissement des résonances est difficilement perceptible (238 K) avec un temps de mélange de 150 ms, montre les connectivités dynamiques du *merry-go-round* et du *changement de face*. Ces deux mécanismes ont vraisemblablement une énthalpie libre d'activation très proche.

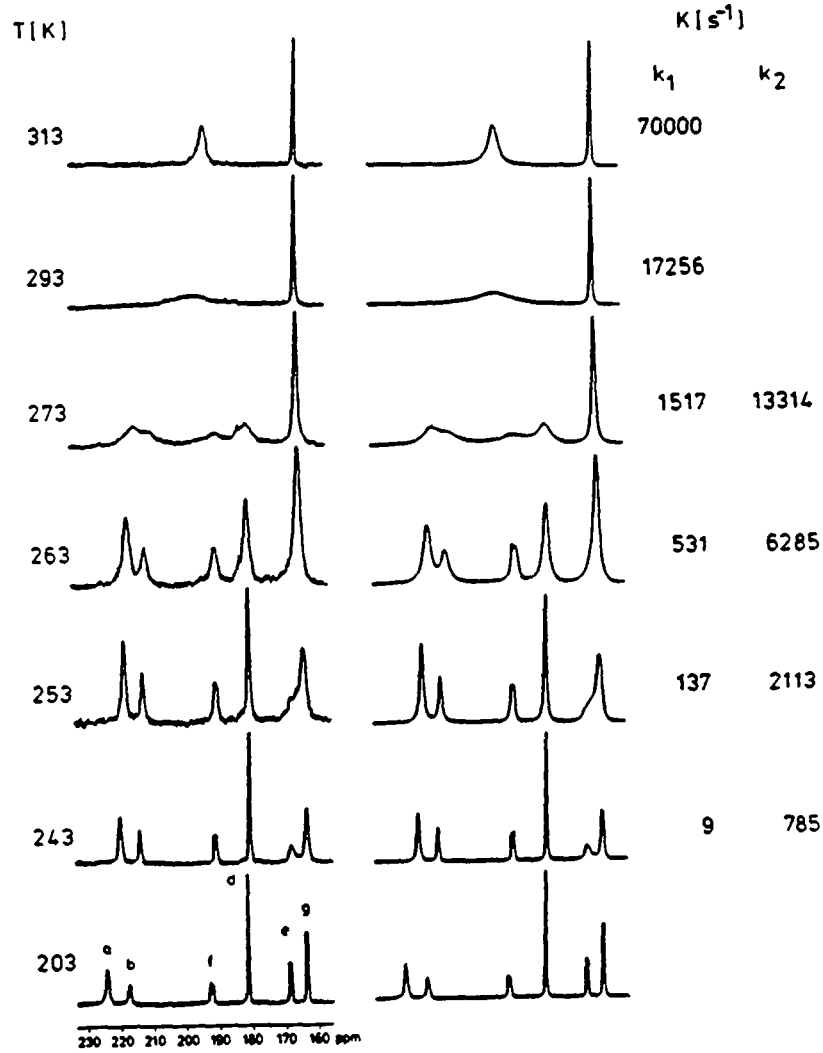


Fig. 3.34: Spectres ^{13}C-RMN de **13** à température variable

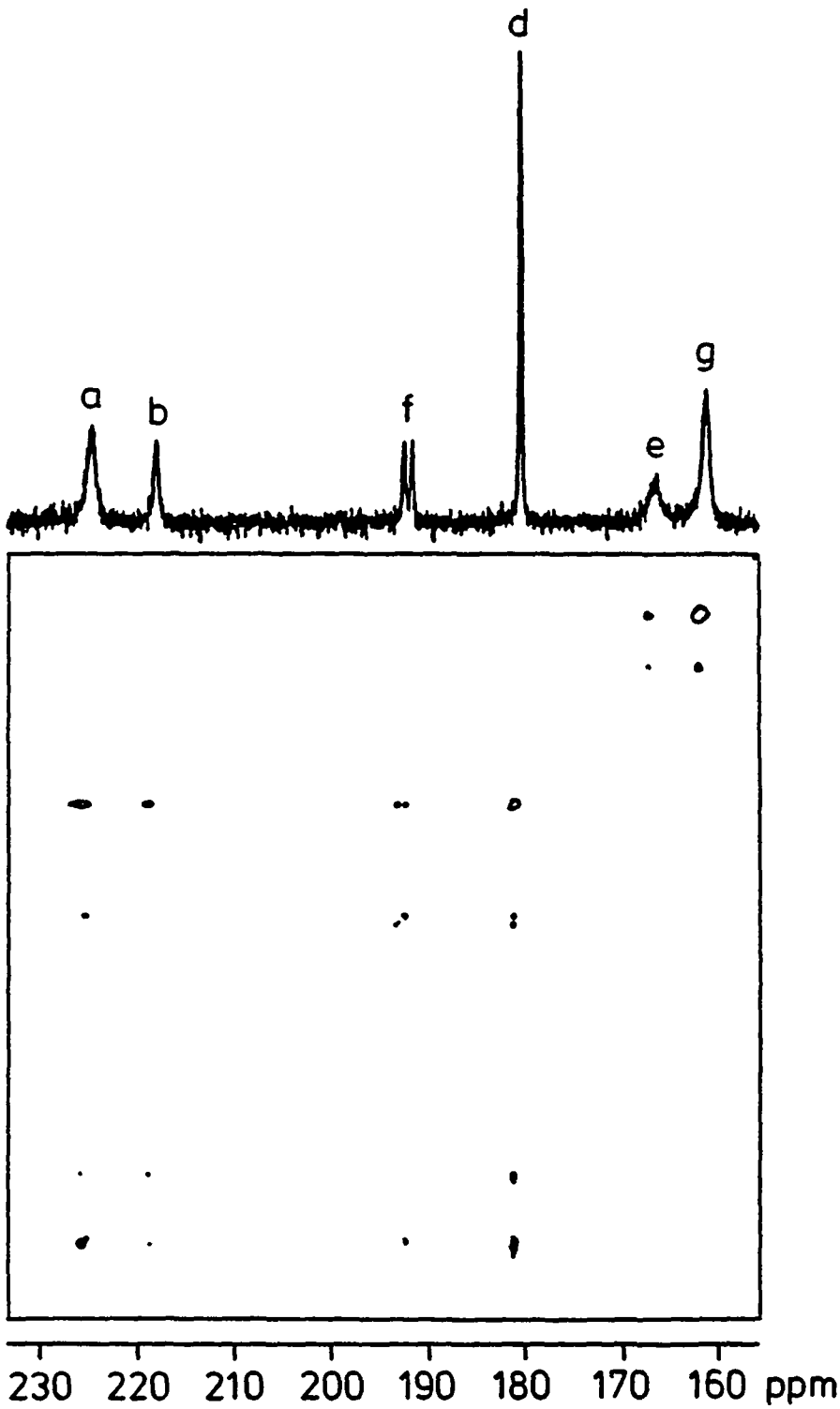


Fig. 3.35: Spectre 2D-NOESY de **13** à 238 K (MT = 150 ms)

Les résultats de la simulation des spectres que nous avons fait en utilisant les éléments matriciels suivants : (*a*, *a*) = (*b*, *b*) = (*d*, *d*) = (*f*, *f*) = $-k_1$; (*a*, *d*) = (*a*, *f*) = (*d*, *a*) = (*d*, *b*) = $k_1/2$; (*b*, *d*) = (*f*, *a*) = k_1; (*e*, *e*) = $-k_2$; (*g*, *g*) = $-k_2/2$; (e, *g*) = k_2; (*g*, *e*) = $k_2/2$, figurent dans le tableau suivant:

T [K]	k_1 *rotation des apicaux*	k_2 *merry-go-round*
213	32 ± 2	-
223	93 ± 2	-
233	227 ± 5	-
238	556 ± 61	9 ± 1
243	785 ± 72	33 ± 2
248	1440 ± 104	49 ± 4
253	2113 ± 215	101 ± 22
263	6285 ± 440	346 ± 39
273	13314 ± 611	1255 ± 148
283	29516 ± 2139	4334 ± 301
293	40320 ± 3174	14339 ± 1120
303	-	33864 ± 3054
313		81562 ± 9372

Le calcul des paramètres d'activation à l'aide de l'équation d'*Eyring* donne les résultats suivants:

1. $\Delta G^{\ddagger}$ = 44.6 ± 0,8 kJ/mol à 25°C pour la *rotation des CO apicaux.*
2. $\Delta G^{\ddagger}$ = 48,4 ± 0,5 kJ/mol à 25°C pour le *merry-go-round.*

Les conclusion que nous pouvons tirer de cette étude sont les suivantes:

1.- Les clusters **12** et **13** présentent le même mode de fluxionnalité. L'absence de carbonyles axiaux et la rigidité du ligand tridenté (les trois dents du ligand sont obligatoirement liées en position tris-axiale limite la fluxionnalité de ce type de cluster à deux mécanismes simultanés ou consécutifs.

2.- Ces deux mécanismes sont la *rotation des CO apicaux* et le *merry-go-round.* Il est intéressant de remarquer que les 9 carbonyles interviennent dans la fluxionnalité de ces deux complexes.

3.- La différence minimale de 4 kJ/mol entre les deux mécanismes fluxionnels de **12**, peut être considérée comme une valeur significative (compte tenu des erreurs expérimentales) nous permettant ainsi d'affirmer que pour ce complexe la *rotation des CO apicaux* a lieu avant le *merry-go-round.* Nous nous limiterons à dire que pour **13** les deux mécanismes ont la même énergie d'activation, puisque l'écart minimale n'est plus que de 2,3 kJ/mol. .

$Ir_3Rh(CO)_9(NBD)(\overline{COCH_2CH_2O})$ (**14**) et $Ir_3Rh(CO)_{10}(NBD)(PPh_3)$ (**15**).

Comme nous l'avons vu au chapitre 2, **14** et **15** présentent la même géométrie en solution. Le norbornadiène chélate l'atome de rhodium et le deuxième ligand occupe la position axiale par rapport à la face basale. Les spectres ^{13}C-RMN de **14** et **15** sont bloqués à $T \leq 183$ K.

Avant cette étude, l'attribution des résonances de **14** était la suivante: 230,1 (d, J(C,Rh) = 25 Hz), *a* ou *a'*; 224,4 (d, J(C,Rh) = 25 Hz), *a* ou *a'*; 213,3 (s), *b*; 194,6 (s), **COO*; 175,6 (s), *d* ou *f*; 172,8 (s), *d* ou *f*; 164,9 (s), *g*; 164,7 (s), *g'* ou *c*; 160,8 (s), *e*; 156,4 ppm (s) *c* ou *g'*.

L'analyse des spectres à température variable, montre qu'un premier échange a lieu entre les résonances à 164,9, 164,7 et 160,8 ppm. Il ne peut s'agir que de la *rotation des carbonyles apicaux g, g'* et *e*. Ceci nous permet d'attribuer par exclusion le signal à 156,4 ppm au carbonyle axial *c* qui ne participe pas à cet échange, et la résonance à 164,7 ppm au carbonyle *g'*. A 280 K, le spectre ^{13}C-RMN ne compte plus que 8 résonances puisque les carbonyles apicaux ont coalescés. De plus, l'élargissement des signaux nous dit qu'un deuxième échange est probablement en train d'avoir lieu. A nouveau, l'analyse des spectres ne suffit pas pour pouvoir postuler un mécanisme. Nous avons donc décidé d'effectuer une mesure à deux dimensions. Les connectivités que nous avons observées sur le spectre 2D-NOESY (Fig. 3.36) enregistré à cette température avec un temps de mélange de 150 ms sont données dans le tableau 3.1.

Tableau 3.1: Connectivités dynamiques de **14**.

'	*a ou a'*	*a' ou a*	*b*	**COO*	*f ou d*	*d ou f*	*g,g' et e*	*c*
a ou a'	-	-	-	-	-	-	-	-
a' ou a	-	-	-	-		+	+	+
b	-	-	-	-	-	-	-	-
**COO*	-	-	-	-	-	-	-	-
f ou d	-	-	-	-	-	-	-	+
d ou f	-	+	-	-	-	-	+	+
g,g' et e	-	+	-	-	-	+	-	+
c	-	+	-	-	+	+	+	-

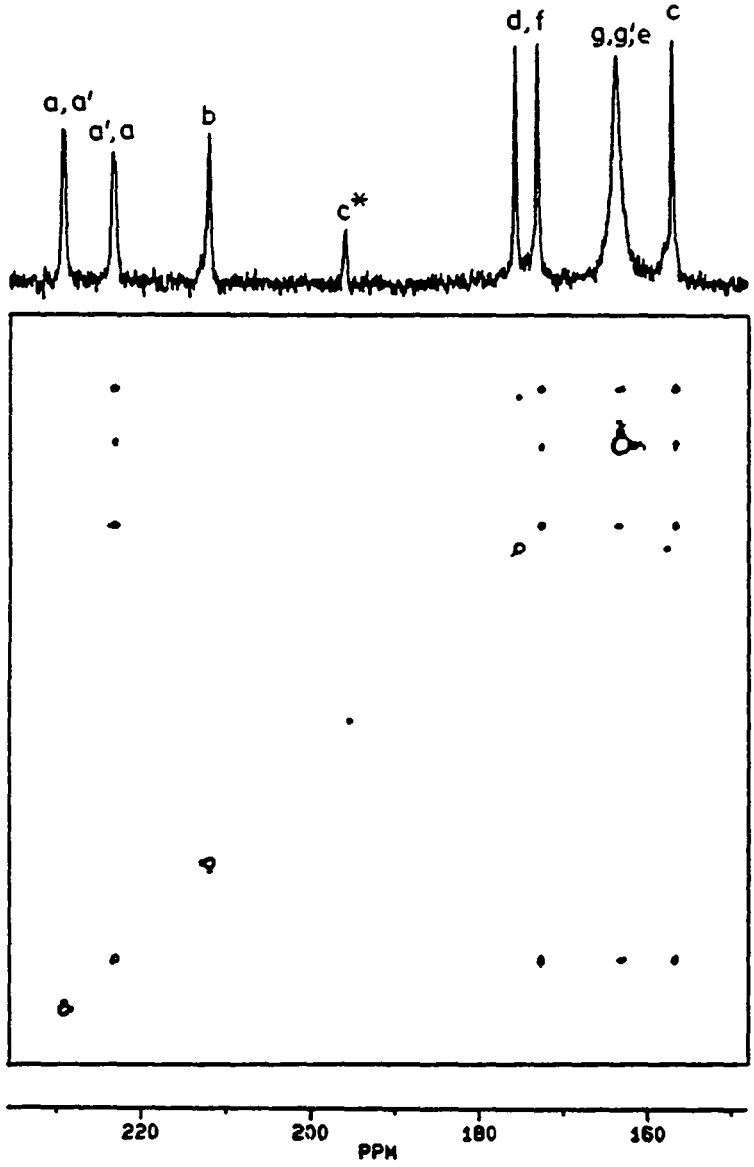


Fig. 3.36: Spectre 2D-NOESY de **14** à 280 K

Le processus qui vient de suite à l'esprit serait un, voir deux changements de face et ceci pour les raisons suivantes:

i) Le merry-go-round n'a pas lieu car il fait intervenir tous les carbonyles pontés ce qui n'est pas notre cas.

ii) Le changement de face synchrone observé pour $Ir_3Rh(CO)_{10}$(diars) (9) n'est pas envisageable ici car il implique l'échange **COO* ↔ *f ou d* qui n'a pas été observé.

iii) Le changement de face synchrone, c'est-à-dire passant par un intermédiaire déponté que nous avons observé pour les dérivés halogénures **2** et **3** n'a probablement pas lieu. Ce dernier ne permet pas l'échange observé entre un carbonyle ponté et un ou plusieurs carbonyles terminaux (*a ou a'* ↔ *d ou f; g + g' + e; c*).

Les conclusion que nous pouvons tirer de cette étude sont les suivantes:

1.- Le *mécanisme* de plus basse énergie d'activation de **14** est la *rotation des CO apicaux*.

2.- Un deuxième mécanisme, dont nous ignorons la nature exacte, a lieu à partir de 263 K. Le nombre élevé d'incertitudes concernant l'attribution des signaux de **14** ainsi que la présence de la rotation des apicaux complique la recherche du deuxième processus.

Nous avons cependant constaté que les dérivés trisubstitués de **1**, $Ir_3Rh(CO)_9(L\text{-}L)(L')$ ne présentent pas le même comportement fluxionnel que les dérivés $Ir_3Rh(CO)_9(L\text{-}L\text{-}L)$. Ce résultat est confirmé par l'analyse des spectres ^{13}C-RMN (Fig. 3.37) du dérivé analogue avec une phosphine **15**. A nouveau, la nature exacte du deuxième (voir du troisième) mécanisme qui a lieu après la *rotation des CO apicaux* (dans le cas présent à partir de 300 K) n'a pas pu être élucidé. Les difficultés que nous avons rencontrées lors de l'enregistrement du spectre 2D-NMR à cette température se sont ajoutées aux incertitudes dérivant de l'assignement partiel du spectre ^{13}C-RMN (cf. § 2.1).

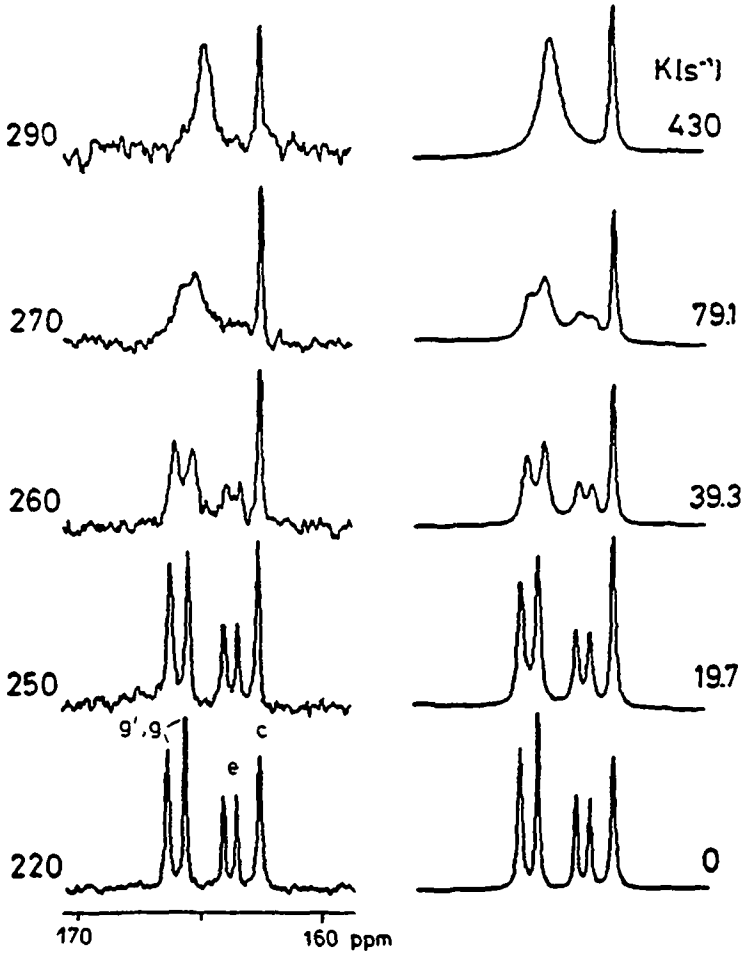


Fig. 3.37: Spectres ^{13}C-RMN de **15** à température variable

Par le fait que la *rotation des carbonyles apicaux* constitue dans ce cas un mécanisme indépendant s'étalant sur un intervalle observé d'environ 60 K, la simulation de ce mécanisme n'a pas posé de problème. Les résultats de la simulation des spectres que nous avons fait en utilisant les éléments matriciels suivants : $(g, g) = (g', g') = (e, e) = -k_1$; $(g, e) = (g', g) = (e, g') = k_1$, sont reportés dans le tableau suivant:

T [K]	$k_{1\,rotation\ des\ apicaux}$
240	11 ± 0,5
250	15,8 ± 2
260	39 ± 3
270	79 ± 5
290	430 ± 21
300	658 ± 43

$\Delta G^{\ddagger}$ = 57,3 ± 0.4 kJ/mol à 25 °C pour *la rotation des CO apicaux*

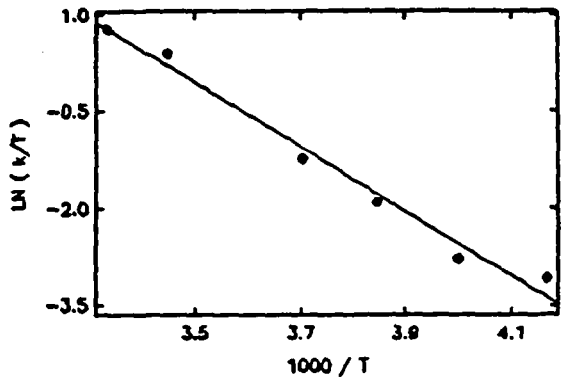


Fig. 3.38: Régression linéaire d'*Eyring* de la *rotation des CO apicaux* de **15**

c) Les dérivés tétrasubstitués

Cette étude porte sur neuf complexes analogues dérivants de $Ir_4(CO)_{12}$; $Ir_3Rh(CO)_{12}$ et $Ir_2Rh_2(CO)_{12}$. Les buts que nous nous sommes fixés sont les suivants:

1. Déterminer la nature des mécanismes d'échanges responsables de la fluxionnalité de ces clusters.
2. Etablir des corrélations suivant la séquence Ir_4, Ir_3Rh et Ir_2Rh_2.
3. Déterminer le rôle du ligand sur la nature des processus, ainsi que sur l'énergie d'activation des processus observés.

Dans ce chapitre, nous étudierons la dynamique intramoléculaire des dérivés tétrasubstitués suivants: $Ir_3Rh(CO)_8(NBD)_2$ (**16**), $Ir_3Rh(CO)_8(COD)_2$ (**17**) et $Ir_3Rh(CO)_8(COD)(NBD)$ (**18**). Comme nous l'avons vu au chapitre 2, l'attribution des résonances ne pose pas de

problème pour les carbonyles pontés et radiaux. D'une façon générale, une certaine ambiguïté subsiste entre les résonances des carbonyles apicaux *g* et *g'* et entre les deux carbonyles *e* et *c*, ces deux derniers se trouvant en positions pseudo-*trans* mutuells.

$Ir_3Rh(CO)_8(NBD)_2$ (16)

Avant cette étude, l'attribution des résonance de $Ir_3Rh(CO)_8(NBD)_2$ (**16**) est la suivante:

233,5 (d, J(C,Rh) = 31 Hz), *a* ou *a'*; 225,0 (d, J(C,Rh) = 29 Hz), *a* ou *a'*; 215,5 (s), *b*; 172,8 (s), *d*; 164,9 (s), e ou *c*; 164,6 (s), *g'* ou *g*; 158,5(s), *g* ou *g'*; 155,0 ppm (s), *c* ou *e*.

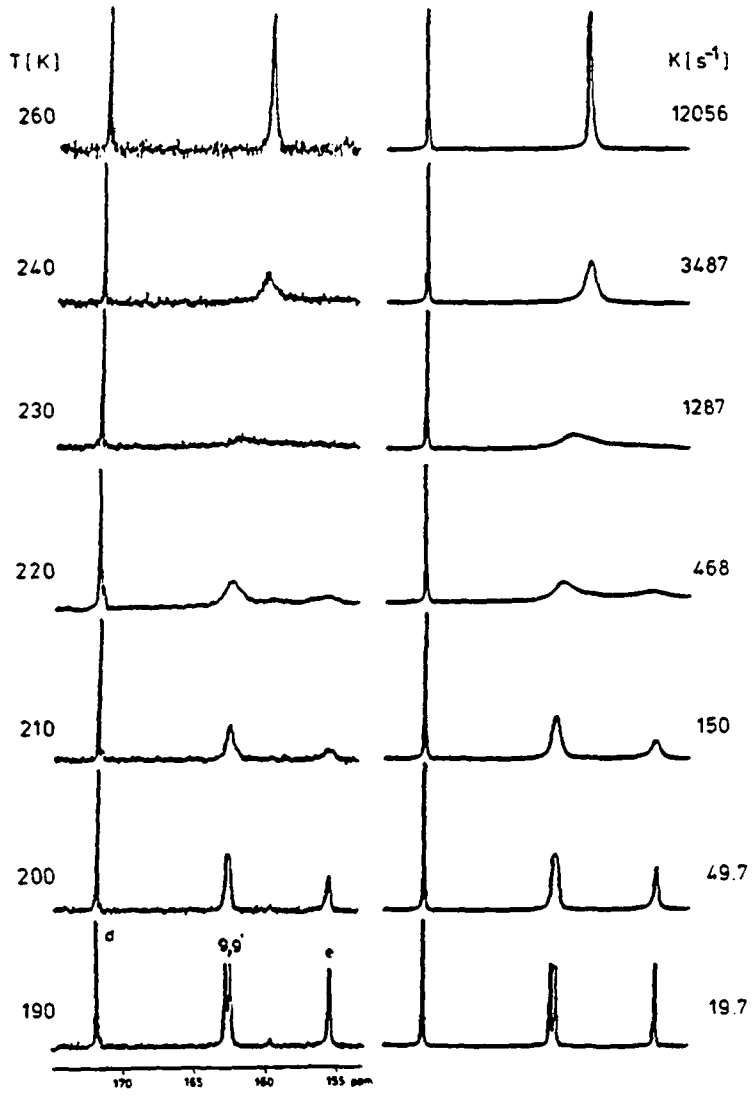


Fig. 3.39: Spectres ^{13}C-RMN de **16** à température variable

Si l'on élève la température de 190 K à 300 K (Fig. 3.39), on constate uniquement l'élargissement des signaux à 164,9, 164,6 et 158,5 ppm. Ce résultat est confirmé par le spectre 2D-NOESY (Fig. 3.40), enregistré à 200 K et avec un temps de mélange de 150 ms, qui révèle la présence d'une seule connectivité *e*, *e'* ↔ *g* (*e* et *e'* étant confondus).

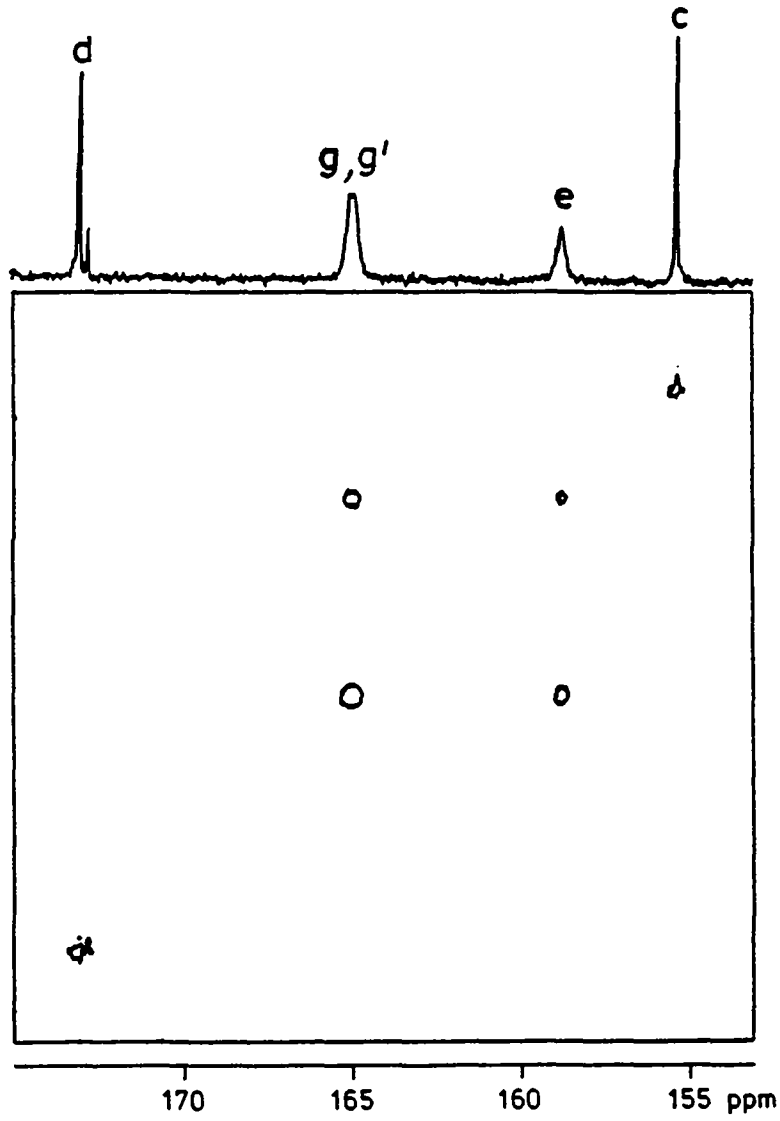


Fig. 3.40: Spectre 2D-NOESY (région des carbonyles terminaux) de **16** à 200 K

Il s'agit clairement de la *rotation des carbonyles apicaux e, e'* et *g*. Par conséquent, le signal à 155,0 ppm, qui ne participe pas à l'échange, peut être attribué au carbonyle *c* se trouvant en position axiale par rapport à la face basale. La résonance à 164,9 ppm est maintenant attribuée au carbonyle apical *e*. Il est cependant impossible de distinguer lequel des carbonyles *g* ou *e'* se trouve en position pseudo-*trans* par rapport au rhodium.

Les résultats de la simulation des spectres que nous avons fait en utilisant les éléments matriciels suivants : (*g*, *g*) = (*e*, *e*) = (*e'*, *e'*) = $-k_1$; (*e'*, *g*) = (*g*, *e*) = (*e*, *e'*) = k_1, sont reportés dans le tableau suivant:

T [K]	k_1 *rotation des apicaux*
200	49 ± 1
210	150 ± 6
220	468 ± 31
230	1287 ± 59
240	3487 ± 126
250	5464 ± 381
260	12056 ± 854

$\Delta G^{\ddagger}$ = 42,9 ± 0.3 kJ/mol à 25 °C pour *la rotation des CO apicaux*

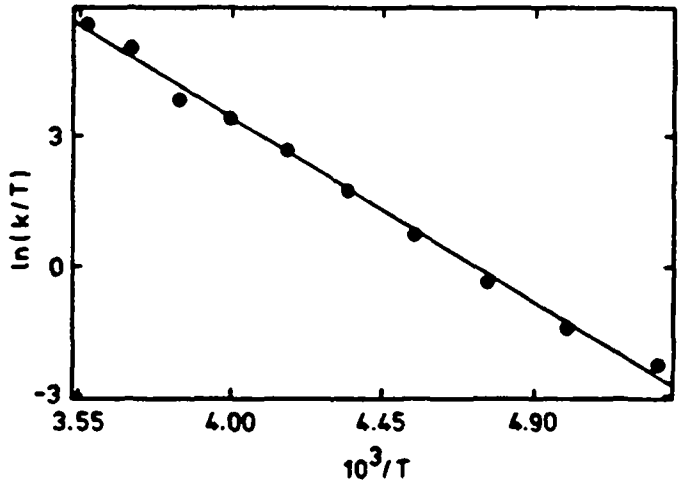


Fig. 3.41: Régression linéaire d'*Eyring* de la *rotation des CO apicaux* de **16**

$Ir_3Rh(CO)_8(COD)_2$ (17)

L'allure générale du spectre à basse température ainsi que l'attribution de ce dernier donne lieu aux mêmes ambiguïtés que nous avons rencontrées pour **16**. Avant cette étude le spectre de **17** est le suivant:

234,4 (d, J(C,Rh) = 27 Hz), *a* ou *a'*; 225,1 (d, J(C,Rh) = 27 Hz), *a* ou *a'*; 214,4 (s), *b*; 175,4 (s), *d*; 164,7 (s), *g'* ou *g*; 164,4 (s), *g* ou *g'*; 158,7(s), *e* ou *c*; 157,6 ppm (s), *c* ou *e*.

Le comportement dynamique de **17** nous paraît identique à celui de **16**, et nous avons décidé de le confirmé ceci par une expérience 2D-NMR. Le spectre 2D-NOESY (Fig. 3.42), enregistré à 280 K avec un temps de mélange de 80 ms, montre une seule connectivité due aux carbonyles apicaux *g*, *g'* ↔ *e*. Nous pouvons ainsi attribuer le signal à 157,6 ppm au carbonyle axial *c* ne participant pas à cet échange. Par conséquent, la résonance à 158,7 ppm est due au carbonyle apical e. A nouveau, nous ne pouvons pas distinguer les deux carbonyles apicaux *g* et *g'*.

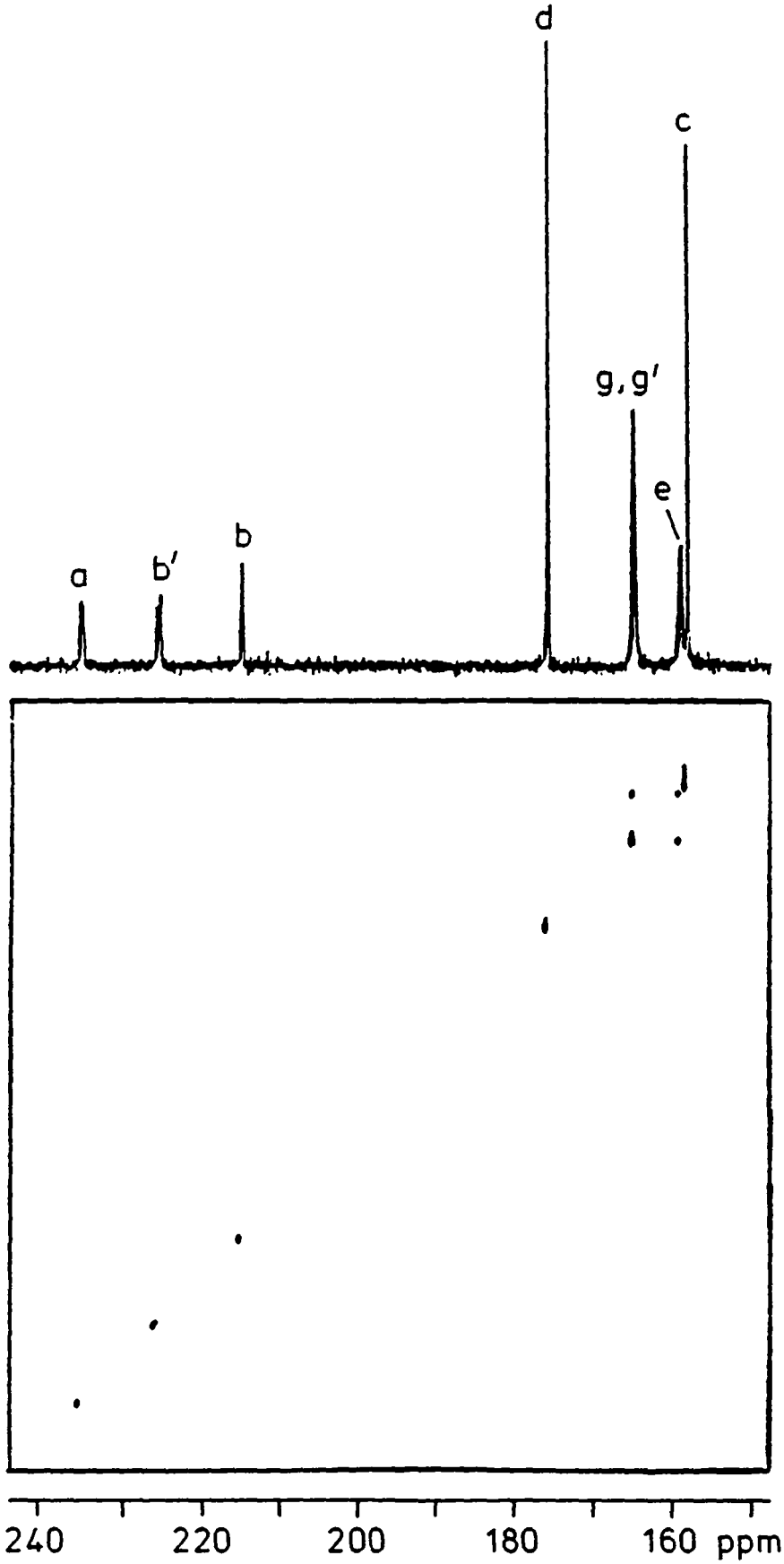


Fig. 3.42: Spectre 2D-NOESY de **17** à 280 K

L'enregistrement des spectres à température variable dans un intervalle allant de 250 à 320 K, permet de conclure que la *rotation des carbonyles apicaux* est le seul mécanisme responsable de la fluxionnalité de **17**.

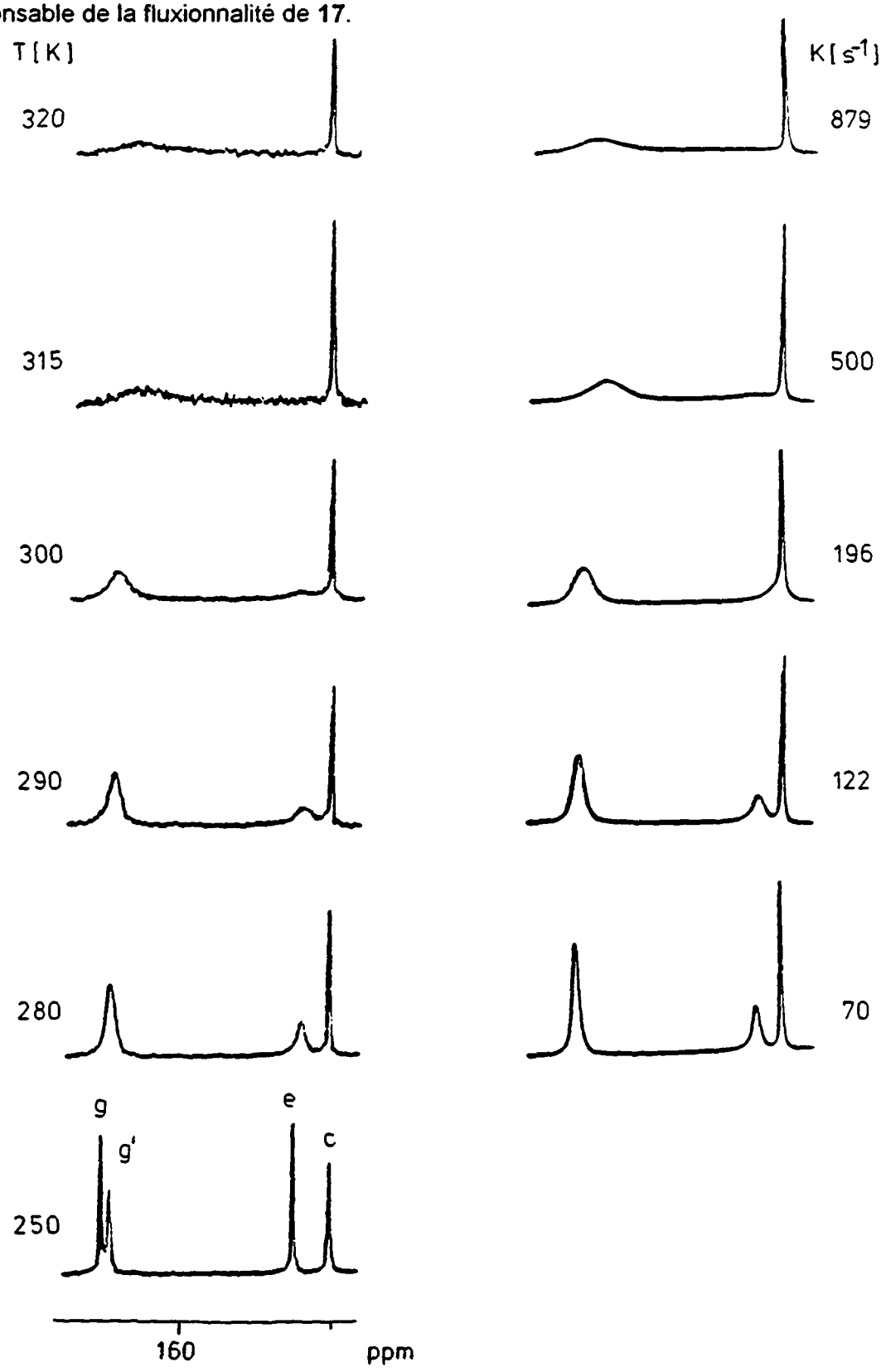


Fig. 3.43: Spectres ^{13}C-RMN (région des carbonyles terminaux) de **17** à température variable

Les résultats de la simulation des spectres que nous avons fait en utilisant les éléments matriciels suivants : (*g*, *g*) = (*e*, *e*) = (*e'*, *e'*) = $-k_1$; (*e'*, *g*) = (*g*, *e*) = (*e*, *e'*) = k_1 sont reportés dans le tableau suivant:

T [K]	k_1 *rotation des apicaux*
260	9 ± 1
280	70 ± 2
290	122 ± 3
300	196 ± 8
305	333 ± 20
315	500 ± 26
320	879 ± 52

$\Delta G^{\ddagger}$ = 59,9 ± 0.3 kJ/mol à 25 °C pour *la rotation des CO apicaux*

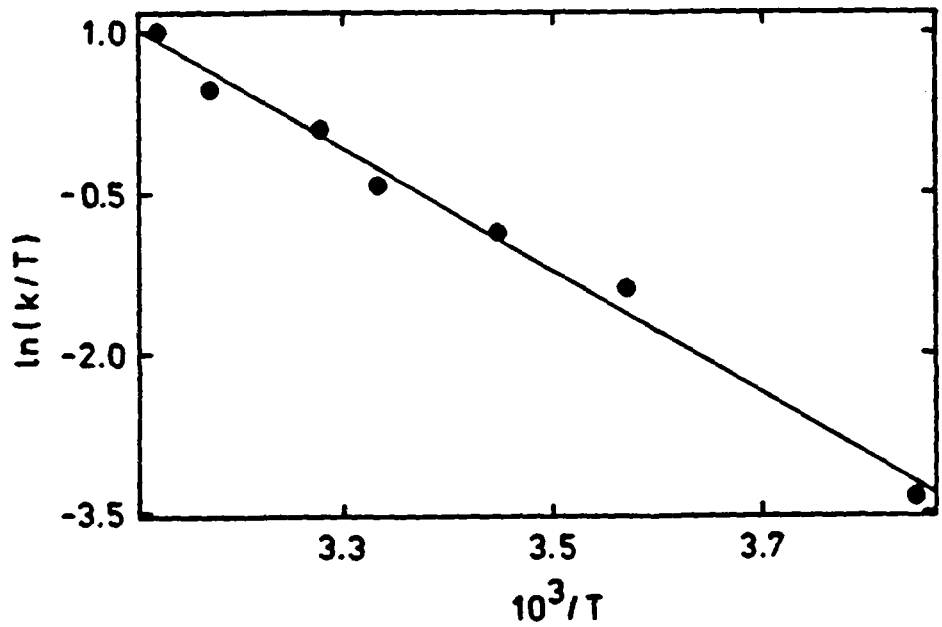


Fig. 3.44: Régression linéaire d'*Eyring* de la *rotation des CO apicaux* de **17**

$Ir_3Rh(CO)_8(COD)(NBD)$ (18).

Ce cluster présente le même comportement dynamique que **16** et **17**. Le spectre 2D-NMR (Fig. 3.45) montre à nouveau une seule connectivité. Il s'agit de la rotation des carbonyles apicaux caractérisée par l'échange *g*, *g'* ↔ *e*. (*g* étant confondu à *g'*).

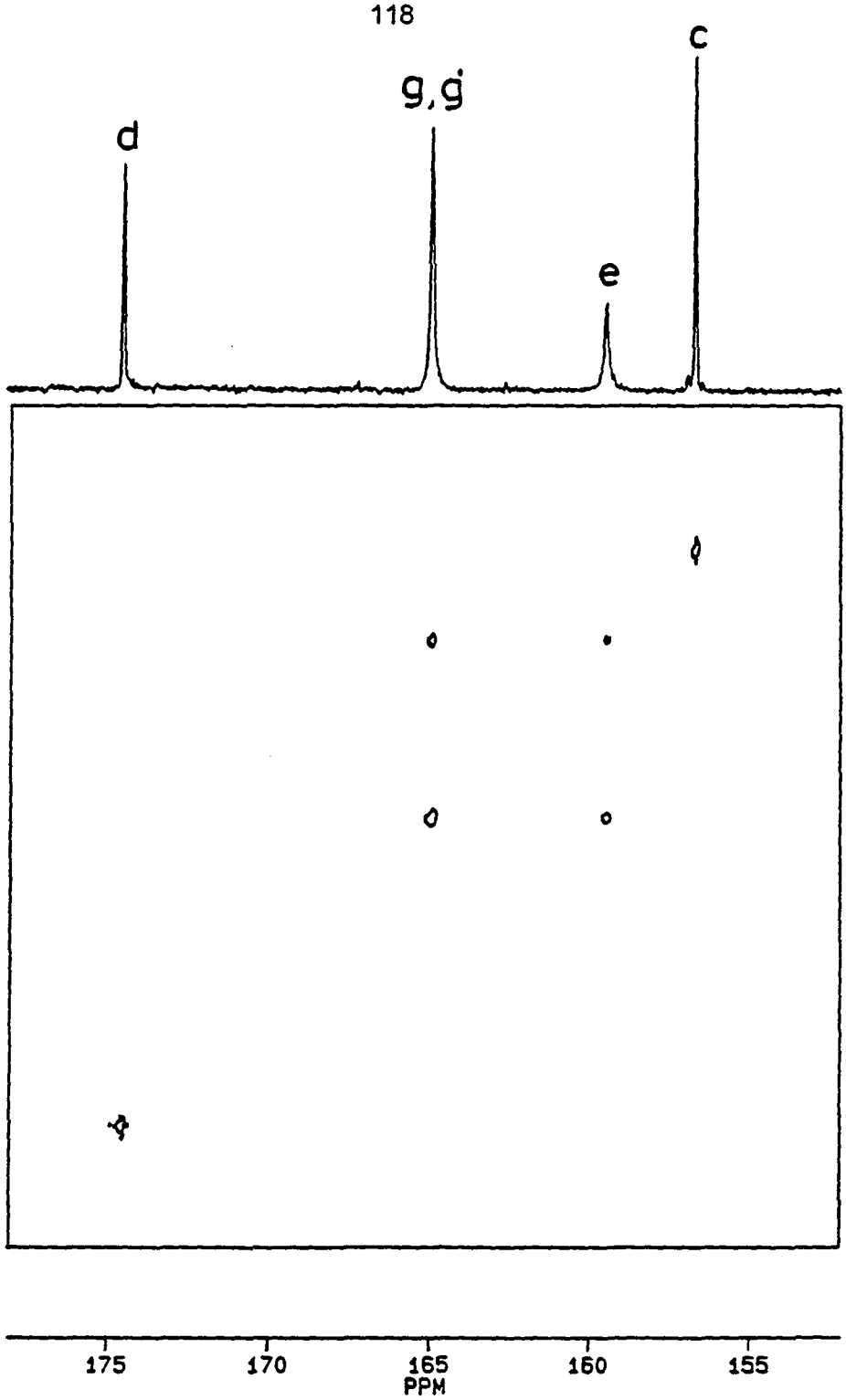


Fig. 3.45: Spectre 2D-NOESY (région des carbonyles terminaux) de **18** à 223 K

Les résultats de la simulation des spectres à température variable que nous avons fait en utilisant les éléments matriciels suivants : (*g*, *g*) = (*e*, *e*) = (*e'*, *e'*) = $-k_1$; (*e'*, *g*) = (*g*, *e*) = (*e*, *e'*) = k_1, sont reportés dans le tableau suivant:

T [K]	k_1 *rotation des apicaux*
213	12 ± 0,5
223	33 ± 1
233	82 ± 2
243	192 ± 8
253	418 ± 37
263	859± 59
273	1986 ± 89
293	6954 ± 191

$\Delta G^{\ddagger}$ = 50,5 ± 0.2 kJ/mol à 25°C pour *la rotation des CO apicaux* de **18**

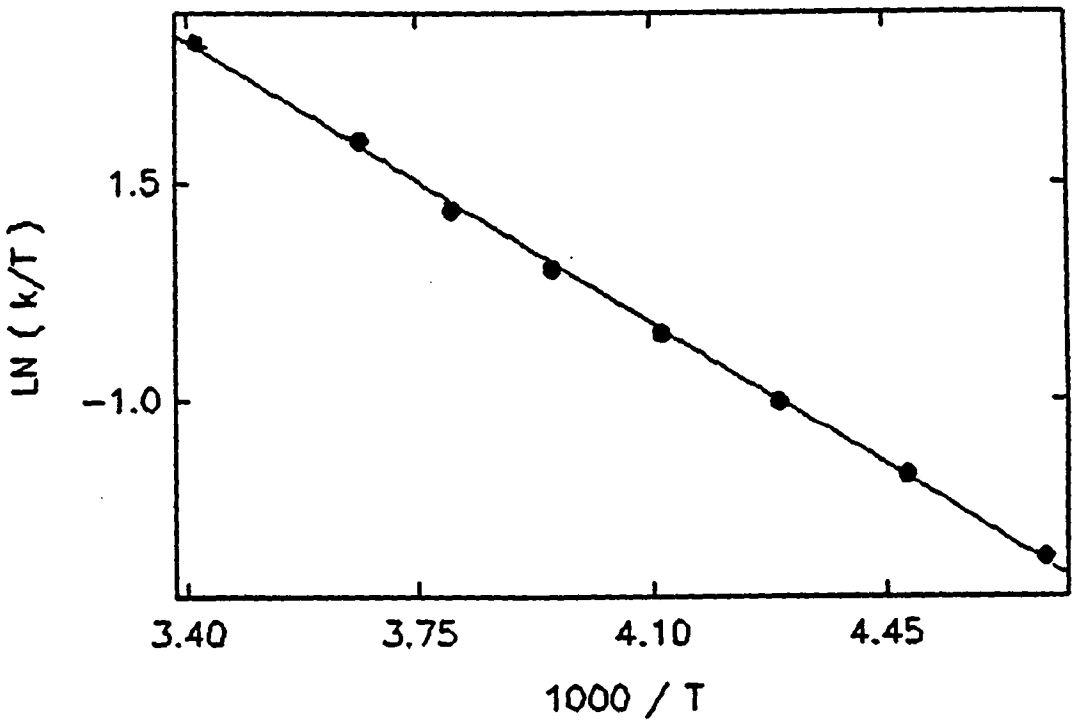


Fig. 3.46: Régression linéaire d'*Eyring* de la *rotation des CO apicaux* de **18**

Nous avons calculé les paramètres d'activation de la rotation des apicaux pour trois dérivés tétrasubstitués de **1** avec le norbornadiène et le cyclooctadiène.

Cluster	Ligands	$\Delta G^{\ddagger}$ *rotation des CO apicaux*
16	(NBD)(NBD)	42,9 ± 0,3
18	(NBD)(COD)	50,5 ± 0,2
17	(COD)(COD)	59,9 ± 0,3

Les conclusions que nous pouvons tirer de cette étude, peuvent se résumer ainsi:

La présence de deux dioléfines chélatant deux atomes métalliques de la face basale a pour conséquence d'empêcher le *merry-go-round* et le *changement de face*. Ce dernier n'est également pas envisageable, car pour s'accomplir deux situations devraient se réaliser:

a) la nouvelle face pontée contient l'iridium porteur des carbonyles radiaux (*d*) et axiaux (*c*). Le changement de face conduit à l'obtention d'un cluster portant la dioléfine en position apicale ! Ce type de géométrie n'a jamais été observé et fait partie de ce qu'on pourrait appeler une transition impossible.

b) Aucun mécanisme satisfaisant la règle des 18 électrons permet de réaliser un changement de face dont la nouvelle face basale est celle qui contient les deux ligands dioléfiniques.

On observe une augmentation d'environ 7,5 kJ/mol par remplacement d'un ligand norbornadiène par un cyclooctadiène. Cette valeur est significative, compte tenu du petit intervalle d'erreur que nous avons eu. Ce résultat sera également confirmé par ceux obtenus pour les dérivés analogues de $Ir_4(CO)_{12}$ et $Ir_2Rh_2(CO)_{12}$. Il peut s'expliquer par la différence de taille des deux ligands. En effet, le cyclooctadiène contient dans son cycle un atome de carbone en plus. Il est donc indiscutablement plus grand ce qui donne lieu à un encombrement stérique nettement plus importants que le norbornadiène. Cette différence se manifeste par une augmentation presque linéaire de l'énergie d'activation de la rotation des carbonyles apicaux. Une autre explication faisant intervenir la tension cyclique relative des deux ligands est également à prendre en considération. Elle semble aller dans le même sens. En effet, A. *Strawczynski* [88.2] avait constaté que $Ir_4(CO)_{10}$(dppm) est beaucoup plus fluxionnel que $Ir_4(CO)_{10}$(dppp), le ligand dppm ayant une tension cyclique plus importante que le dppp. Même si les deux systèmes sont sensiblement différents et donc difficilement comparables, nous constatons que **16** est plus fluxionnel que **17**. Le norbornadiène qui est une dioléfine-1,4 doit avoir une tension cyclique plus forte que le cycloocta-1,5-diène.

4. DYNAMIQUE INTRAMOLECULAIRE DES DERIVES ANALOGUES DE $Ir_4(CO)_{12}$

4.1 SYNTHESE ET CARACTERISATION

$Ir_4(CO)_{11}(\overbrace{COCH_2CH_2O}^{})$ (19b, 19u).

La synthèse directe à partir de $Ir_4(CO)_{12}$ conduit au produit disubstitué $Ir_4(CO)_{10}(\overbrace{COCH_2CH_2O}^{})_2$ (VI) de façon presque quantitative. Le cluster carbénique **19** a été synthétisé à partir du cluster (I) (Schéma 4.1); la réaction décrite est lente et remplacement quantitatif du bromure par le CO dure une nuit.

$$NEt_4[Ir_4Br(CO)_{11}] + C_2H_4O \xrightarrow{\text{cat.}} NEt_4[Ir_4(CO)_{10}Br(\overbrace{COCH_2CH_2O}^{})]$$

(I)

("in situ") $\downarrow$ + CO 1 atm

cat. = $BrCH_2CH_2OH$ + NaBr

$$Ir_4(CO)_{11}(\overbrace{COCH_2CH_2O}^{}) + [NEt_4]Br$$

(**19**) 62 %

Schéma 4.1

Tableau 4.1: Fréquences d'élongation infrarouge des carbonyles de **19**

Solvant	$\bar{\nu}$(CO)
THF	2091s, 2068sh, 2052vs, 2034vs, 2008s, 1846w, 1833w
Nujol	2092m, 2050vs, br

L'absence d'absorption dans la région des carbonyles pontés pour la dispersion dans le nujol indique que **19** a, à l'état solide, des ligands tous terminaux (**19u**). Dans THF, les faibles absorptions à 1846 et 1833 cm^{-1} indiquent la présence en solution d'un isomère minoritaire ayant des carbonyles pontés (**19b**).

Le spectre ^{1}H-RMN (CD_2Cl_2) de **19** présente un singulet à 4,75 ppm dû aux groupes méthylènes du carbène. Le même signal est observé avec une meilleure résolution à température ambiante, sans changement du déplacement chimique.

Le spectre ^{13}C-RMN de **19** enrichi en ^{13}C (environ 30 %) est bloqué à 173 K (Fig. 4.1) et confirme la présence de deux isomères. Les résonances de l'isomère comportant des carbonyles pontés **19b** d'intégrations relatives 2:1:1:1:2:2:1:2 apparaissent à 204,7 (*a*); 198,1 (*b*); 191,5 (*COO*); 174,6 (*f*); 171,0 (*d*); 158,4 (*c* ou *g*); 154,2 (*e*); 153,3 ppm (*c* ou *g*). Les 2 premiers signaux sont clairement dus à 3 CO pontés. La présence de 2 résonances dans la région des carbonyles radiaux (intégration 1:2) implique que le carbène est axial par

rapport au plan basal. L'attribution des carbonyles *g* et *c* est ambiguë puisqu'ils sont en positions pseudo-*trans* mutuelles. Les groupes méthylènes du carbène (d'abondance naturelle) apparaissent sous forme d'un triplet (J(C,H) = 162 Hz) à δ 70,5 ppm.

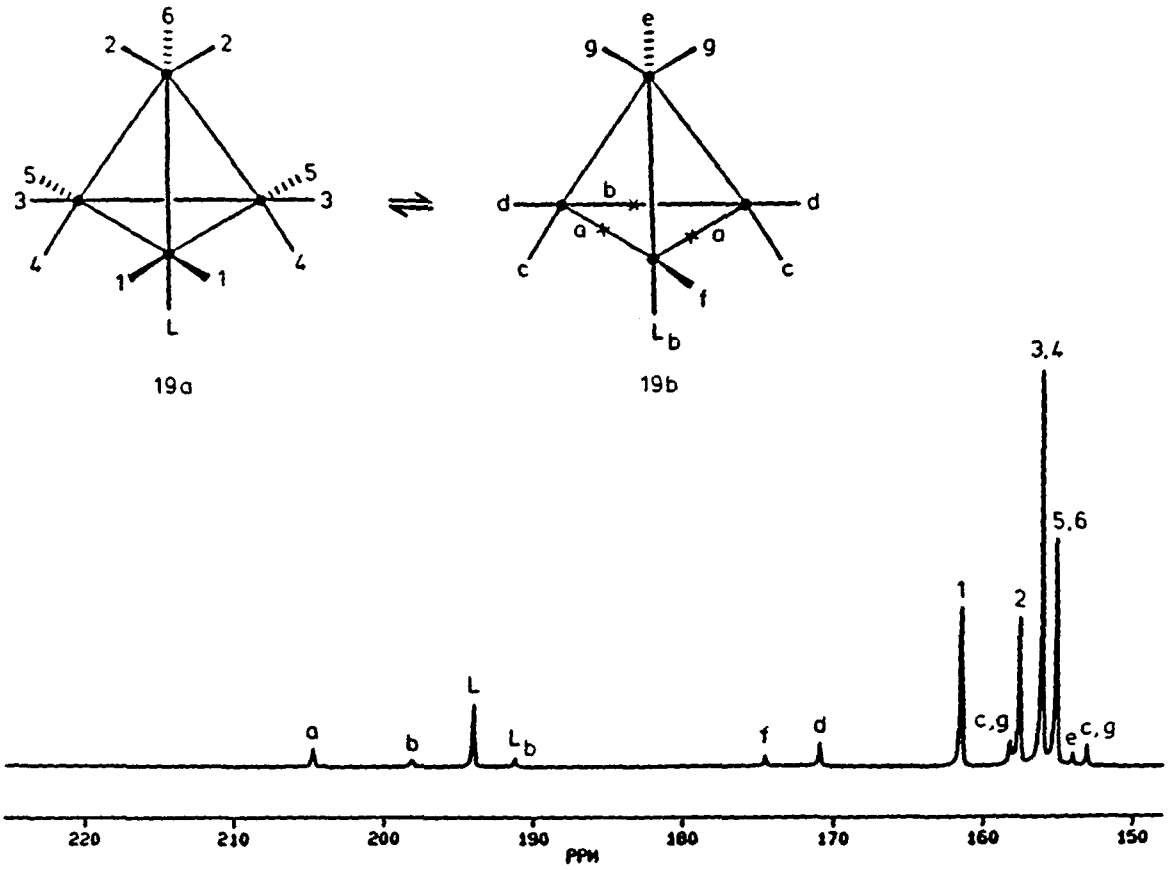


Fig. 4.1: Spectre ^{13}C-RMN de **19** dans CD_2Cl_2 à 173 K

Les résonances de l'isomère **19u** (ne comportant pas de carbonyles pontés) d'intégrations relatives 1:2:2:4:3 ont été observées à: δ 194,2 (*COO*); 161,6 (*1*); 157,8 (*2* ou *4*); 156,3 (*3, 2* ou *4*); 155,4 ppm (*5+6*). Les groupes méthylènes du carbène (d'abondance isotopique naturelle) apparaissent à δ 63,1 ppm (t, J(C,H) = 145 Hz). L 'attribution des signaux de ce dernier a été effectuée sur la base des couplages observés sur un spectre 2D-COSY (Fig. 4.2), enregistré à 173 K avec une largeur spectrale de 4504 Hz dans la dimension F1 et de 2252 Hz dans la dimension F2.

La figure 4.2 montre un couplage C,C entre les signaux à 155,4 (carbonyles *5, 6)* et 194,2 ppm d'intégrations relatives 3:1, permettant d'attribuer ce dernier à l'atome de carbone du ligand carbénique qui doit avoir un couplage pseudo-*trans* avec le carbonyle *6*. Un couplage du signal attribué à *5* (*+6*) à 155,4 ppm est observé avec le signal à 161,6 ppm qui est donc attribué aux carbonyles *1*. Le dernier couplage pseudo-*trans* observé entre les signaux à 157,8 et 156,3 ppm d'intégrations relatives de 4:2 peut être attribué aux carbonyles 2 et *4* sans pouvoir les distinguer individuellement. Les carbonyles *3* ne

couplent pas et leur signal est confondu avec celui de *4*. En solution, **19** présente donc deux isomères; **19b** a le ligand carbénique en position axiale par rapport à la face basale qui comporte elle-même trois carbonyles pontés et l'isomère **19u** constitue la forme dépontée du cluster. A basse température (166 K), les deux isomères sont en équilibre dans un rapport **19b/19u** d'environ 1 à 7. Vers 200 K, l'équilibre est déplacé presque entièrement en faveur de **19u**. La formation de **19u** est donc endothermique.

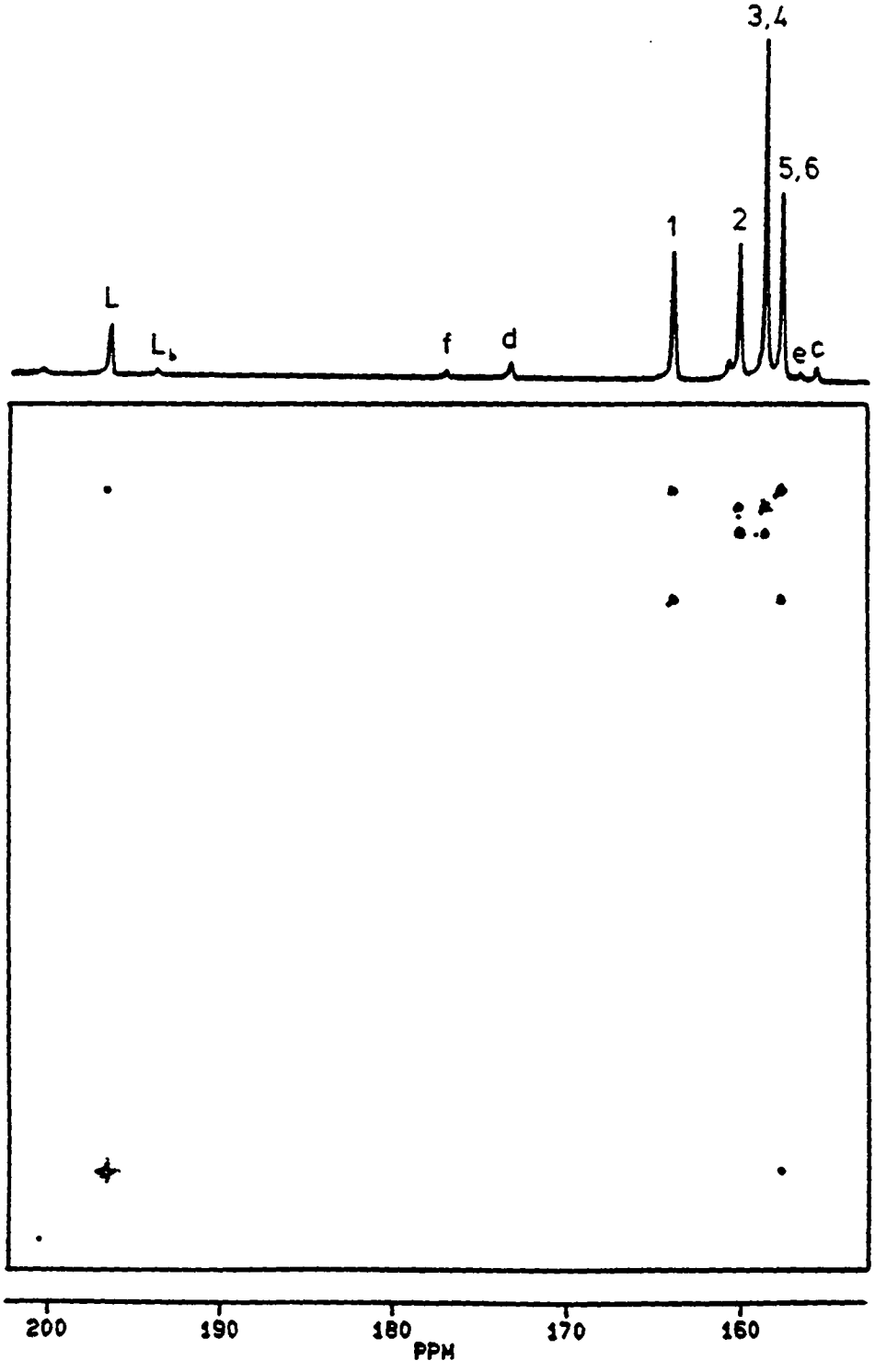


Fig. 4.2: Spectre 2D-COSY de **19** dans CD_2Cl_2 à 173 K.

$Ir_4(CO)_{10}(\overline{COCH_2CH_2O})_2$ (VI)

Ce cluster disubstitué a été synthétisé pour la première fois par le Prof. *R. Ros* et reporté par *G. Suardi* dans son travail de doctorat [91.4]. Il s'obtient de façon presque quantitative par réaction de $Ir_4(CO)_{12}$ avec l'oxiranne à pression ambiante.

Tableau 4.2: Fréquences d'élongation infrarouge des carbonyles de VI

Solvant	$\bar{\nu}$(CO)
THF	2063s, 2033vs, 2008vs, 1970sh, 1875vw, 1831s, 1815s
Nujol	2068m, 2042s, 2022s, 1993sh, 1970sh, 1860w, 1820m, 1792s

Les fortes absorptions dans la région des carbonyles pontés pour la solution de THF et pour la dispersion dans le nujol indique que VI a des CO pontés en solution et à l'état solide.

Le spectre ^{1}H-RMN à 200 K (CD_2Cl_2) présente un singulet à δ 4,60 ppm dû aux groupes méthylènes. A 300 K ((D8)THF), on observe également un seul singulet à δ 4,76 ppm. La présence d'une seule résonance dans cet intervalle de température indique que les deux carbènes occupent des positions équivalentes sur deux atomes d'iridium différents de la face basale. VI n'a pas d'autres isomères structuraux en quantité décelable.

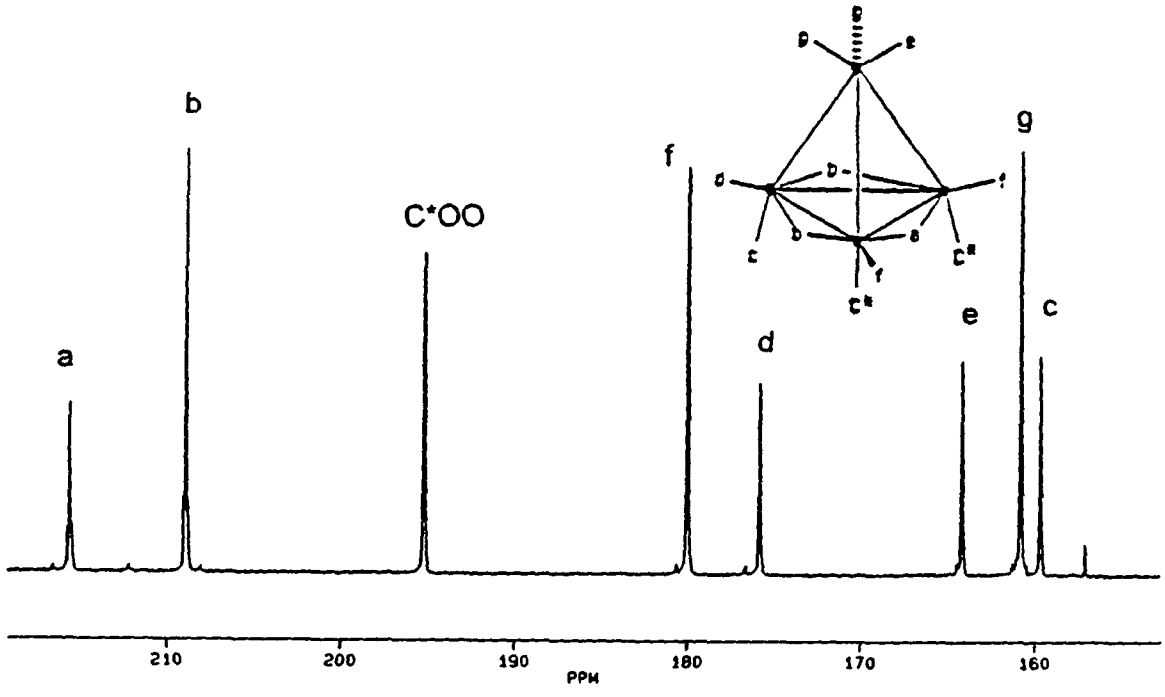


Fig. 4.3: Spectre ^{13}C-RMN de VI à 193 K dans le (D8)THF

Le spectre ^{13}C-RMN de VI enrichi en ^{13}C (environ 30 %) est bloqué à 193 K (Fig. 4.3) et comporte 8 résonances d'intégrations relatives 1:2:2:2:1:1:2:1. Les δ des signaux sont les suivants: 215,6 (t, J (C,C) = 11,2 Hz), *a*; 208,9 (t, J (C,C) = 11,2 Hz), *b*; 195,2 (s), *C*OO*; 180,0 (s), *f*, 174,4 (s), *d*; 164,2 (s), *e*; 160,5 (s), *g*; 156,9 (s), *c*. Les deux résonances à 215,6 et 208,9 ppm, qui sont dans la région des carbonyles pontés, sont clairement attribuées respectivement aux carbonyles *a* et *b*. Dans la région des carbonyles radiaux, on trouve deux signaux à 180,0 et 174,4 ppm, attribués à *f* et *d* respectivement. La somme de leurs intégrations relatives équivalant à 3 CO, les deux carbènes occupent par conséquent chacun une position axiale sur deux atomes d'iridium de la face basale. Les résonances à 164,2 et 160,5 ppm correspondant aux carbonyles apicaux *e* et *g*. Le dernier signal à 156,9 ppm est attribué au carbonyle axial en position pseudo-*trans* avec *e*. Les résonances du ligand carbénique sont à δ 195,2 (**COO*) et à 160,6 ppm (t, J(C,H) = 160,6 Hz, CH_2CH_2). L'attribution des signaux de *e* et *c* est différente de celle de *G. Suardi* et sera justifiée au § 4.3.

$Ir_4(CO)_9(\overline{COCH_2CH_2O})_3$ (20)

Ce cluster trisubstitué a été synthétisé par réaction hétérogène de l'oxiranne sur le cluster $Ir_4(CO)_{12}$. La réaction dure plusieurs jours à 40°C. Contrairement à la plupart des dérivés de Ir_4, ce cluster est très peu soluble dans les solvants organochlorés; nous n'avons pu l'étudier que dans le TMPA, le DMSO et l'acétonitrile.

Tableau 4.3: Fréquences d'élongation infrarouge des carbonyles de **20**

Solvant	$\bar{\nu}$(CO)
acétonitrile	2036s, 2014sh, 1992vs, 1970sh, 1867vw, 1807s
Nujol	2038sh, 2028s, 1990vs, 1969vs, 1945sh, 1845m, 1809s

La forte absorption vers 1800 cm^{-1} indique que **20** a des carbonyles pontés.

Le spectre ^1H-RMN (CD_3CN; 298K) de **20** présente un singulet principal à 4,40 et deux signaux à 4,48 et 4,17 ppm d'intégrations relatives 1:1. Ces derniers ont une intégration par rapport au signal principal d'environ 5%. Le singulet à 4,40 ppm correspond aux trois ligands carbéniques magnétiquement équivalents. Les autres sont probablement dus à des isomères structuraux.

Le spectre ^{13}C-RMN de **20** (Fig. 4.4) dans le TMPA est bloqué à 233 K ((D8)toluène comme standard interne) et présente 4 singulets principaux d'intégrations égales à δ 219,2 (*a*); 196,8 (*COO*); 180,7 (*d*); 163,1 ppm (*g*). Les groupes méthylènes du carbène (d'abondance isotopique naturelle) apparaissent à δ 68,8 ppm (t, J (C,H) = 144,5 Hz). Le carbène est donc en rotation libre autour de l'axe Ir-C à 233 K . Le signal à 219,2 ppm est

clairement dû aux carbonyles pontés *a*. La résonance à 196,8 ppm est attribuée aux ligands carbéniques, car elle est invariable en fonction de la température. Celle à 180,7 ppm est caractéristique de carbonyles radiaux (*d*). Le dernier signal à 163,1 ppm se trouve dans la régions des carbonyles apicaux (*g*). L'isomère majoritaire **20** possède donc une géométrie C_{3v} avec un axe d'ordre trois passant par le sommet du tétraèdre et le centre de la face basale. Les ligands carbéniques sont les trois en positions axiales par rapport à la face basale puisqu'un seul signal est observé dans la régions des carbonyles radiaux. D'autres isomères sont responsables des résonances suivantes: δ 220,5 (2); 219,1; 214,6; 214,5 (1) ; 196,4; 195,4 (1); 194,6 (2); 182,4; 181,4 (2); 177,7; 162,0 (1); 161,0 (1); 160,3 (2) ppm. D'après les intégrations relatives indiquées entre parenthèses, les 8 résonances correspondantes peuvent être attribuées à l'isomère ayant trois CO pontés, deux carbènes axiaux et un carbène radial. Cette géométrie a été observée dans le cas de $Ir_4(CO)_9(PMe_2Ph)(NBD)$ [87.1]. Les autres résonances ne peuvent pas être élucidées, vu la possibilité d'avoir des isomères dépontés.

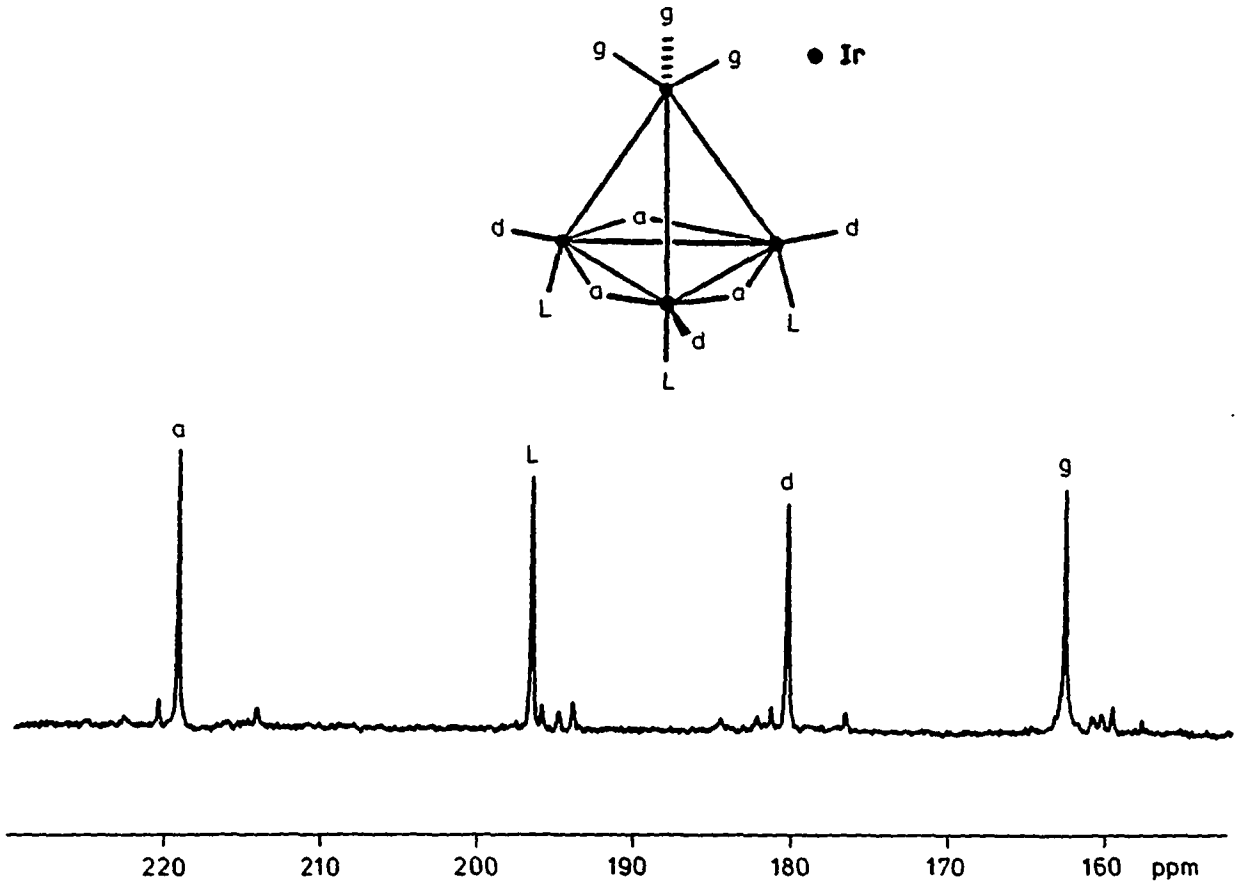


Fig. 4.4: Spectre ^{13}C-RMN de **20** dans le TMPA à 233 K.

$Ir_4(CO)_9(COD)(\overbrace{COCH_2CH_2O})$ (21a, 21r).

Ce cluster a été synthétisé à partir du cluster (IX) dans le but d'obtenir quantitativement le dérivé monosubstitué **19**. En effet, suite à la présence de la dioléfine coordinée, le cluster disubstitué (VI) n'est pas observé, contrairement à ce que l'on obtient par réaction directe de l'oxiranne sur $Ir_4CO)_{12}$. Cependant, dans des conditions de travail douces, le déplacement du cyclooctadiène par le monoxyde de carbone ne se fait pas d'une façon quantitative. C'est pour cela, qu'il a été plus facile de synthétiser **19** à partir des dérivés halogénurés (cf. Schéma 4.1). Le schéma suivant illustre les chemins réactionnels que nous avons étudiés.

$$Ir_4(CO)_{10}(COD) + C_2H_4O \xrightarrow{cat.} Ir_4(CO)_9(COD)(\overbrace{COCH_2CH_2O})$$

(IX) — **21** (62 %)

$$\rightleftharpoons \text{ CO1atm.}$$

$$Ir_4(CO)_{11}(\overbrace{COCH_2CH_2O})$$

(19)

$$Ir_4(CO)_{12} + 2\ C_2H_4O \xrightarrow{cat.} Ir_4(CO)_{10}(\overbrace{COCH_2CH_2O})_2 + Ir_4(CO)_{11}(\overbrace{COCH_2CH_2O})$$

VI (80 %) — **19** (7 %)

Schéma 4.2 (cat. = $BrCH_2CH_2OH$ + NaBr)

Le spectre ^{1}H-RMN (CD_2Cl_2; 203 K) de **21** présente 12 multiplets caractéristiques des cyclooctadiènes (COD) chélatant le cluster, ainsi que les signaux des méthylènes carbéniques. L'assignement complet est rendu impossible par la présence de deux isomères ainsi que par le chevauchement des résonances. Néanmoins, entre 4 et 5 ppm, nous observons 4 multiplets à : δ 4,90, 4,49 (CH_2); 4,49, et 4,29 (CH?, COD), ces deux derniers étant assignés par comparaison avec **IX**. Les autres multiplets ont les déplacements chimiques suivants: 3,11; 2,81; 2,42; 2,22; 1,94; 1,85; 1,79; 1,64 ppm. Le spectre ^{1}H-RMN (CD_2Cl_2; 303 K) est le suivant: δ 4,60 (m); 4,52 (m); 3,26 (m); 2,98 (m); 2,54 (m); 2,42 (m); 2,04 (m); 1,90 (m); 1,62 (m) ppm. Ce spectre est sensiblement différent puisque nous n'observons plus que 8 multiplets suite à la coalescence de quatre d'entre eux. Entre 4 et 5 ppm, nous ne retrouvons en effet plus que deux signaux suite à la coalescence des CH_2 carbèniques et à celle des CH dioléfiniques. Cette coalescence n'est pas due à une modification du déplacement chimique par modification du champ magnétique avec la température, mais certainement à la fluxionnalité des carbonyles.

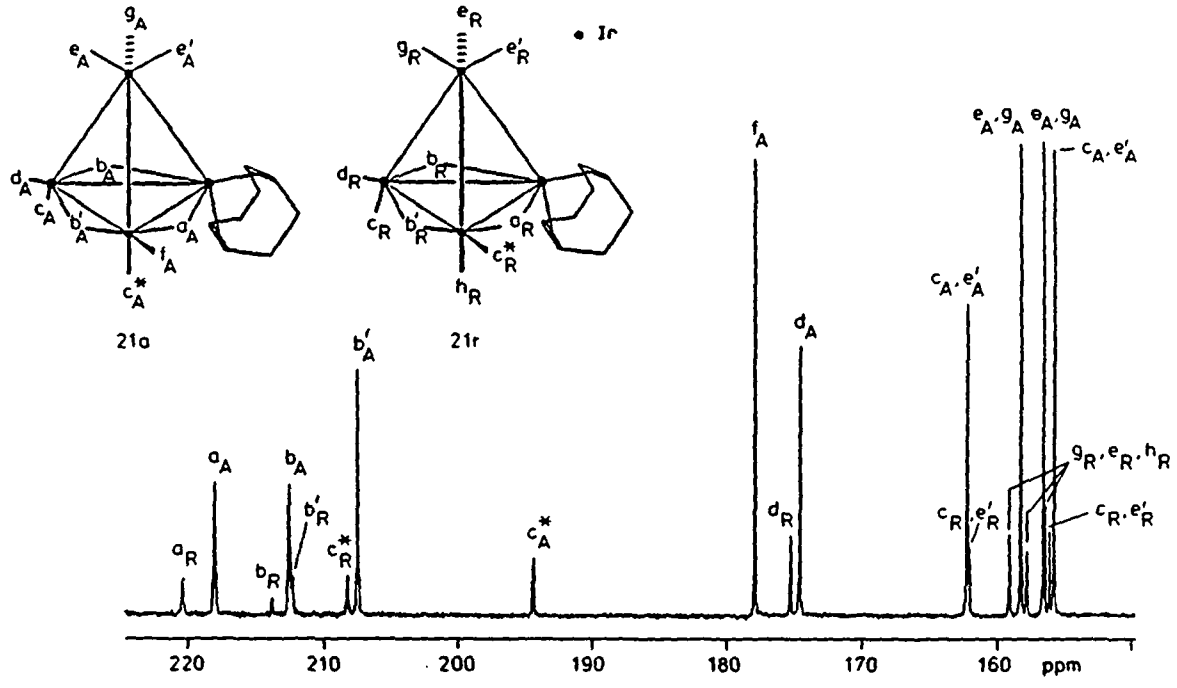


Fig. 4.5: Spectre ^{13}C-RMN de **21** dans CD_2Cl_2 à 200 K

Le spectre ^{13}C-RMN (CD_2Cl_2; 200 K; Fig. 4.5) est difficile à assigner du fait de ce mélange d'isomères. Néanmoins, nous avons pu déterminer la constante d'équilibre entre les deux isomères (K = **[21a]/[21r]** = 4,5) à cette température (voir § 4.3). Les signaux groupés par isomère sont les suivants (indice A et R = isomère axial et radial, respectivement).

217,6 (s), 212,1 (s), 207,0 (s), a_A, b_A, b'_A; 194,0 (s), $^*COO_A$; 177,7 (s), 174,4 (s), f_A et d_A; 162,1 (s), e'_A ou c_A; 158,2 (s), g_A ou e_A; 156,5 (s), e_A ou g_A; 155,7 (s), c_A ou e'_A.

220,1 (s), 213,4 (s), 207,8 (s), a_R, b_R, b'_R; 211,9 (s), $^*COO_R$; 175,1 (s), d_R; 161,9 (s), c_R ou e'_R; 159,0 (s); 157,8 (s); 156,4 (s), g_R, e_R, h_R; 156,0 (s), c_R ou e'_R.

L'attribution de quelques signaux a été effectuée sur la base des couplages observés sur un spectre 2D-COSY, enregistré à l'aide du programme COSYPHDQ à 203 K avec une largeur spectrale de F_2 = 7042 Hz et F_1 = 3521 Hz. Le spectre obtenu (Fig. 4.6) montre les couplages C,C entre les signaux à 217,6, 212,1 et 207,1 ppm, attribués aux carbonyles pontés a_A, b_A et b'_A (les signaux à 194,0 et 158,2 ppm, sont attribués au carbène c_A^* et à g_A en position pseudo-*trans* au carbène), ainsi qu'entre les signaux à 162,1 et 155,7 ppm, attribués à e'_A et c_A en position pseudo-*trans* mutuelles. Un couplage est également observé entre les signaux à 177,7 et 174,4 ppm, attribués aux carbonyles radiaux f_A et d_A

en position-*cis* mutuelles (le couplage observé est effectivement plus faible que les couplages pseudo-*trans*). La présence de 2 signaux dans la région des carbonyles radiaux implique que le carbène est en position axiale dans cet isomère (**21a**).

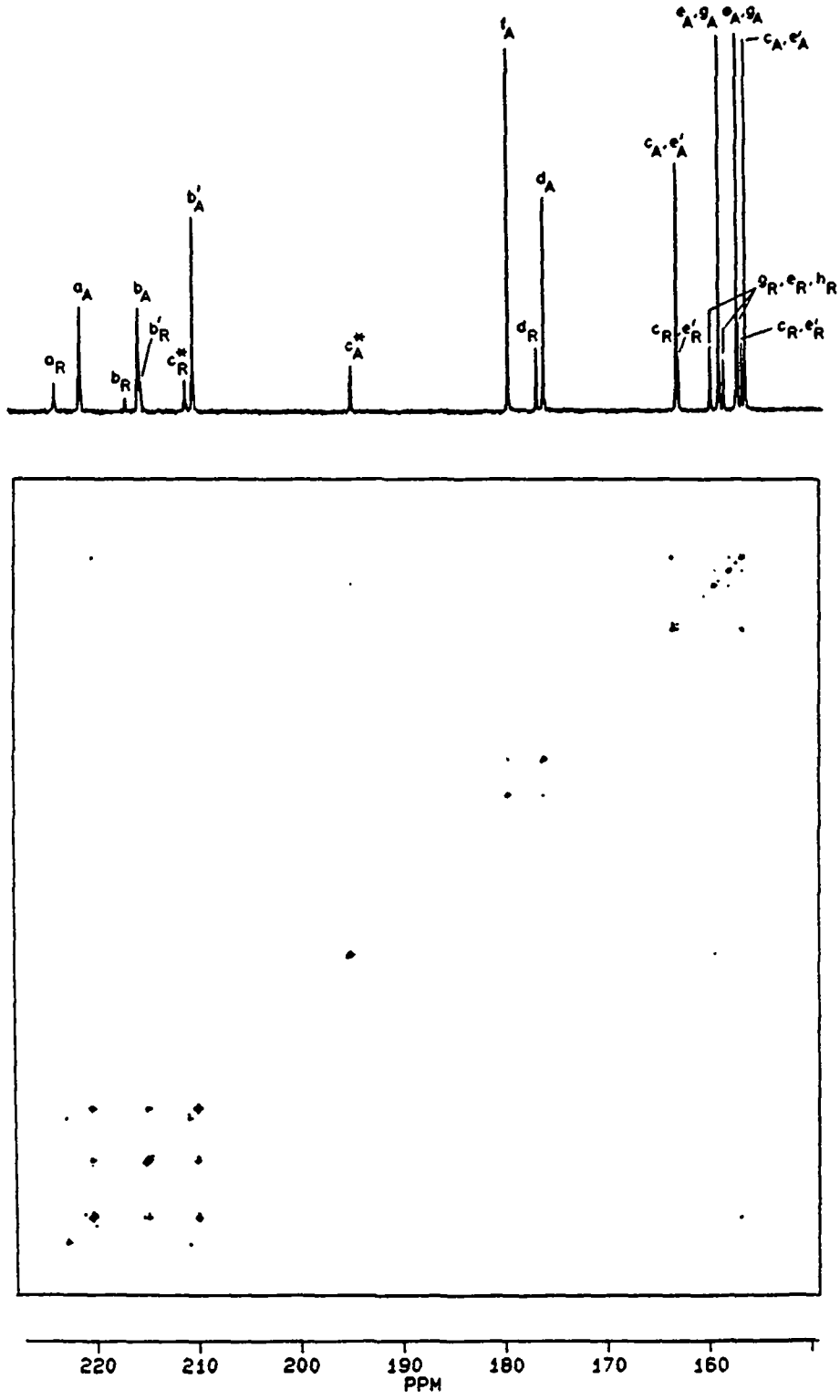


Fig. 4.6: Spectre 2D-COSY de **21** dans CD_2Cl_2 à 193 K

La faible concentration à cette température de l'isomère **21r** a rendu l'attribution des signaux de celui-ci relativement difficile. On observe néanmoins deux couplages C,C entre les signaux à 220,1 et 207,8 ppm, attribués à deux CO pontés (Fig 4.7 a) et entre les signaux à 161,9 et 156,0 ppm (Fig. 4.7 b), attribués à e'_R et c_R. La présence d'un seul signal dans la région des carbonyles radiaux (d_r) implique que le carbène est ici en position radiale par rapport au plan basal.

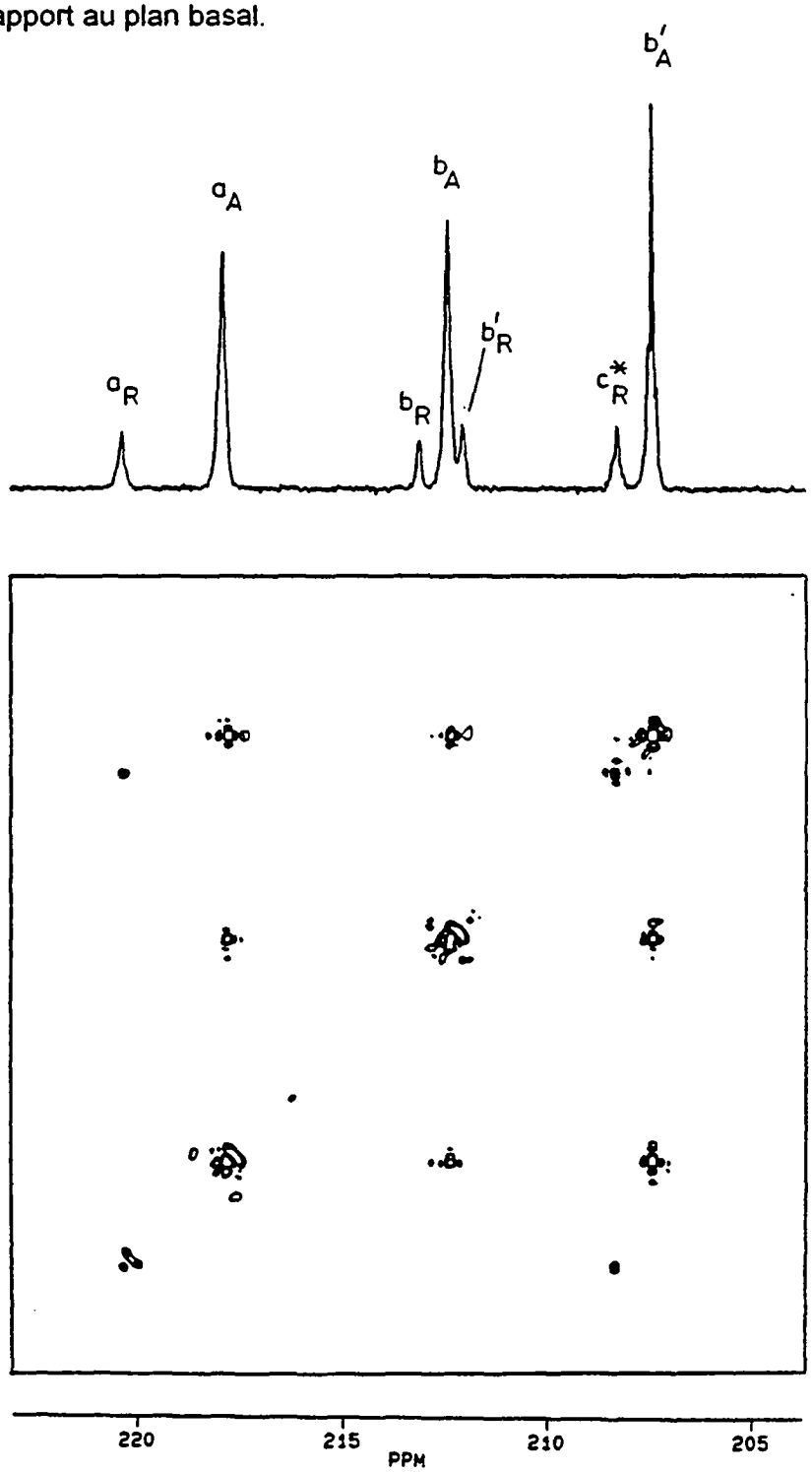


Fig. 4.7 a: Détails du spectre 2D-COSY de **21** dans CD_2Cl_2 à 193 K

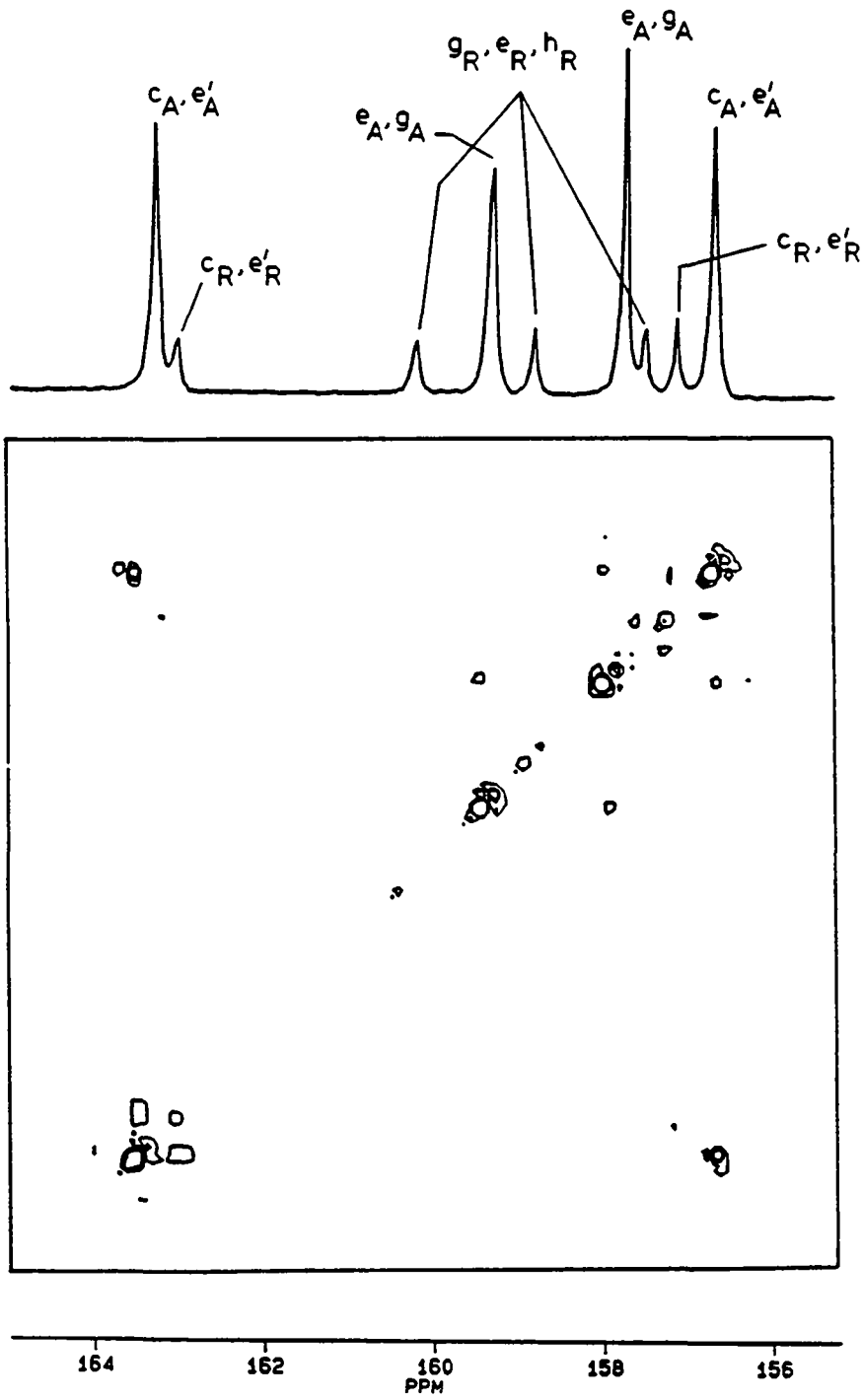


Fig. 4.7 b: Détails du spectre 2D-COSY de **21** dans CD_2Cl_2 à 193 K

$Ir_4(CO)_9(NBD)(PMePh_2)$ (XV)

Ce cluster orange est mentionné dans la littérature [87.1], cependant la dynamique intramoléculaire des carbonyles n'a pas encore été étudiée. Ce produit est synthétisé à partir de $Ir_4(CO)_{11}(PMePh_2)$ (V). La dioléfine est introduite par oxydation sélective de deux carbonyles par le triméthylméthylamine-oxyde. La réaction donne des rendements satisfaisants (environ 60 %) en produit trisubstitué (XV) et environ 10 % de produit

secondaire pentasubstitué $Ir_4(CO)_7(NBD)_2(PMePh_2)$ (XVI). L'addition directe de la phosphine sur $Ir_4(CO)_{10}(NBD)$ (XI) donne des rendement nettement inférieurs.

Tableau 4.4: Fréquences d'élongation infrarouge des carbonyles de **XV.**

Solvant	$\overline{\nu}$(CO)
cyclohexane	2064vs, 2039vs, 2011s, 1999m, 1992m, 1984w, 1870w, 1824s, 1798m

Les absorptions à $\overline{\nu}$ < 1900 cm^{-1} indiquent la présence d'un cluster ayant des CO pontés.

Le spectre ^{31}P-RMN dans CD_2Cl_2 à 193 K présente deux signaux à δ - 37,0 et - 8,3 ppm. La phosphine libre étant à - 28,3 ppm, les déplacements chimiques de coordination Δδ valent respectivement - 8,7 et + 20 ppm. La phosphine occupe donc respectivement une position axiale et une position radiale dans deux isomères différents. Dans l'isomère majoritaire, elle est en position radiale et dans l'isomère minoritaire en position axiale. La constante d'équilibre K = [XVa]/[XVr] vaut environ 1,8 ± 0,1 à 193 K.

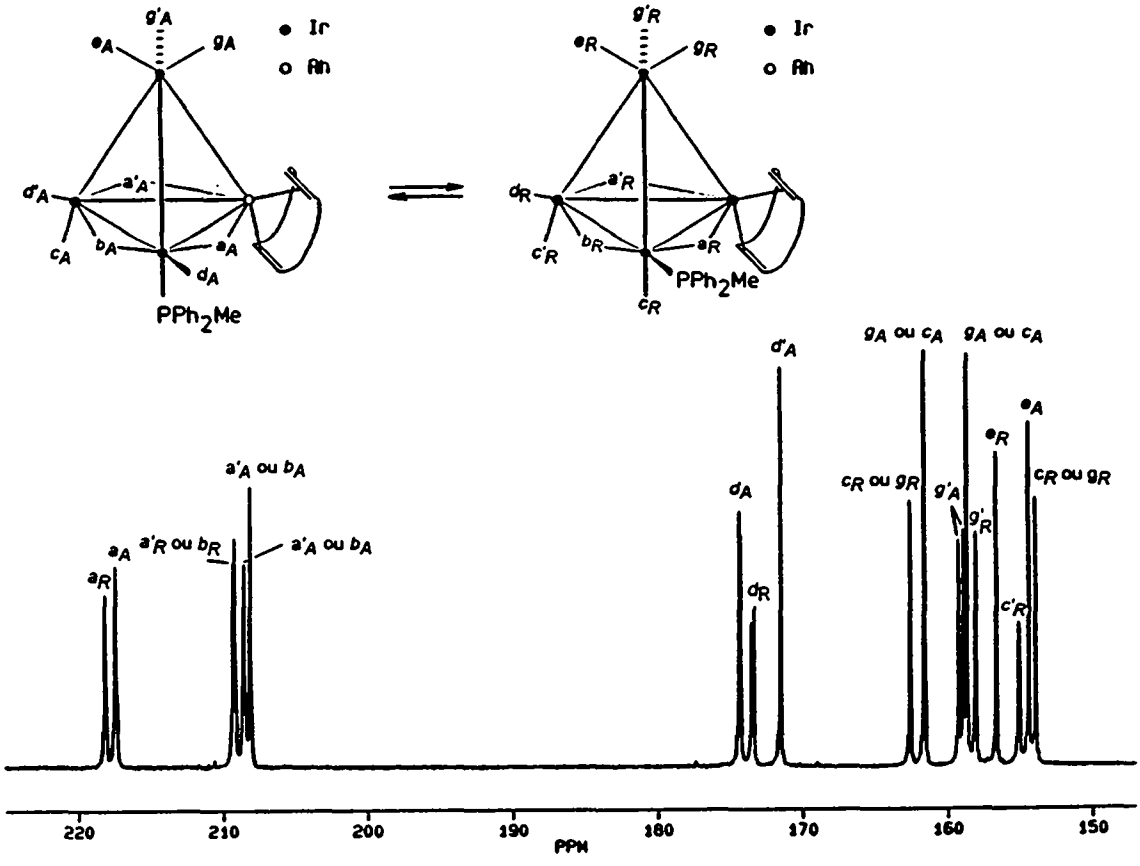


Fig. 4.8: Spectre ^{13}C-RMN de XV dans CD_2Cl_2 à 193 K

Le spectre ^{1}H-RMN dans CD_2Cl_2 à 193 K présente trois types de multiplets dus aux ligands coordinés: entre 7,5 et 6,9 ppm, six multiplets des hydrogènes aromatiques, entre 4,5 et 3,0 ppm, six multiplets des hydrogènes oléfiniques et des têtes de pont, à 2,60 et 2,30 ppm, ceux des hydrogènes en C(7) du NBD.

Le spectre ^{13}C-RMN dans CD_2Cl_2 à 193 K (Fig. 4.8) est difficile à assigner du fait de la présence de deux isomères. Néanmoins, nous connaissons les populations respectives et nous savons qu'à cette température l'isomère majoritaire est celui avec la phosphine en position axiale. Les signaux groupés par isomère, sont les suivants:

217,3 (s), a_A; 208,4 (s), a'_A ou b_A; 207,9 (s), a'_A ou b_A; 174,2 (d, J(C,P) = 6Hz), d_A; 171,4 (s), d'_A; 161,5 (s), g_A ou c_A; 159,1 (d, J(C,P) = 28 Hz), g'_A; 158,6 (s), g_A ou c_A; 154,2 ppm (s), e_A.

218,1 (s), a_R; 209,1 (s), a'_R ou b_R; 209,0 (s), a'_R ou b_R; 173,3 (d, J(C,P) = 16Hz), d_R; 162,5 (s), c_R ou g_R; 157,2 (s), g'_R; 156,6 (s), e_R; 155,0 (d, J(C,P) < 4Hz), c'_R; 153,9 ppm (s), c_R ou g_R.

Un spectre 2D-COSY à 193 K avec une largeur spectrale de 7042 Hz dans la dimension F1 et de 3521 Hz dans F2 (Fig. 4.9) nous a permis d'observer tous les couplages C,C attendus de l'isomère majoritaire entre les signaux à 217,3, 208,4 et 207,9 ppm des carbonyles pontés (a_A, a'_A et b_A) sans pouvoir les différencier; entre les signaux à 161,5 et 158,6 ppm des carbonyles pseudo-*trans* g_A et c_A et entre les signaux à 174,2 et 171,4 ppm des deux carbonyles radiaux d_A et d'_A (le couplage pseudo-*cis* est effectivement plus faible que le couplage pseudo-*trans* précédent). Le signal à 154,2 ppm ne couple pas, nous pouvons donc sans ambiguïté l'assigner au carbonyle e_A. Le carbonyle g'_A est identifié par son couplage important (J = 28 Hz) avec le phosphore. La présence de deux signaux dans la région des carbonyles radiaux implique que le phosphore est en position axiale par rapport au plan basal. Le carbonyle d_A est distingué de d'_A par son couplage géminal avec le phosphore (qui est effectivement plus petit que le couplage pseudo-*trans* de g'_A).

Les couplages C,C de l'isomère minoritaire sont par contre plus difficiles à voir. On en observe cependant trois: entre les signaux à 162,5 et 153,9 ppm des carbonyles en positions pseudo-*trans* mutuelles c_R et g_R et entre les signaux à 157,2 et 155,0 ppm des deux autres carbonyles en position pseudo-*trans* g'_R et c'_R. Le carbonyle c'_R se distingue de c_R par son faible couplage géminal avec le phosphore. Les signaux à 173,3 et à 156,6 ppm ne donnent pas de couplage, nous pouvons sans ambiguïté les assigner respectivement au carbonyle d_R (qui couple avec le phosphore) et e_R. La présence d'un seul signal dans la région des carbonyles radiaux (d_R) implique que la phosphine est en position radiale dans l'isomère minoritaire.

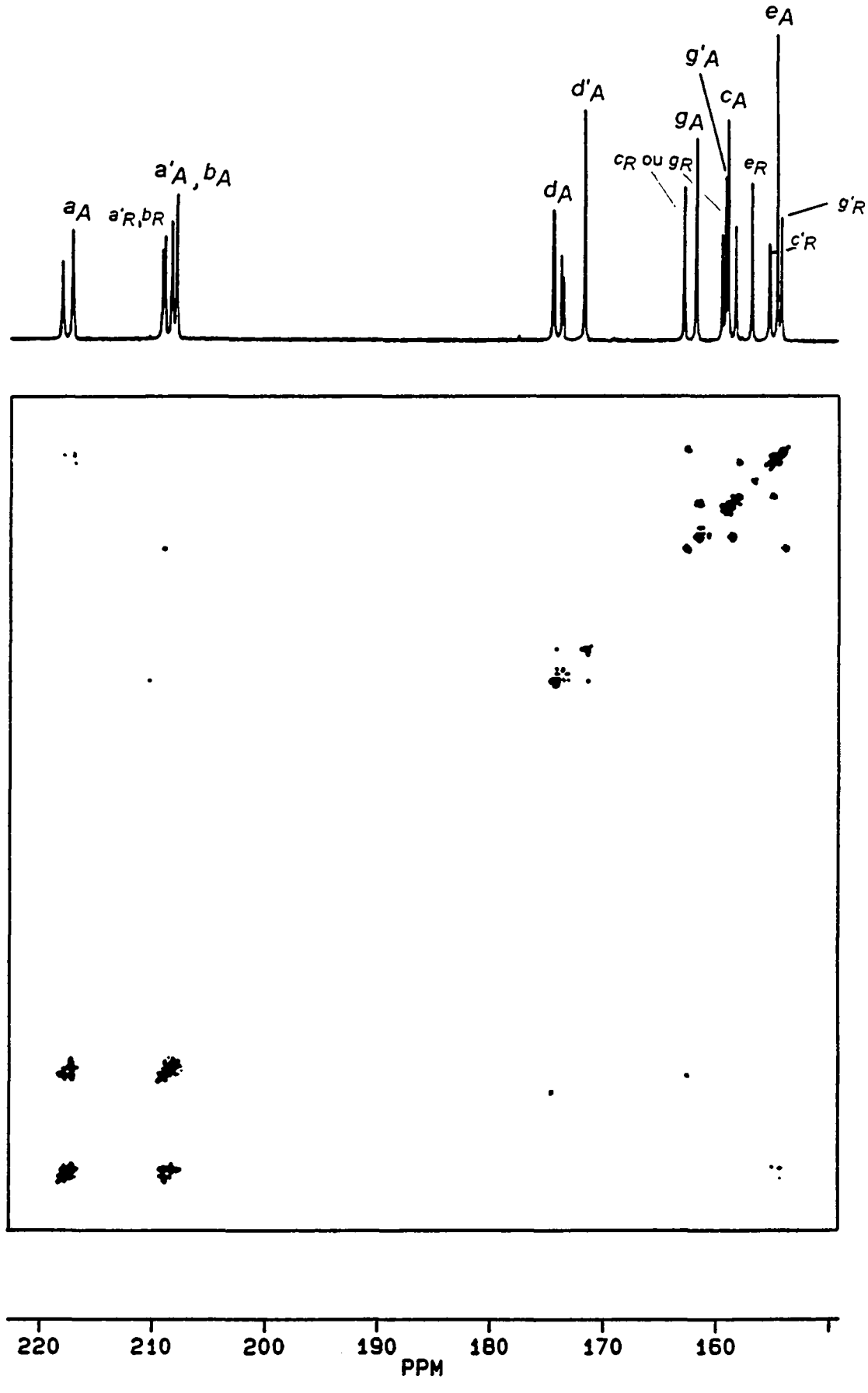


Fig. 4.9: Spectre 2D-COSY de **XV** dans CD_2Cl_2 à 193 K

$Ir_4(CO)_7(NBD)_2(PMePh_2)$ (XVI)

Ce cluster pentasubstitué est un produit secondaire de la réaction de synthèse décrite auparavant pour **XV**; il est aussi reporté dans la littérature [87.1].

Tableau 4.5: Fréquences d'élongation infraouge des carbonyles de **XVI**

Solvant	$\overline{\nu}$(CO)
cyclohexane	2036s, 1998m, 1989w, 1976s, 1835vw, 1793sh, 1785s

Les fortes absorptions à 1835, 1793 et 1785 cm^{-1} indiquent que **XVI** a des CO pontés en solution.

Le spectre ^{31}P-RMN à 183 K dans CD_2Cl_2 présente deux résonances à - 41,5 et - 9,8 ppm. Les déplacement chimiques de coordination $\Delta\delta$ valent respectivement - 13,2 et + 18,5 ppm. Nous attribuons donc les deux signaux à une phosphine occupant respectivement une position axiale et une position radiale par rapport au plan basal dans deux isomères.

Le spectre ^{13}C-RMN dans CD_2Cl_2 est bloqué à 183 K (Fig. 4.10) et présente deux groupes de signaux dont les intégrations relatives ont permis de déterminer la constante d'équilibre à cette température K = **[XVIa]/[XVIr]** = 2,5. Les déplacements chimiques goupés par isomère sont les suivants:

XVIa: δ 222,2 (s, 5), a_A; 220,1 (s, 5,0), b_A; 176,3 (s, 2,5), d_A; 163,5 (d; J(C,P) = 29 Hz; 2,5), e_A; 159,3 ppm (s, 5,0), g_A. La présence d'une résonance dans la région des carbonyles radiaux (d_A) indique que la phosphine occupe une position axiale dans cet isomère. Ceci est en accord avec le grand couplage (J = 29 Hz) du carbonyle e_A avec le phosphore qui doit être en position pseudo-*trans* par rapport à ce dernier.

XVIr: δ 220,5 (s, 1), a_R; 220,1 (s, 2), b_R; 162,5 (s, 1), c_R ou e_R; 161,5 (s, 2), g_R; 157,2 ppm (s, 1), c_R ou e_R. L'absence de résonance dans la région des carbonyles radiaux indique que la phosphine occupe une position radiale dans cet isomère.

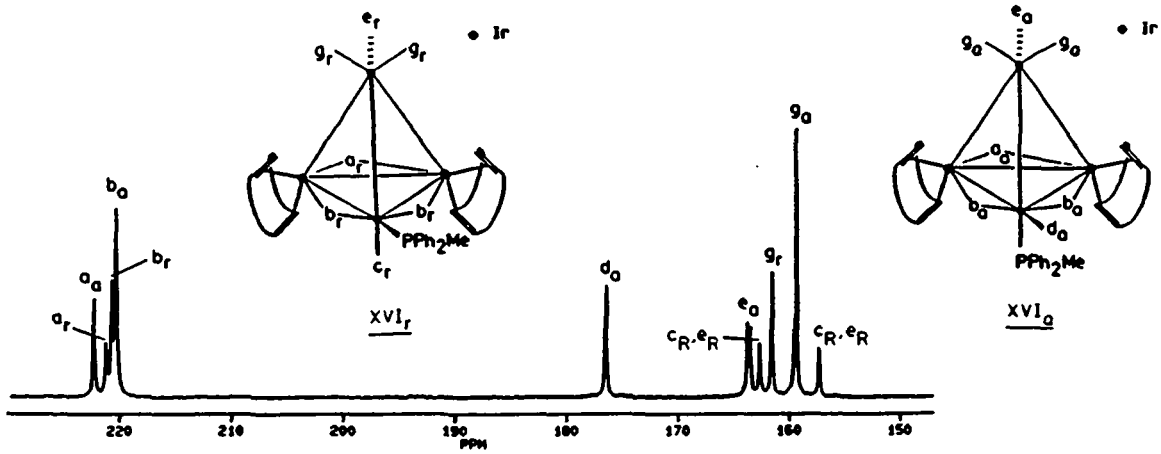


Fig. 4.10: Spectre ^{13}C-RMN de **XVI** dans CD_2Cl_2 à 193 K

$Ir_4(CO)_{10}$(NBD) (IX)

La synthèse des clusters du type $Ir_4(CO)_{12-2n}(\eta^4\text{-dioléfine})_n$ est connue, mais pas leur dynamique intramoléculaire. La méthode de synthèse proposée par *R. Roulet, R. Ros et A. Scrivanti* [86.1] donne des rendement sensiblement supérieurs à ceux proposés auparavant (25 %).

Tableau 4.6: Fréquences d'élongation infrarouge des carbonyles de **IX.**

Solvant	$\overline{\nu}$(CO)
cyclohexane	2083m, 2055s, 2021s, 2007m, 1836s, 1821s

Les absorptions à 1836 et 1821 cm^{-1} indiquent que le cluster a des CO pontés en solution.

Le spectre ^{1}H-RMN dans CD_2Cl_2 à 173 K est conforme à celui reporté ailleurs [87.2]: δ 4,55 (m, 2H), *2,3*; 4,43 (m, 2H), *1,4;* 3,88 (m, 2H), *5,6*; 1,11 ppm (m, 2H), *7s,a*.

Le spectre ^{13}C-RMN est similaire à celui de **XI** (Fig. 4.11): δ 207,5 (s,2), *a*; 198,2 (s, 1), *b*; 170,4 (s, 2), *d*; 158,6 (s, 2), *c* ou *g*; 151,7 (s, 2), *c* ou *g*; 151,4 ppm (s, 2), *e*.

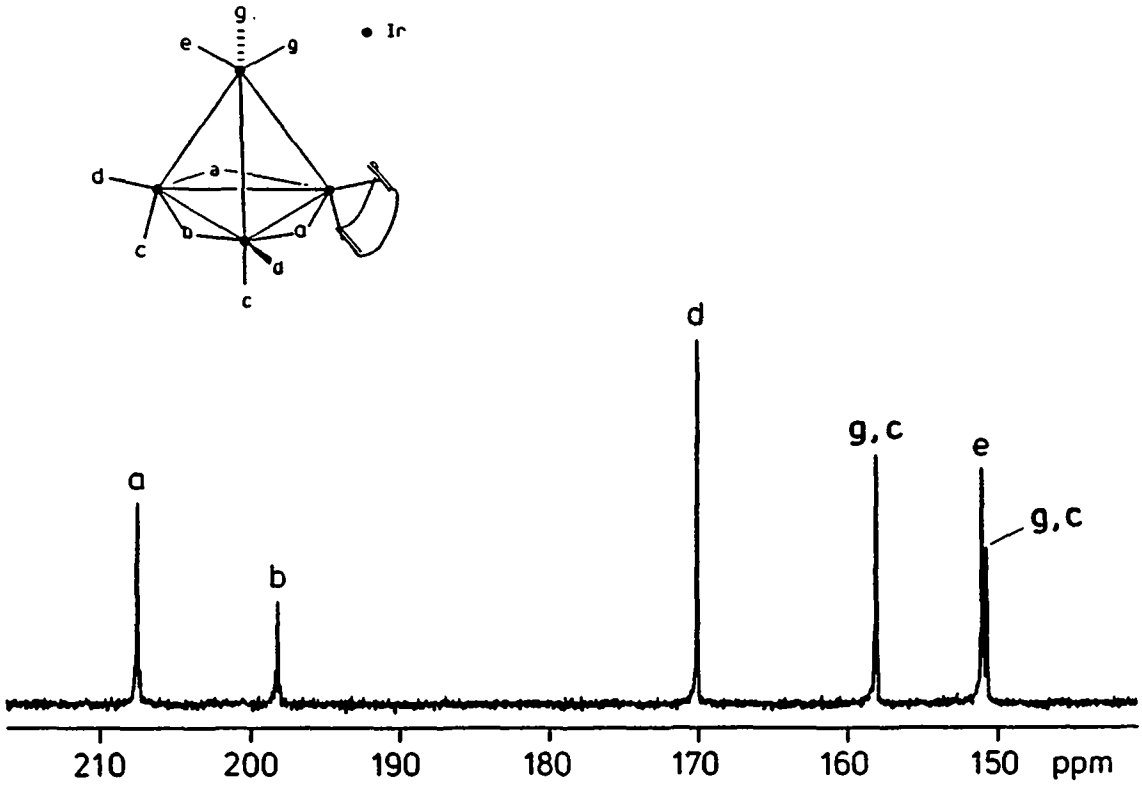


Fig. 4.11: Spectre ^{13}C-RMN de **XI** dans CD_2Cl_2 à 173 K

$Ir_4(CO)_8(NBD)_2$ (X)

Ce cluster tétrasubstitué orange est le produit majoritaire de la réaction décrite dans le schéma 4.3 avec un rendement de 40 %. Connu depuis quelques années [84.2], sa fluxionnalité n'a cependant pas encore été étudiée.

$$Ir_4(CO)_{12} + 6\ Me_3NO \xrightarrow{NBD} \underset{\textbf{(IX,25\%)}}{Ir_4(CO)_{10}(NBD)} + \underset{\textbf{(X, 16\%)}}{Ir_4(CO)_8(NBD)_2} + 6\ Me_3N + 6\ CO_2$$

SCHEMA 4.3

Tableau 4.7: Fréquences d'élongation infrarouge des carbonyles de X

Solvant	$\bar{\nu}$(CO)
cyclohexane	2056s, 2040s, 2001s, 1846w, 1819s, 1791s

Les absorptions à $\bar{\nu}$ < 1900 cm^{-1} indiquent que ce cluster a des CO pontés en solution.

Le spectre ^{1}H-RMN dans CD_2Cl_2 est bloqué à 190 K: δ 4,53 (m, 2H), *2,3*; 4,31 (m, 2H), *1,4*; 3,80, 3,76 (2m, 2H), 5,6; 1,06 ppm (m, 2H), 7*s*, 7*a*.

Le spectre ^{13}C-RMN à 203 K dans CD_2Cl_2 (Fig. 4.12) présente six résonances et l'attribution, compte tenu des intégrations relatives et de sa fluxionalité (voir § 4.2), ne prête à aucune ambiguïté δ: 218,9 (s, 1), *a*; 211,5 (s, 2), *b*; 172,4 (s, 2), *d*; 161,9 (s, 1), *e*; 155,9 (s, 2), *g*; 152,4 ppm (s, 1), *c*.

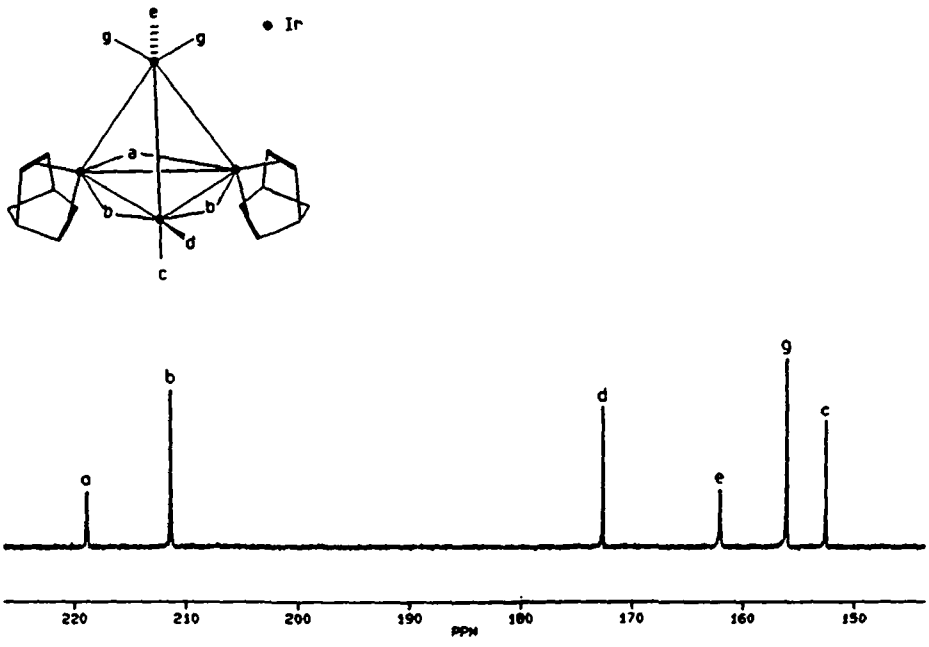


Fig. 4.12: Spectre ^{13}C-RMN de X dans CD_2Cl_2 à 203 K

$Ir_4(CO)_8(COD)_2$ (XII)

La méthode de synthèse proposée dans la littérature [87.2] conduit certainement à l'obtention de **IX** et de **X** avec des rendements supérieurs à la méthode que nous proposons (Schéma 4.4, ii) qui se révèle efficace uniquement lorsqu'on désire obtenir les deux clusters enrichis. En effet, la facilité d'enrichir $PPN[Ir(CO)_4]$ permet d'éliminer les longues réactions d'échange de CO aboutissant à $Ir_4(CO)_{12}$ enrichi à 30 % en ^{13}C après un cycle de 4 réactions. Le schéma 4.4 montre les différents chemins réactionnels existant à nos jours.

(i) $Ir_4(CO)_{12} \xrightarrow{NEt_4Br} \xrightarrow{*CO,\ 12\ h,\ 4\ cycles} Ir_4(*CO)_{12}$ (30 % *CO)

$2\ [Ir_4Br(CO)_{11}]^- + 2\ Ag^+ \xrightarrow{COD,\ -CO} \underset{\textbf{(XII)}}{Ir_4(CO)_8(COD)_2} + \underset{\textbf{(XI)}}{Ir_4(CO)_{10}(COD)} + 2\ AgBr$

(ii) $PPN[Ir(CO)_4] \xrightarrow{*CO,\ 1atm} PPN[Ir(*CO)_4]$

$Ir_2(COD)_2Cl_2 + 2\ Ag^+ \xrightarrow{THF} 2[Ir(COD)(THF)]^+ + 2\ AgCl$

$2\ PPN[Ir(CO)_4] + 2\ [Ir(COD)(THF)_2]^+ \xrightarrow{-\ 2\ THF} Ir_4(CO)_8(COD)_2 + 2\ PPN^+$

Schéma 4.5

Tableau 4.8: Fréquences d'élongation infrarouge des carbonyles de **XII**

Solvant	$\tilde{\nu}$(CO)
THF	2064s, 2041vs, 2003s, 1996s, 2008s, 1825s, 1801s

Les absorptions à moins de 1900 cm^{-1} indiquent que **X** a des CO pontés en solution.

Le spectre ^{13}C-RMN de **X** dans CD_2Cl_2 à 180 K est similaire à celui de **XII** et en accord avec le spectre rapporté par *Shapley, Stunz et Pierpont* [78.1]. L'étude cristallographique effectuée sur l'analogue monosubstitué **XI** ([88.6]) a confirmé que le ligand cyclooctadiène-1,5 chélate un seul atome d'iridium. Ce type de coordination a également été observé pour les complexes disubstitués et tétrasubstitués du type $Ir_3Rh(CO)_{12-2n}(\eta^4\text{-dioléfine})_n$ et $Ir_2Rh_2(CO)_{12-2n}(\eta^4\text{-dioléfine})_n$ (n = 1,2; dioléfine = NBD, COD). L'attribution corrigée par rapport à celle de *Shapley et al.* est la suivante: 220,2 (s, 1), *a*; 211,7 (s, 2), *b*; 176,3 (s, 1), *d*; 162,1 (s, 1), *e*; 156,6 (s, 2), *g*; 154,4 ppm (s, 1), *c*. La raison de cette correction apparaîtra dans la discussion de la fluxionnalité de **X** (§ 4.4).

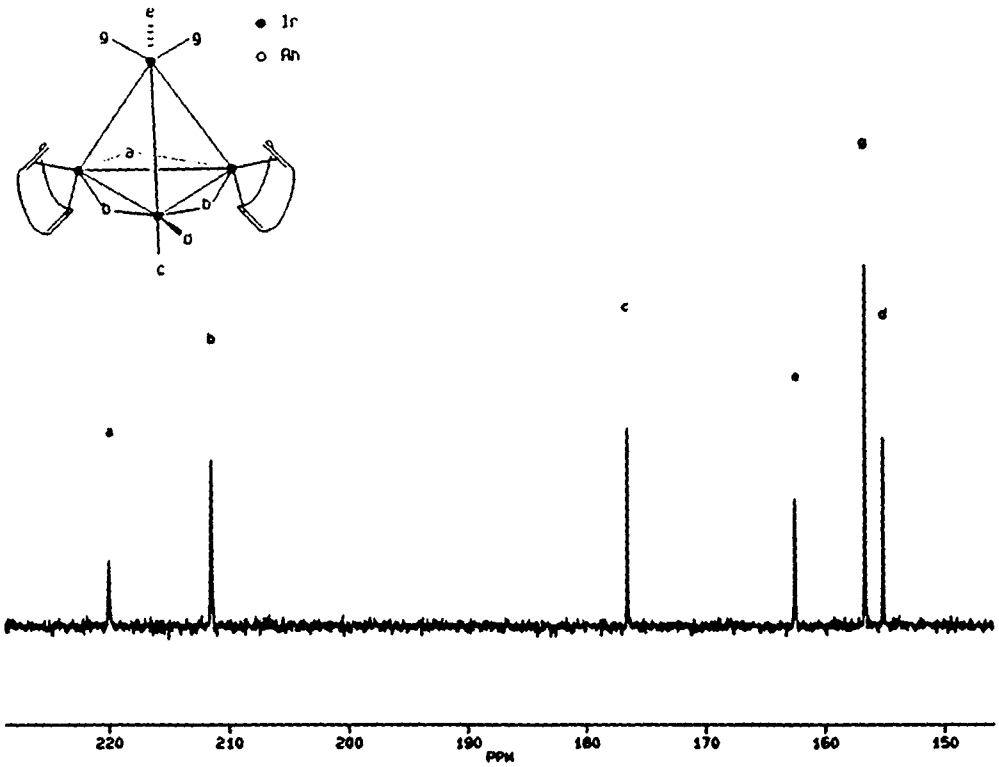


Fig. 4.13: Spectre ^{13}C-RMN de **X** dans CD_2Cl_2 à 180 K

$Ir_4(CO)_8(COD)(NBD)$ (22)

La méthode de synthèse proposée comporte l'introduction du norbornadiène dans **IX**. L'emploi du triméthylamine-oxyde pour décoordiner CO par oxydation sélective est nécessaire et la triméthylamine formée peut décomposer les clusters finaux lors de leur formation; ceci explique les rendements de l'ordre de 60 %.

Tableau 4.9: Fréquences d'élongation infrarouge des carbonyles de **22**

Solvant	$\bar{\nu}$(CO)
CH_2Cl_2	2091m, 2056s, 2032sh, 2001s, 1989br, 1809s, 1791s, 1757m

Les absorptions à $\bar{\nu}$ < 1900 cm^{-1} indiquent que ce cluster a des CO pontés en solution.

Le spectre ^1H-RMN dans CD_2Cl_2 à 298 K est compliqué puisque le cyclooctadiène coordiné donne lieu à des multiplets larges. De plus, l'asymétrie due à deux dioléfines différentes fait éclater tous les signaux par rapport à **IX**. Nous avons groupé les résonances par ligands: 4,65; 4,50; 4,22 (3m, 4H, = *CH, NBD*); 4,00; 3,90 (2m, 2H, *têtes de pont, NBD*); 1,05 (m, 2H, *7a + 7s, NBD*); 4,65; 4,43 (2m, 4H, *COD*); 4,38; 3,38; 3,10; 2,75; 2,35; 2,10; 1,65; 1,50 ppm (8m, 8H, *COD*).

Le spectre ^{13}C-RMN à 220 K dans CD_2Cl_2 (Fig. 4.14) présente 8 singulets d'intégrations relatives égales: δ 219,8 (s), *a*; 212,8 (s), *b ou b'*; 209,9 (s), *b ou b'*; 174,6 (s), *d*; 162,1 (s), *e*; 156,7 (s), *g* ou *g'*; 155,8 (s), *g* ou *g'*; 153,8 ppm (s), *c*. L 'attribution des signaux de *e* et *c* sera discuté au § 4.4.

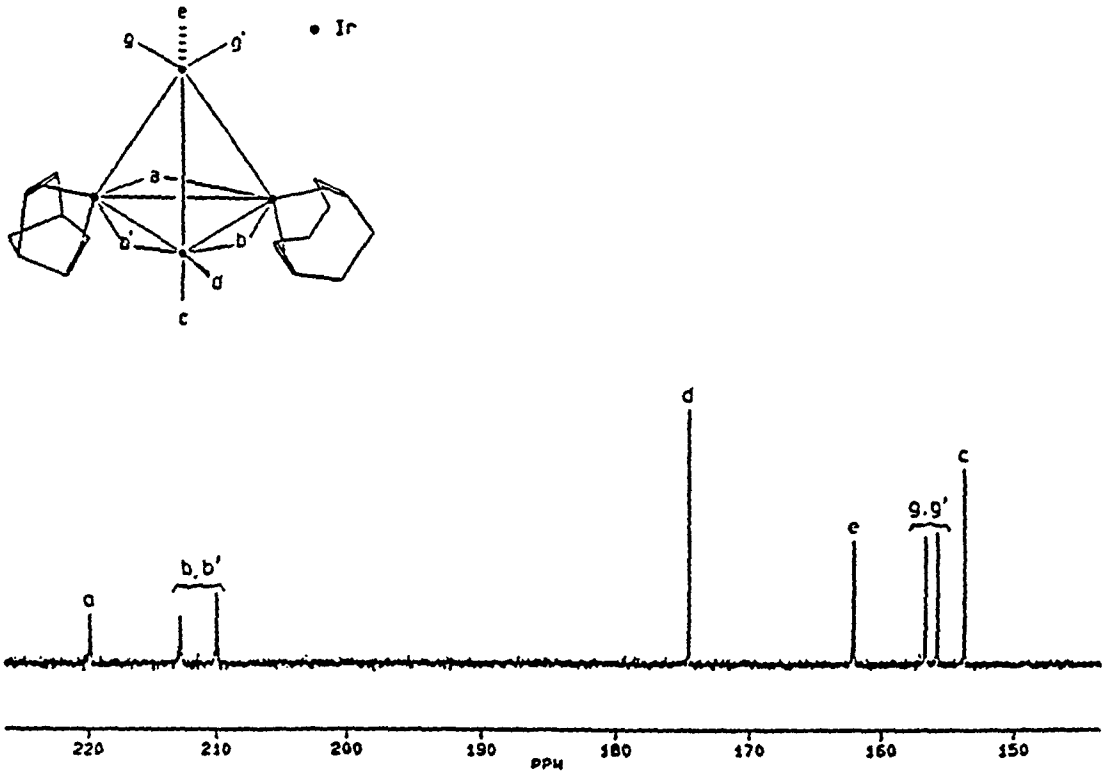


Fig. 4.14: Spectre ^{13}C-RMN de **22** dans CD_2Cl_2 à 220 K

4.2 STRUCTURE CRISTALLINE DE $Ir_4(CO)_{11}(\overline{COCH_2CH_2O})$ (19u)

La structure du complexe **19** à l'état solide a été déterminée par la *Dr. G. Gervasio* de l'Université de Turin par diffraction des rayons X. La figure 4.15 donne une vue en perspective de la molécule. Les coordonnées atomiques sont reportées en annexe, les longueurs et angles de liaison dans les tableaux 4.10 et 4.11. La molécule peut-être décrite comme un dérivé de $Ir_4CO)_{12}$ dans lequel un carbonyle a été remplacé par une entité carbénique. L'atome de carbone en position C(1) remplace un CO terminal avec exactement la même symétrie par rapport au cluster. On observe en effet les mêmes angles Ir-Ir-C(1) et les mêmes distances Ir-C(1). Le plan moyen de symétrie, passant à travers la moitié du ligand carbènique, forme un angle de 37° avec la base du tétraèdre défini par Ir(1), Ir(2) et Ir(4). Les distances Ir-Ir se situant dans cette base sont sensiblement plus longues (2,690 Å) que les trois autres (2,675 Å) et sont analogues à celles observées pour les clusters d'iridium ne possédant pas de CO pontés [79.2].

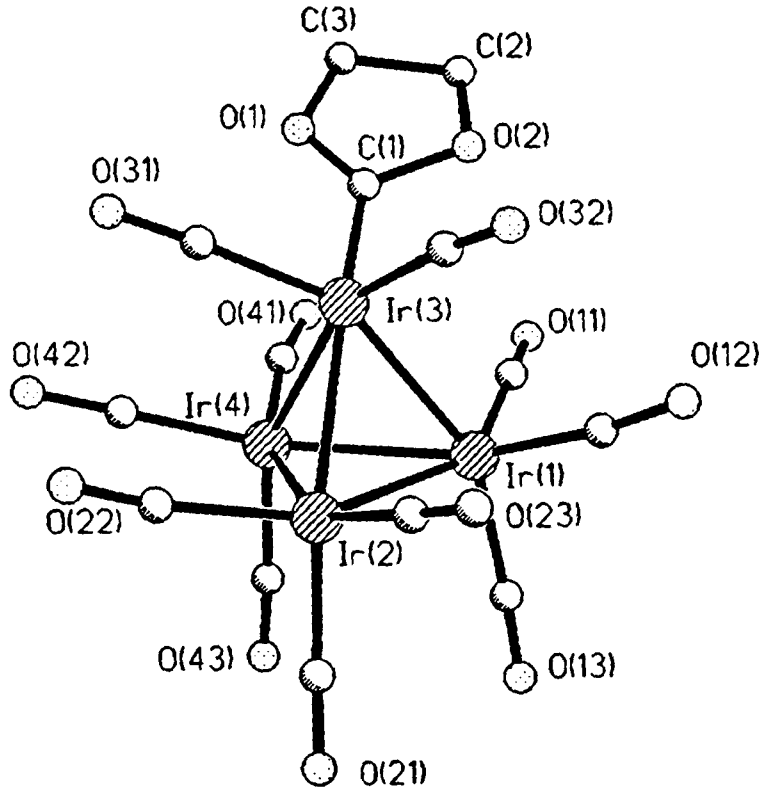


Fig. 4.15: Vue en perspective de **19u**

Tableau 4.10: Longueurs [Å] de liaison du complexe **19**

Ir(1)-Ir(2)	2,694(1)	Ir(1)-Ir(3)	2,674(1)
Ir(1)-Ir(4)	2,687(1)	Ir(1)-C(11)	1,890(25)
Ir(l)-C(12)	1,938(25)	Ir(1)-C(13)	1,920(32)
Ir(2)-Ir(3)	2,679(1)	Ir(2)-Ir(4)	2,688(1)
Ir(2)-C(21)	1,904(28)	Ir(2)-C(22)	1,895(38)
Ir(2)-C(23)	1,881(27)	Ir(3)-Ir(4)	2,672(1)
Ir(3)-C(1)	1,943(34)	Ir(3)-C(31)	1,816(31)
Ir(3)-C(32)	1,889(27)	Ir(4)-C(41)	1,880(31)
Ir(4)-C(42)	1,872 (31)	Ir(4)-C(43)	1,906(28)
C(1)-0(1)	1,289 (39)	C(1)-0(2)	1,391(35)
C(2)-C(3)	1,488(60)	C(2)-0(2)	1,435(49)
C(3)-0(1)	1,397(49)	C(11)-0(11)	1,128(32)
C(12)-0(12)	1,120(34)	C(13)-0(13)	1,125(40)
C(21)-0(21)	1,138(39)	C(22)-0(22)	1,145(44)
C(23)-0(23)	1,133(33)	C(31)-0(31)	1,207(34)
C(32)-0(32)	1,126(37)	C(41)-0(41)	1,134(44)
C(42)-0(42)	1,170(38)	C(43)-0(43)	1,138(37)

Tableau 4.11: Angles [°] de liaison du complexe **19**.

Ir(2)-Ir(1)-Ir(3)	59,9(1)	Ir(2)-Ir(1)-Ir(4)	59,9(1)
Ir(3)-Ir(1)-Ir(4)	59,8(1)	Ir(2)-Ir(1)-C(11)	151,2(7)
Ir(3)-Ir(1)-C(11)	98,1(7)	Ir(4)-Ir(1)-C(11)	93,7(7)
Ir(2)-Ir(1)-C(12)	102,5(8)	Ir(3)-Ir(1)-C(12)	94,8(8)
Ir(4)-Ir(1)-C(12)	153,6(8)	C(11)-Ir(1)-C(12)	97,5(1)
Ir(2)-Ir(1)-C(13)	95,9(8)	Ir(3)-Ir(1)-C(13)	152,(8)
Ir(4)-Ir(1)-C(13)	98,8(8)	C(11)-Ir(1)-C(13)	99,8(1)
C(12)-Ir(1)-C(13)	102,8(11)	Ir(1)-Ir(2)-Ir(3)	59,7(1)
Ir(1)-Ir(2)-Ir(4)	59,9(1)	Ir(3)-Ir(2)-Ir(4)	59,7(1)
Ir(1)-Ir(2)-C(21)	97,1(8)	Ir(1)-Ir(2)-C(22)	152,4(8)
Ir(4)-Ir(2)-C(21)	96,8(8)	Ir(3)-Ir(2)-C(21)	149,4(1)
Ir(3)-Ir(2)-C(22)	93,8(11)	Ir(4)-Ir(2)-C(22)	94,7(9)
C(21)-Ir(2)-C(22)	103,1(13)	Ir(1)-Ir(2)-C(23)	97,5(8)
Ir(3)-Ir(2)-C(23)	96,7(9)	Ir(4)-Ir(2)-C(23)	152,7(9)
C(21)-Ir(2)-C(23)	101,3(12)	C(22)-Ir(2)-C(23)	100,8(1)
Ir(1) Ir(3)-Ir(2)	60,4(1)	Ir(1)-Ir(3)-Ir(4)	60,3(1)
Ir(2)-Ir(3)-Ir(4)	60,3(1)	Ir(1)-Ir(3)-C(1)	101,3(8)
Ir(2)-Ir(3)-C(1)	155,8(8)	Ir(4)-Ir(3)-C(1)	97,5(8)
Ir(1)-Ir(3)-C(31)	155,6(11)	Ir(2)-Ir(3)-C(31)	100,0(1)
Ir(4)-Ir(3)-C(31)	98,2(12)	C(1)-Ir(3)-C(31)	92,4(1)
Ir(1)-Ir(3)-C(32)	95,8(10)	Ir(2)-Ir(3)-C(32)	97,6(1)
Ir(4)-Ir(3)-C(32)	152,8(10)	C(1)-Ir(3)-C(32)	100,2(1)
C(31)-Ir(3)-C(32)	101,6(16)	Ir(1)-Ir(4)-Ir(2)	60,2(1)
Ir(1) -Ir(4) -Ir(3)	59,9(1)	Ir(2)-Ir(4)-Ir(3)	60,0(1)
Ir(1)-Ir(4)-C(41)	98,1(9)	Ir(2)-Ir(4)-C(41)	152,5(8)
Ir(3)-Ir(4)-C(41)	95,4(8)	Ir(1)-Ir(4)-C(42)	154,7(8)
Ir(2)-Ir(4)-C(42)	100,7(8)	Ir(3)-Ir(4)-C(42)	97,0(8)
C(41)-Ir(4)-C(42)	94,0(13)	Ir(1)-Ir(4)-C(43)	94,8(8)
Ir(2)-Ir(4)-C(43)	95,2(9)	Ir(3)-Ir(4)-C(43)	150,4(8)
C(41)-Ir(4)-C(43)	103,7(12)	C(42)-Ir(4)-C(43)	103,8(11)
Ir(3)-C(1)-O(1)	129, 9(20)	Ir(3)-C(1)-O(2)	121,9(21)
0(1)-C(1)-O(2)	105,7(27)	C(3)-C(2)-O(2)	99,6(29)
C(2)-C(3)-O(1)	106,3(35)	C(1)-O(1)-C(3)	113,6(28)
C(1)-O(2)-C(2)	112,2(26)	Ir(1)-C(11)-O(11)	174,9(20)
Ir(1)-C(12)-O(12)	176,3(28)	Ir(l)-C(13)-O(13)	176,1(26)
Ir(2)-C(21)-O(21)	171,5(26)	Ir(2)-C(22)-O(22)	175,3(30)
Ir(2)-C(23)-O(23)	176,5(26)	Ir(3)-C(31)-O(31)	174,0(35)
Ir(3)-C(32)-O(32)	176,5(30)	Ir(4)-C(41)-O(41)	171,5(31)
Ir(4)-C(42)-O(42)	178,1(25)	Ir(4)-C(43)-O(43)	178,7(17)

4.3 COMPORTEMENT FLUXIONNEL

Si l'on veut parler de dynamique intramoléculaire des dérivés de $Ir_4(CO)_{12}$, il faut citer quatre auteurs qui sont à la base des principales études. Par ordre chronologique, les premiers travaux porte les noms de *Stuntz, Shapley et al.* [79.1] suivis ensuite par les études de *Mann et al.* [83.2]. Une étude plus récente mais beaucoup plus systématique a été réalisée depuis environ une dizaine d'années, au sein de notre groupe de recherche, par mon directeur de thèse, *R. Roulet* en étroite collaboration avec *R. Ros* et *A. Strawczynski* [88.3]. Nous avons poursuivi cette étude systématique pour plusieurs raisons. La première vient du fait que de nouveaux produits, les dérivés carbéniques, ont pu être synthétisés, et vue leur originalité, nous avons décidé d'étudier leur fluxionnalité. Deuxièmement, il a été nécessaire, afin d'établir des corrélations avec les dérivés analogues de $Ir_3Rh(CO)_{12}$ et de $Ir_2Rh_2(CO)_{12}$, de reprendre la synthèse de certains clusters dont la dynamique intramoléculaire n'avait pas fait l'objet d'un travail systématique. C'est le cas par exemple de $Ir_4(CO)_8(COD)_2$ qui a été synthétisé par *Stuntz, Shapley et* al. [78.1] déjà en 1976, mais les essais entrepris par les auteurs pour comprendre la dynamique, n'ont pas donné des résultats satisfaisants. Troisièmement, nous avons constaté une lacune concernant les connaissances de la dynamique intramoléculaire des dérivés tétra- et pentasubstitués de $Ir_4(CO)_{12}$. En effet, si les clusters comme $Ir_4(CO)_{11}(CNR)$ [78.1] [79.6], $Ir_4(CO)_{10}$(diars) [79.1] [88.6] et $Ir_4(CO)_9$(trithiane) [90.5] pour en cités que quelques-uns, ont fait l'objet de plusieurs publications, les complexes polysustitués comme $Ir_4(CO)_7(NBD)_2(PR_3)$ [87.1] étaient considérés comme étant non-fluxionnels, ce qui est comme nous le verrons plus tard, absolument faux dans ce demier. L'étude de la fluxionnalité des dérivés $Ir_4(CO)_{12}$, dont nous avons donné les détails de synthèse au § 4.1, se structure en trois parties:

1.- Les dérivés avec un ou plusieurs ligands carbéniques

2.- Les dérivés disubstitués

3.- Les dérivés tétrasubstitués et pentasubstitués.

1. Les dérivés avec un ou plusieurs ligands carbéniques

$Ir_4(CO)_{11}(\overline{COCH_2CH_2O})$ (19b, 19u)

Comme nous l'avons vu au § 4.1, **19** présente deux isomères à basse température (173 K). L'isomère que nous avons appelé **19b** comporte des carbonyles pontés.

L'attribution de ses résonances n'a pas posé de problème et **19b** en solution appartient au groupe ponctuel de symétrie C_s. Au contraire, l'attribution des résonances de l'isomère **19u** ne comportant pas de carbonyles pontés est bien plus complexe. En effet, sur 5 résonances observées, seulement celle du carbonyle *6* se trouvant en pseudo-*trans* du ligand carbénique peut être attribuée avec certitude. En effet, les autres paires de carbonyles sont difficilement distinguables. Les couplages du spectre 2D-COSY sont:

	L	*1*	*2*	*3,4*	*5,6*
L	-	⊕	-	-	⊕
1	⊕	-	-	-	⊕
2	-	-	-	⊕	-
3,4	-	-	⊕	-	-
5,6	⊕	⊕	-	-	-

⊕ = COUPLAGE

Fig. 4.16: Couplages C,C de **19u**

Les carbonyles *3,4* et *5,6* sont confus. Si on appelle *6* le carbonyle en position peudo-*trans* du ligand carbénique *L*, on a un couplage pseudo-*trans* entre *1* et *5*. De même, les carbonyles se trouvant en *4* sont en position pseudo-*trans* par rapport aux carbonyles *2* responsables de la deuxième résonance.

Nous constatons que les deux carbonyles *3* se trouvent mutuellement en position pseudo-*trans* et, puisqu'ils sont identiques, ils ne donnent pas lieu à un couplage. Il existe 16 possibilités d'arranger les 5 paires de carbonyles (L ⇔ 6; 1 ⇔ 5 ; 2 ⇔ 4 et 3 ⇔ 3) autour d'un squelette Ir_4 offrant 12 positions disponibles. Il est à noter que les paires (1 ⇔ 5) et (2 ⇔ 4) sont constituées chacune de 4 carbonyles. Lorsque nous discuterons de la fluxionnalité de cet isomère, nous verrons qu'une partie de cette dégénérescence sera levée. Nous avons tout d'abord calculé les paramètres thermodynamiques de l'équilibre **19b** $\rightleftharpoons$ **19u**.

En effet, si l'on examine les spectres ^{13}C-RMN-VT (Fig. 4.17) à température variable, on remarque que le rapport des deux isomères (selon l'intégration des signaux respectifs) varie réversiblement avec la température, ce qui est caractéristique d'un phénomène d'isomérisation.

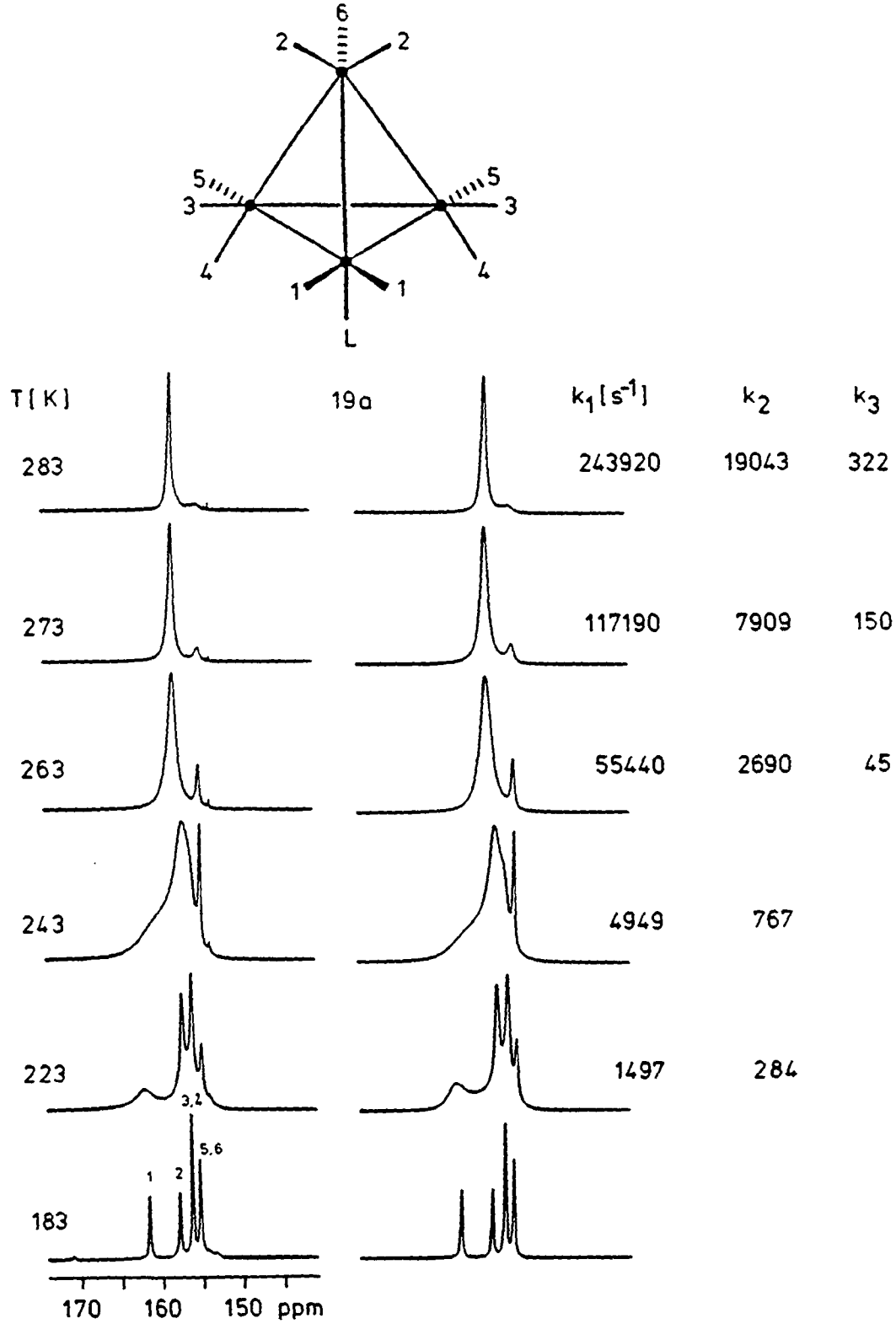


Fig. 4.17: Spectres ^{13}C-RMN de **19b** et **19u** à température variable

Le tableau suivant présente les valeurs de la constante d'équilibre K = **[19u]** / **[19b]**, calculées à partir de l'intégration des signaux des carbonyles pontés (*a*, *b*) et du carbène (L_u, L_b).

T [K]	K
166	5,24
173	6,27
183	9,05
188	11,05
193	17,72

Après linéarisation de la loi de *Gibbs*, nous avons calculé les paramètres thermodynamiques à l'aide du programme ITERAT [93.5]:

$\Delta H° = 10,8 \pm 0,4$ kJ mol^{-1}

$\Delta S° = 7,9 \pm 4$ kJ mol^{-1}K^{-1}

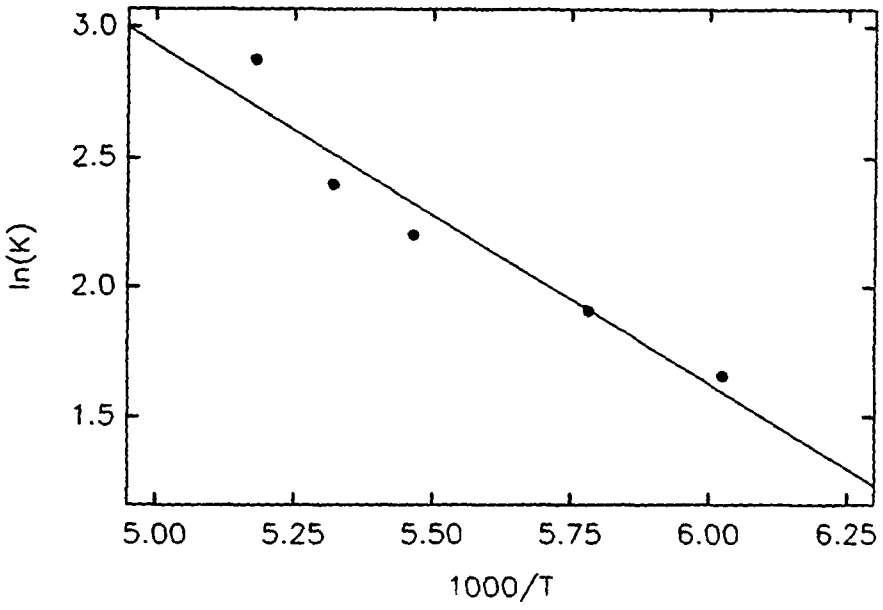


Fig. 4.18: Régression linéaire de *Gibbs* pour l'isomérisation de **19**

Nous avons ensuite entrepris une étude d'échange 2D-NOESY afin d'établir les connectivités dynamiques. La faible concentration en **19b** ne permet pas son observation par un spectre à deux dimensions que nous avons effectué à 188 K. Le premier spectre (Fig. 4.19) a été effectué avec une largeur spectrale de 4504 Hz dans la dimension F1 et de 2252 Hz dans F2. Le deuxième spectre (Fig. 4.20) a été effectué à la même

température, mais uniquement dans la région des carbonyles pontés avec une largeur spectrale de 1901,0 Hz dans F1 et de 950,5 Hz dans F2.

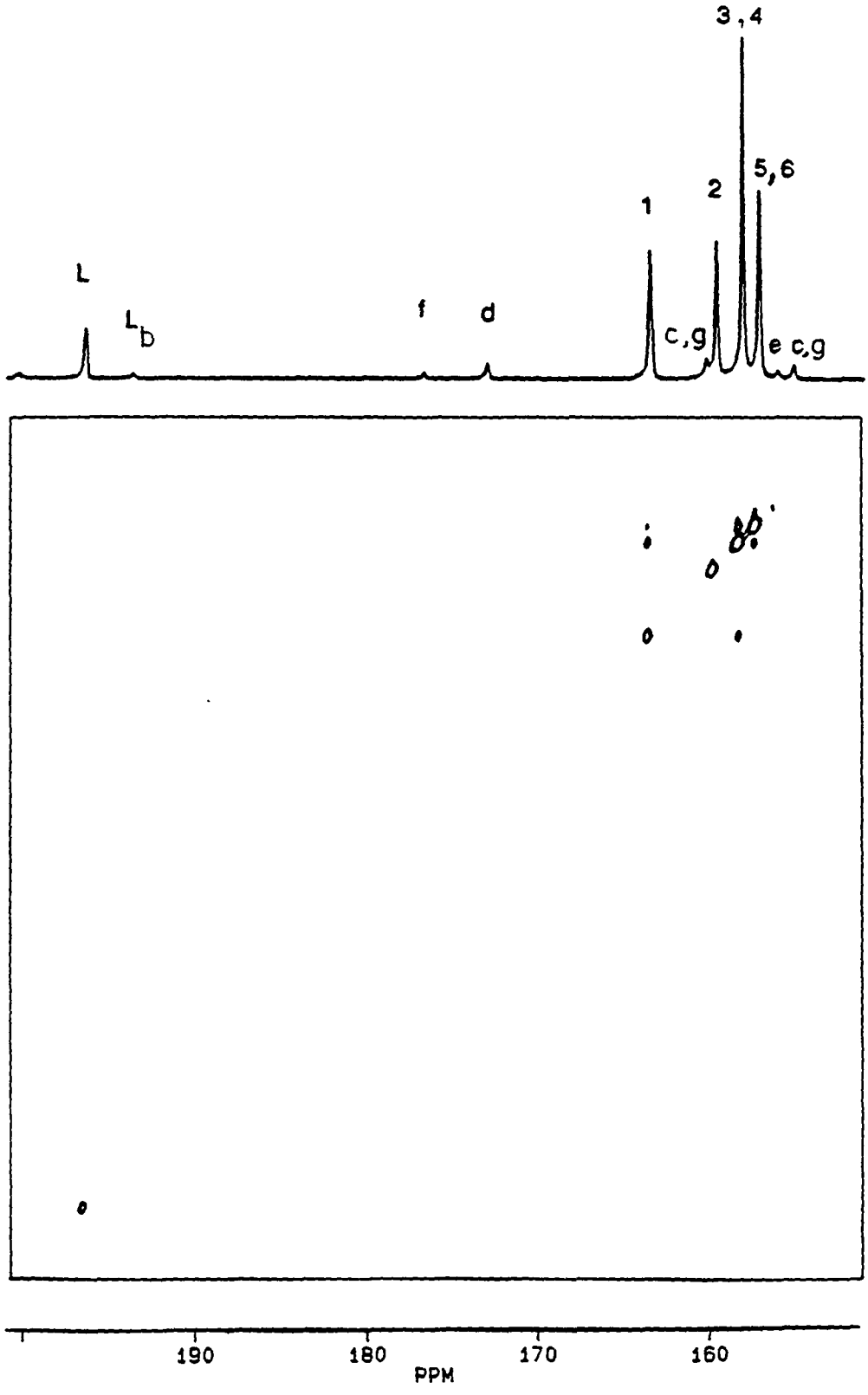


Fig. 4.19: Spectre 2D ^{13}C-NMR-NOESY de **19** à 188 K (MT = 100 ms, F1 = 4504 Hz)

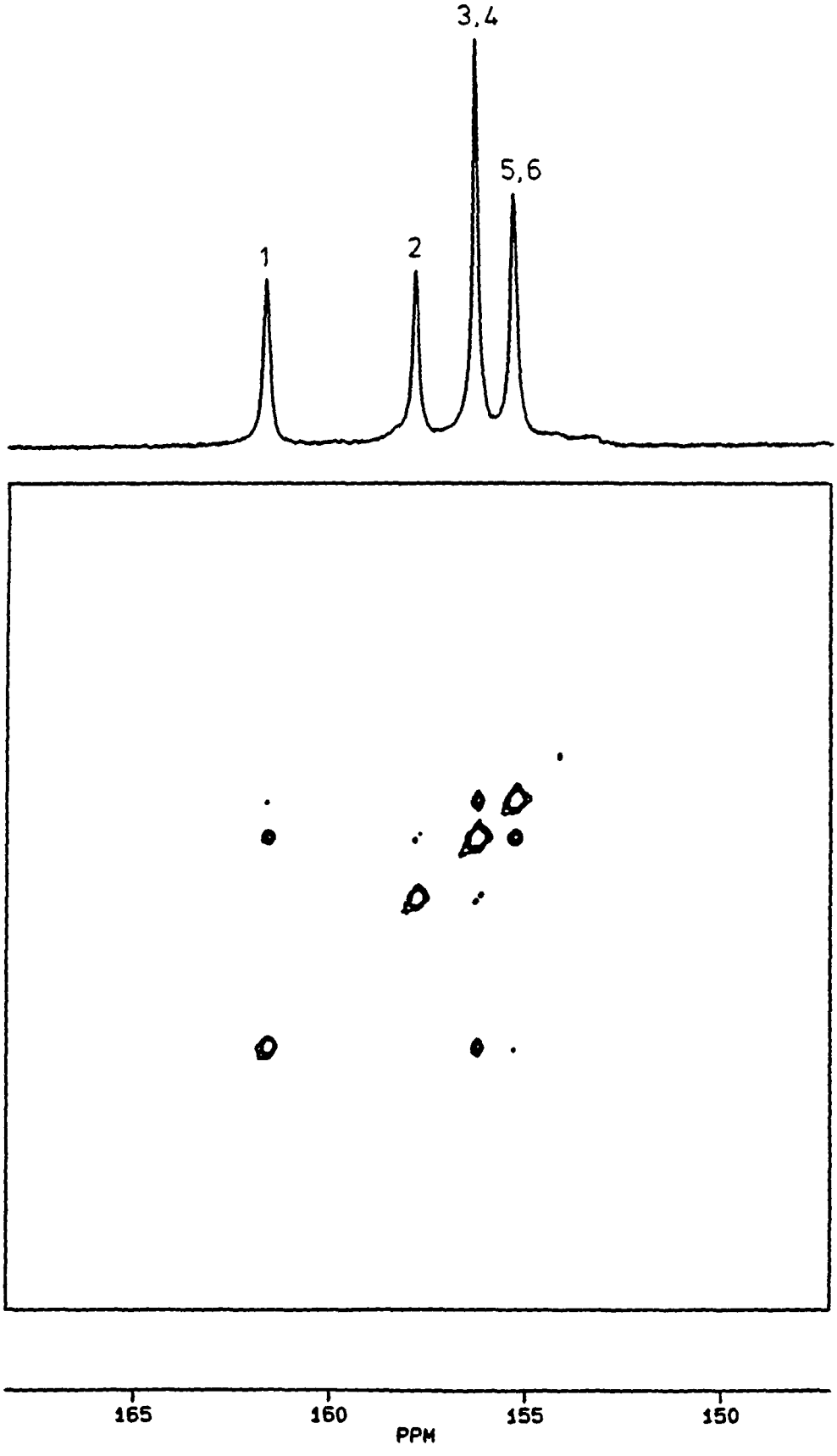


Fig. 4.20: Spectre 2D ^{13}C-NMR-NOESY de **19** à 188K (MT = 100 ms, F1 = 1901 Hz)

Le premier spectre de la figure 4.19 nous indique clairement que le signal à 194,2 ppm, attribué au ligand carbénique, ne participe pas aux échanges que nous observons plus clairement sur les spectres de la figure 4.20. On observe dans les deux cas, deux types d'échange de sites:

- la première connectivité concerne trois signaux: *(1,1)* ↔ *(3(4); 3(4))* ↔ *(5(6), 5(6))*. L'échange qui vient immédiatement à l'esprit est le *merry-go-round* des six CO autour de la face Ir_3 portant le ligand *L* et les carbonyles *4* en positions pseudo-*trans*. L'échange se fait par intermédiaire des carbonyles *3* et peut s'écrire *(1, 1)* ↔ *(3, 3)* ↔ *(5, 5)*. L'échange *(1, 1)* ↔ *(5, 5)* de deuxième ordre est observé et permet de confirmer ce mécanisme.
- la deuxième connectivité dynamique observée, fait intervenir à nouveau trois signaux: *(2, 2)* ↔ *(3, 3)* et (2, 2) ↔ *(4, 4)*. Malgré le fait que *3* et *4* sont confondus, l'échange qui vient immédiatement à l'esprit est un nouveau *merry-go-round* qui se fait maintenant sur la face Ir_3 où les carbonyles *5* et *6* se trouvent en positions axiales. On peut constater qu'il est impossible de réaliser le *merry-go-round* autour des deux faces restantes, car ceci entraînerait la participation du ligand carbénique aux processus dynamiques. Ce deuxième *merry-go-round* est confirmé par les connectivités observées et se fait de nouveau par l'intermédiaire des carbonyles *3*: *(2, 2)* ↔ *(3, 3)* ↔ *(4, 4)*. L'échange *(2, 2)* ↔ *(4, 4)* de deuxième ordre est observé et confirme ce mécanisme.

Si nos déductions mécanistiques sont exactes, on peut se rendre compte aisément du fait que tous les carbonyles à l'exception du carbonyle *6* en position pseudo-*trans* du ligand participent aux échanges dynamiques. Si on intègre les deux signaux restant du spectre ^{13}C-RMN à 263 K de la figure 4.17, on trouve un rapport 10:1 qui est en accord avec nos observations. A partir de cette température, le carbonyle *6* s'élargit participant aussi aux processus dynamiques. Ce dernier échange est dû à la rotation autour d'un centre métallique analogue au mécanisme que nous avons appelé *rotation des CO apicaux* observé pour les complexes comportant des carbonyles pontés.

Les valeurs des constantes de vitesse k_1 (*1er-merry-go-round*) et k_2 (*2ème merry-go-round*) et k_3 (*rotation des CO apicaux*), calculées à l'aide de la matrice d'échange ci-dessous, sont reportées dans le tableau suivant:

(1, 1) = *(5, 5)* = $-k_1/2$; *(1, 3)* = *(3, 1)* = *(3, 5)* = *(5, 3)* = $k_1/2$; *(2, 3)* = *(3, 2)* = *(3, 4)* = *(4, 3)* = $k_2/2$; *(4, 4)* = $-k_2/2$; *(2, 2)* = $-k_2/2 - k_3$; *(3, 3)* = $-k_1-k_2$; *(6, 2)* = k_3; *(2, 6)* = $k_3/2$; *(6, 6)* = $-k_3$.

T [K]	k_1 [s^{-1}]	k_2 [s^{-1}]	k_3 [s^{-1}]
193	140 ± 9	59 ± 12	-
203	398 ± 16	99 ± 6	-
213	1054 ± 49	151 ± 9	-
223	1494 ± 27	284 ± 22	-
233	2340 ± 33	399 ± 51	-
243	4949 ± 68	767 ± 82	-
253	15016 ± 2320	1296 ± 181	-
263	56300 ± 5185	2690 ± 225	45 ± 2
273	117190 ± 15500	7909 ± 337	150 ± 9
283	243920 ± 31000	19043 ± 810	322 ± 21

Les régressions linéaires de l'équation d'*Eyring* (Fig. 4.21 et 4.22) ont permis de calculer les paramètres d'activation suivants:

Mécanisme	$\Delta G^{\ddagger}$
1er-merry-go-round	42,3 ± 1.0
2ème-merry-go-round	48,7 ± 1,5
rotation de 3 CO	55,2 ± 0,6

Les $\Delta G^{\ddagger}$ sont en kJ/mol et ont été calculés à 298 K. Si l'on tient compte des erreurs expérimentales, on voit que les trois processus n'ont pas la même enthalpie libre d'activation.

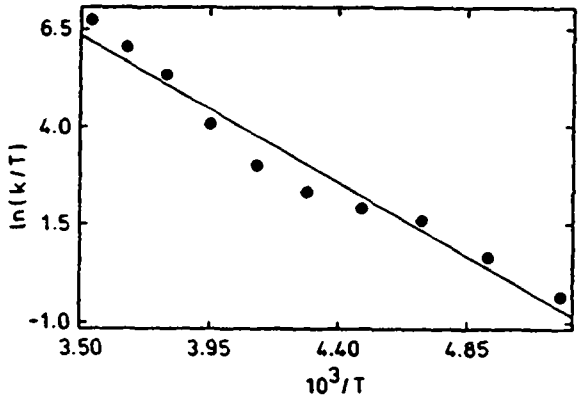


Fig. 4.21: Régression linéaire d'*Eyring* le *1er merry-go-round* de **19b**

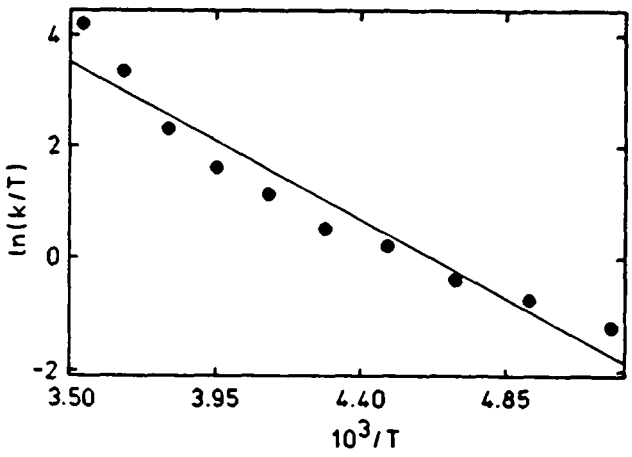


Fig. 4.22: Régression linéaire d'*Eyring* le *2ème merry-go-round* de **19b**

Les conclusions que nous pouvons tirer de cette étude sont les suivantes:

1.- Le cluster **19** présente en solution deux structures différentes. L'isomère ayant des carbonyles pontés est cinétiquement favorisé et il s'isomérise en élevant la température. A 188 K, seule la forme dépontée de **19u** est observée.

2.- L'attribution des signaux de l'isomère déponté **19u** est complexe par la présence de paires de carbonyles que l'on ne peut pas distinguer. Or, grâce à cette étude, les 5 paires de carbonyles peuvent se grouper ainsi: (*1*, *1*), (*3*, *3*), (*5*, *5*) et (*2*, *2*), (*3*, *3*), (*4*, *4*). Les six premiers carbonyles sont responsables du premier *merry-go-round* et les *six* derniers carbonyles participent à un second *merry-go-round*. La paire (*3*, *3*), ne donnant pas de couplage (C, C), participe aux deux mécanismes. Le carbonyle *6*, prend part ultérieurement à un processus de la "*rotation des CO apicaux*", alors que le ligand carbénique L_u n'intervient pas dans la dynamique intramoléculaire.

3.- La différence minimale de 6,4 kJ/mol (compte tenu des erreurs expérimentales) entre les deux *merry-go-round* est une valeur significative nous permettant ainsi d'affirmer que pour ce complexe le premier *merry-go-round* a lieu sur la face contenant le ligand carbénique en position axiale. La différence de 6,5 kJ/mol entre le deuxième *merry-go-round et* la "*rotation des CO apicaux*", indique que ce dernier mécanisme est celui de plus haute énergie d'activation, comme c'est souvent le cas pour les clusters de $Ir_4(CO)_{11}L$.

$Ir_4(CO)_{10}(\overline{COCH_2CH_2O})_2$ (VI)

Avant cette étude l'attribution des résonances observées sur le spectre bloqué à 193 K (c.f. § 4.1) est la suivante:

215,6 (t, J (C,C) = 11.2 Hz), *a*; 208,9 (t, J (C,C) = 11,2 Hz), *b*; 195,2 (s), *C*OO*; 180,0 (s), *f*; 174,4 (s), *d*; 164,2 (s), *e* ou *c*; 160,5 (s), *g*; 156,9 (s), *c* ou *e*.

L'ambiguïté des deux signaux d'intégrations relatives égales à 1 des carbonyles *e* et *c* se trouvant en positions pseudo-*trans* mutuelles ne peut pas être levée par simple observation des couplages C,C. Le spectre 2D-NOESY (Fig. 4.23), que nous avons enregistré à 213 K et avec un temps de mélange de 80 ms montre les connectivités suivantes: *a* ↔ *f* ↔ *b* ↔ *d*. Il s'agit du *merry-go-round* qui a lieu autour de face basale et caractérisé par les échanges *a* → *f*, *b* → *f et d*, *d* → *b et f* → *a et b* de la figure 4.24. Ceci est en accord avec la simulation des spectres ^{13}C-RMN à température variable faite par *G. Suardi* [91.4] qui donne un $\Delta G^{\ddagger}_{298}$ = 40,5 ± 0,8 kJ/mol, montrant ainsi que le *merry-go-round* est le mécanisme de plus basse énergie d'activation.

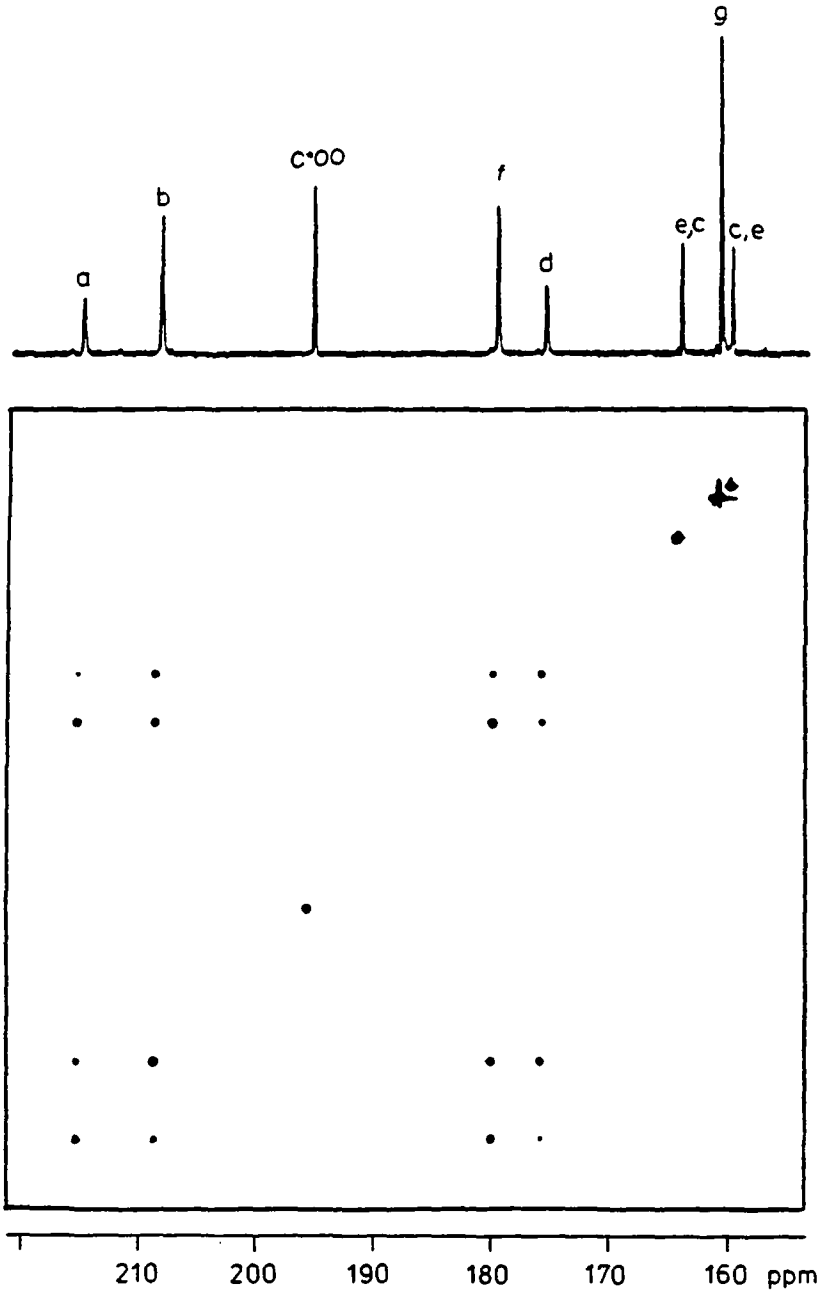


Fig. 4.23: Spectre 2D-NOESY de **VI** à 213 K (F_1 = 6173 Hz)

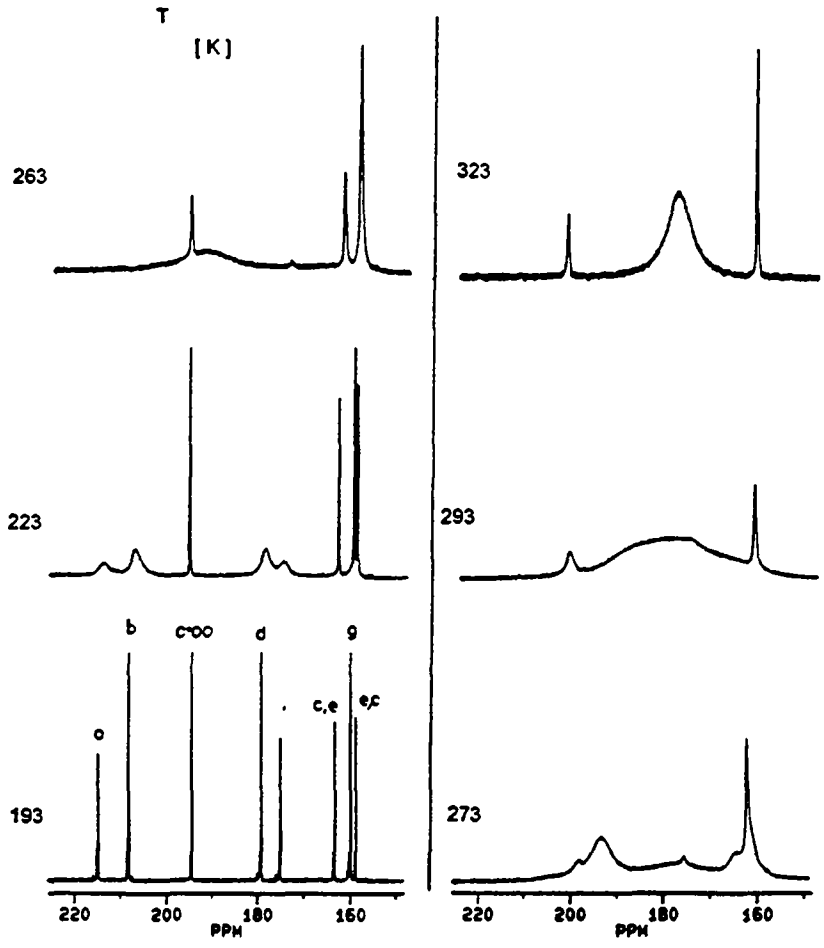


Fig. 4.24: Spectres ^{13}C-NMR de VI à température variable

Les spectres ^{13}C-RMN (Fig. 4.24) que nous avons enregistrés dans un domaine de température et allant jusqu' à 323 K, montrent la présence d'autres processus d'échanges. En effet à 253 K, les signaux à 164,2 et 160,5 ppm s'élargissent et à 263 K toutes les résonances, y compris celles attribuées aux ligands carbéniques sont impliquées dans les processus dynamiques. Nous avons donc entrepris une étude 2D-NOESY à ces températures supérieures afin de déterminer la nature des processus observés par l'analyse des spectres de la figure 4.24. Le spectre 2D-NOESY (Fig. 4.25) que nous avons enregistré avec un temps de mélange de 100 ms à la température de 243 K montre une seule connectivité à savoir: (*e* ou *c*) ↔ *g*. Il doit s'agir de *la rotation des CO apicaux* (l'échange des trois carbonyles *e* et *g*) et qui nous permet d'attribuer la résonance à 164,2 ppm au carbonyle *e* et celle à 156,9 ppm au carbonyle axial *c*. Il est à noter que les carbonyles *a, b, f* et *d* puisqu'ils échangent rapidement, ne sont plus visibles sur le spectre à deux dimensions de la figure 4.24. A 263 K, un autre processus dont nous n'avons pas pu déterminer la nature exacte, est responsable de l'élargissement des signaux des ligands carbéniques et du carbonyle axial *c*. En effet, le spectre ^{13}C-RMN à 323 K indique que tous les signaux s'interéchangent mutuellement.

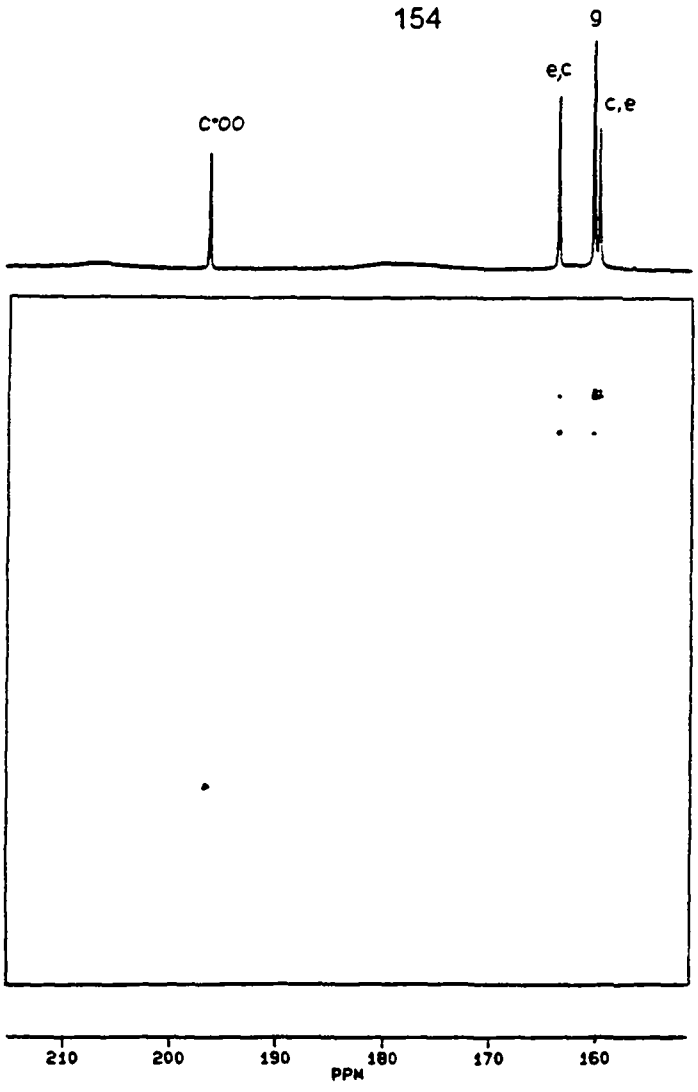


Fig. 4.25: Spectre 2D-NOESY de VI à 243 K

La présence d'un deuxième ligand carbénique a les conséquences suivantes:

1.- Le dérivé disubstitué de $Ir_4(CO)_{12}$ comporte en solution des carbonyles pontés. La forme dépontée du cluster, observée dans le cas de **19**, ne l'est pas ici dans le domaine de température étudié, mais pourrait participer au processus se manifestant au dessus de 260 K.

2.- Le mécanisme de plus basse énergie d'activation de VI est le *merry-go-round* autour de la face basale. La rotation des apicaux est le processus qui intervient après cet échange. Un troisième processus dérivé d'un changement de face ou faisant intervenir un intermédiare déponté, est responsable de l'élargissement, des signaux du carbonyle axial et des deux ligands carbéniques.

3.- Nous avons vu que dans le domaine de température allant de 193 à 253 K, les ligands carbéniques ne participent pas directement aux mécanismes d'échange de VI. Nous pouvons donc conclure que la présence d'un deuxième ligand L est un obstacle pour le deuxième *merry-go-round*.

$Ir_4(CO)_9(\overline{COCH_2CH_2O})_3$ (20)

En solution, ce dérivé trisubstitué a un isomère principal (à plus 98 %) de symétrie C_{3v} et son spectre ^{13}C-RMN présente 4 singulets principaux d'intégrations égales à δ 219,2 (*a*); 196,8 (*COO*); 180,7 (*d*); 163,1 ppm (*g*). Son attribution ne donne lieu à aucune ambiguïté. Comme nous l'avons vu au chapitre 4.2, d'autres isomères structuraux ont été observés (environ 2 %). Il est important de rappeler que **20** est pratiquement insoluble dans les solvants organochlorés et que nous avons été obligé de l'étudier dans le TMPA contrairement à de **19** ,**21** et **VI**. Un spectre 2D-NOESY (Fig. 4.26) à 253 K avec un (temps de mélange de 100 ms) montre une seule connectivité dynamique *a* ↔ *d* des signaux à 219,2 et 180,7 ppm. Cet échange est dû à six carbonyles: les trois carbonyles pontés et les trois carbonyles radiaux. Il s'agit de nouveau du *merry-go-round*, que nous avons déjà observé pour les dérivés mono- et disubstitués. Ceci est confirmé par l'enregistrement des spectres ^{13}C-RMN (Fig. 4.27) à température variable.

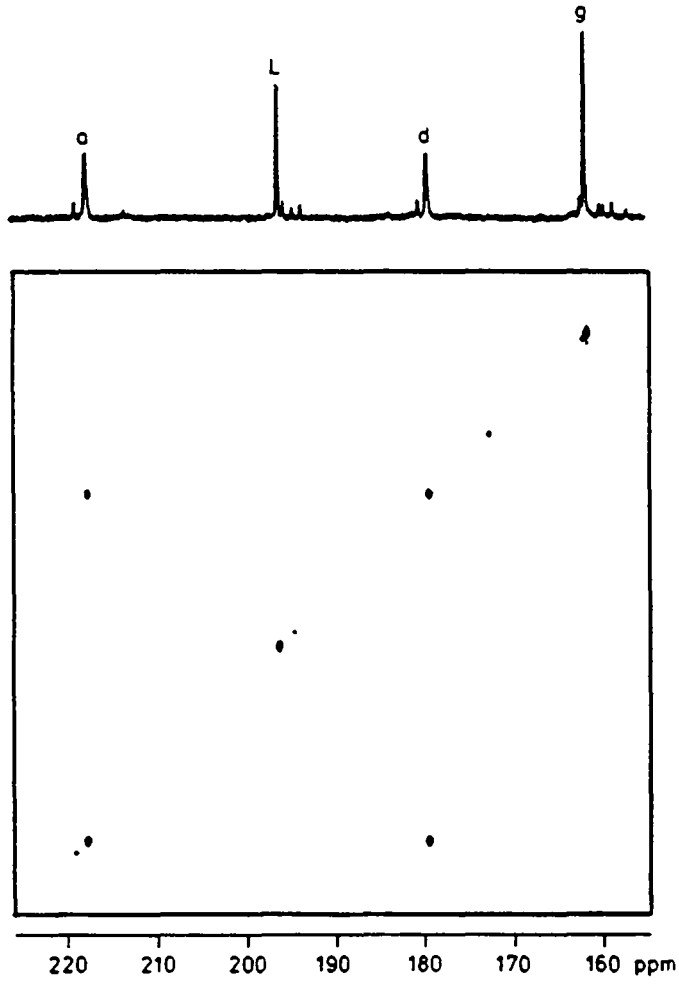


Fig. 4.26: Spectre 2D-NOESY de **20** à 253 K (F1 = 6410 Hz)

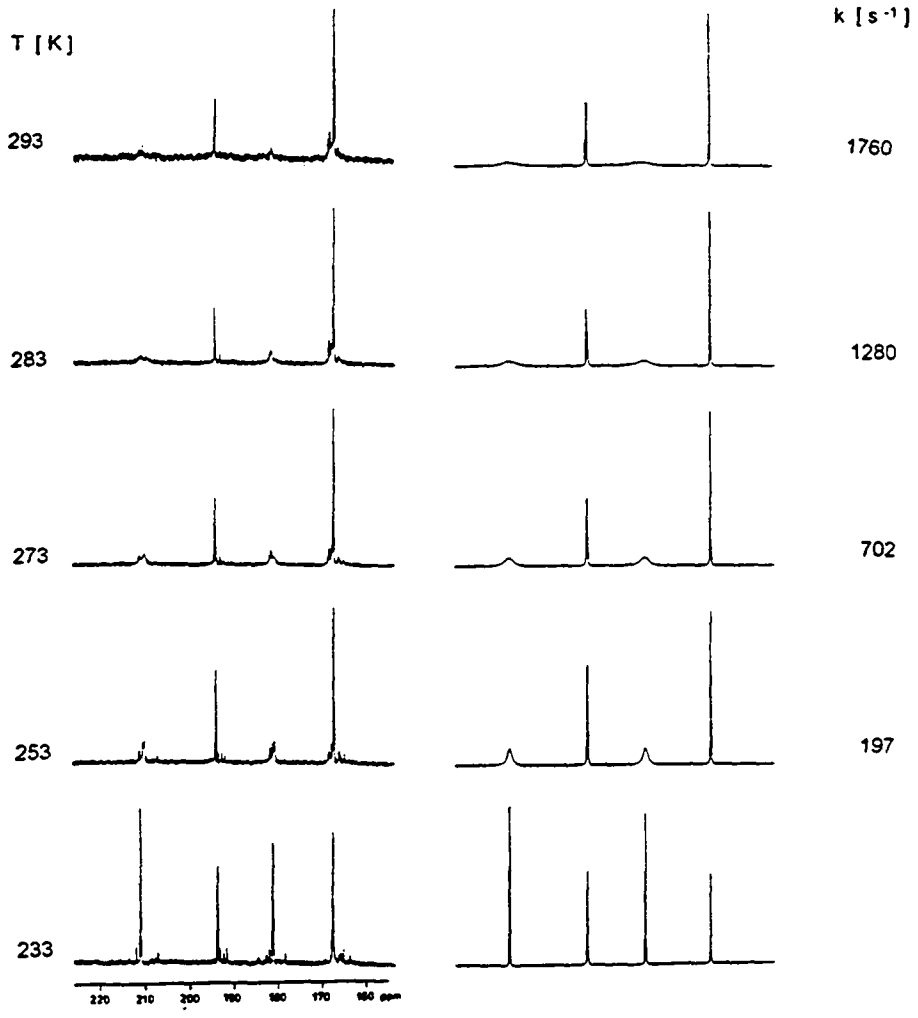


Fig. 4.27: Spectres à ^{13}C-RMN de **20** température variable

La simulation des spectres a posé des problèmes pour deux raisons. D'une part, la faible solubilité de **20** dans les solvants deutérés ordinaires implique l'utilisation d'un standard interne qui a comme conséquence de provoquer des inhomogénéités du champ magnétique. Deuxièmement, la présence des autres isomères même minoritaires gêne la simulation des signaux, surtout dans le domaine des grandes vitesses d'échange. Les valeurs des constantes de vitesse k du *merry-go-round* calculées à l'aide de la matrice d'échange ci dessous, sont reportées dans le tableau suivant:

$(a, a) = (d, d) = -k$; $(a, d) = (d, a) = k$

T [K]	k [s^{-1}]
253	197 ± 11
263	397 ± 24
273	795 ± 41
288	1280 ± 190
293	1760 ± 341

Le calcul des paramètres d'activation à l'aide de l'équation d'*Eyring* (Fig. 4.28) donne les résultats suivants: $\Delta G^{\ddagger}$ = 53,6 ± 0,6 kJ/mol à 25°C pour *le merry-go-round.*

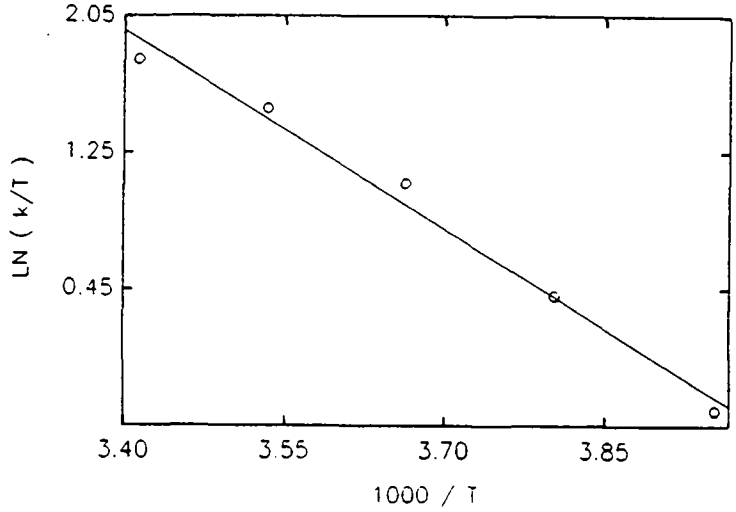


Fig. 4.28: Régression linéaire d'*Eyring* de **20** pour le *merry-go-round*

En conclusion, nous pouvons dire que le *merry-go-round* est le processus de **20** ayant la plus basse énergie d'activation. Par le fait que les trois carbonyles apicaux sont identiques, nous ne pouvons pas savoir si la *rotation des CO apicaux* a lieu, puisqu'il ne peut y avoir d'élargissement de la résonance due aux carbonyles apicaux *g*.

$Ir_4(CO)_9(COD)(\overbrace{COCH_2CH_2O}) $ (21a, 21r)

Comme nous l'avons vu dans le § 4.1, ce cluster a été préparé dans l'optique d'obtenir le composé monosubstitué **19**. Le déplacement du COD par le CO se faisant plus difficilement que le bromure, $[Ir_4Br(CO)_{11}]^-$ a donc été préféré pour la synthèse de **19**. Son comportement fluxionnel mérite cependant d'être examiné. A basse température et en solution, **21** a deux isomères: le COD chélate un atome d'iridium et le carbène est lié à un atome d'iridium de la face basale, soit en position axiale (**21a**), soit en position radiale (**21r**). A - 73°C, le rapport entre les deux isomères vaut environ 4,5 en faveur de **21a**. Si l'on examine les spectres VT-^{13}C-RMN (Fig. 4.29) et VT-^{1}H-RMN, on remarque que le rapport entre les deux isomères varie réversiblement avec la température, il y a donc un équilibre d'isomérisation.

Le tableau qui suit présente les valeurs de la constante d'équilibre K = **[21a]** / **[21r]**, calculées d'après les intégrations relatives des signaux des carbonyles a_A et a_R en ^{13}C-RMN.

T [K]	K
200	4,46
220	3,50
240	2,79
250	2,60
260	2,32

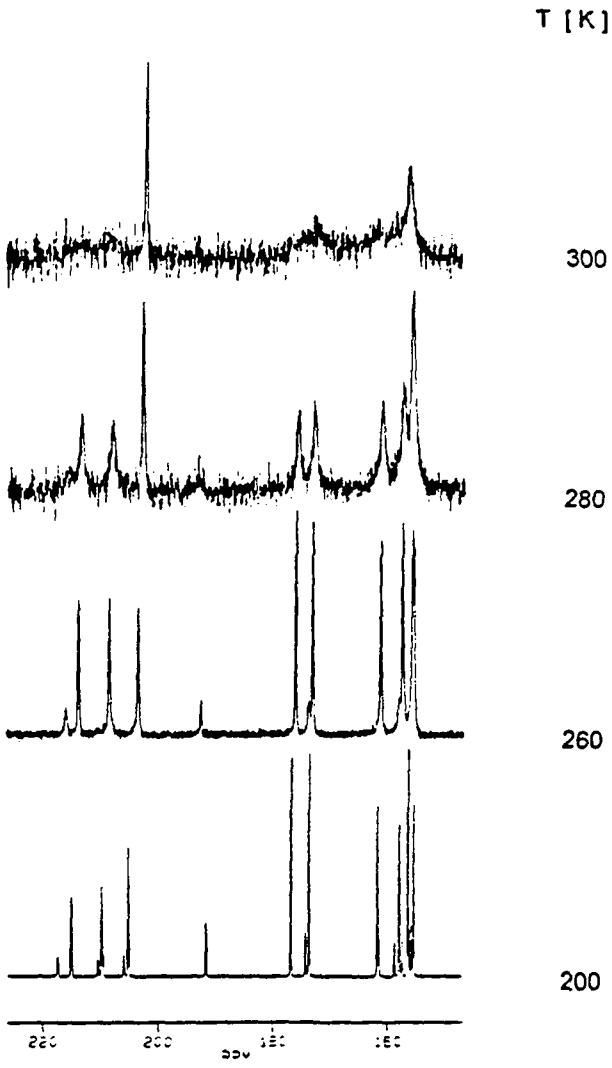


Fig. 4.29: Spectre ^{13}C-RMN de **21** à température variable

Après linéarisation de la loi de *Gibbs*, nous avons calculé les paramètres thermodynamiques à l'aide du programme ITERAT [93.5]:

$\Delta H° = - 4,7 \pm 0,4$ KJ mol^{-1}

$\Delta S° = -11,0 \pm 2$ J mol^{-1} K^{-1}

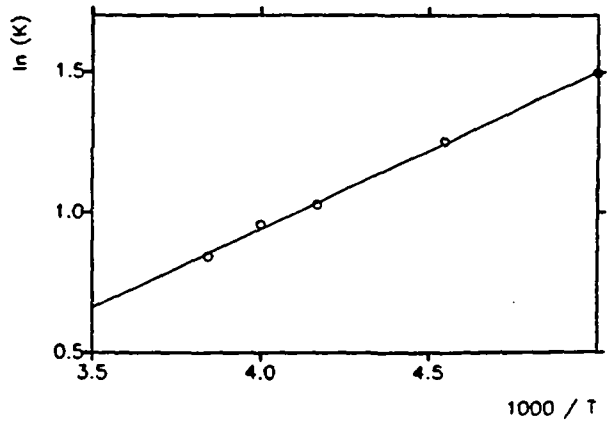


Fig. 4.30: Régression linéaire de *Gibbs* pour l'isomérisation de **21**

Avant cette étude, les attributions des signaux, groupés par isomère, sont les suivantes (indice A et R = axial et radial, respectivement):

isomère axial: 217,6 (s); 212,1 (s), 207,0 (s), a_A, b_A, b'_A; 194,0 (s), $*COO_A$; 177,7 (s), 174,4 (s), f_A et d_A; 162,1 (s), e'_A ou c_A; 158,2 (s), g_A ou e_A; 156,5 (s), e_A ou g_A; 155,7 (s), c_A ou e'_A.

isomère radial: 220,1 (s), 213,4 (s), 207,8 (s),a_R, b_R, b'_R; 211,9 (s), $*COO_R$; 175,1 (s), d_R; 161,9 (s), c_R, e'_R; 159,0 (s); 157,8 (s); 156,4 (s) g_R, e_R, h_R; 156,0 (s), c_R ou e'_R.

Afin d'examiner, selon quel mécanisme d'échange se fait l'isomérisation des carbonyles, et éventuellement du carbène, nous avons entrepris une étude à deux dimensions pour déterminer les connectivités. Malheureusement, la faible concentration de l'isomère radial ne permet pas d'observer ses pics croisés sur un spectre 2D-NOESY.

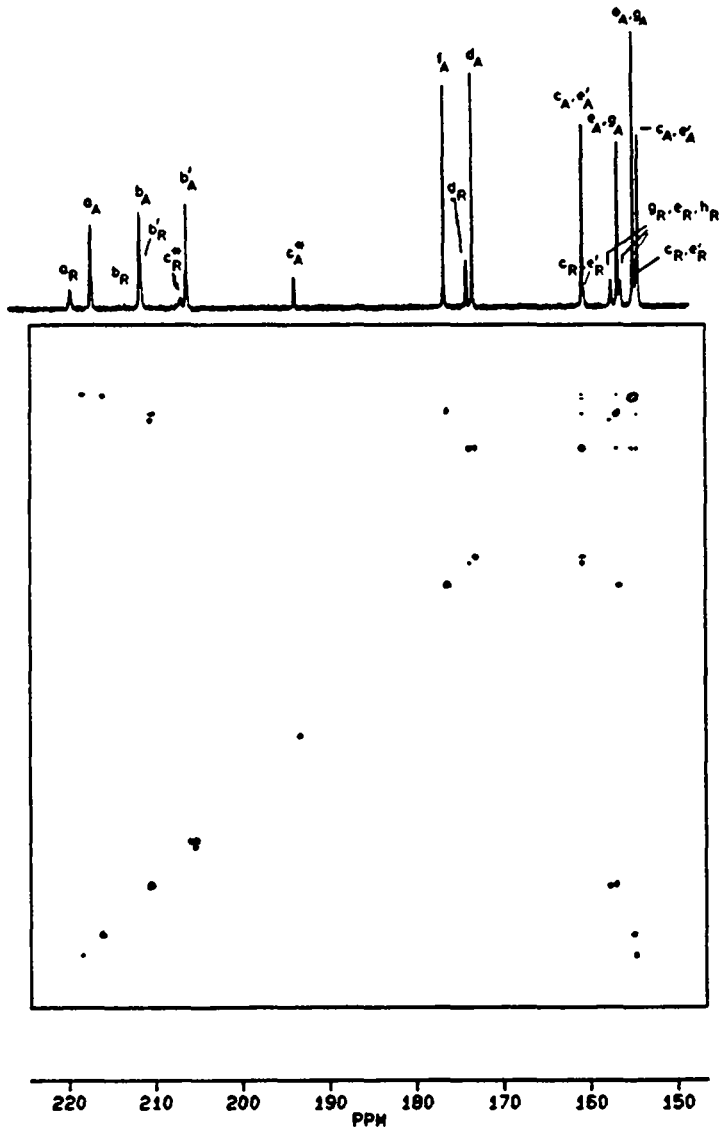


Fig. 4.31: Spectre 2D-NOESY de **21** à 243 K

Le spectre 2D-NOESY (Fig. 4.31) enregistré à 243 K avec un temps de mélange de 100 ms ne montre que les connectivités concernant l'isomère majoritaire, c'est-à-dire celui où le carbène se trouve en position axiale. Nous nous trouvons donc face à deux situations: d'une part, les deux isomères comme nous l'avons vu auparavant s'interéchangent et d'autre part, ils sont fluxionnels puisqu'il y a échange entre des carbonyles du même isomère. Les connectivités du spectre de la figure 4.31 sont données dans le tableau suivant:

217,6 (a_A, b_A, b'_A)	↔	156,5 (e_A ou g_A) ou 155,7 (c_A ou e'_A).
212,1 (a_A, b_A, b'_A)	↔	158,2 (g_A ou e_A)
177,7 (f_A ou d_A)	↔	158,2 (g_A ou e_A)
174,4 (d_A ou f_A)	↔	162,1 (e'_A ou c_A)
158,2 (g_A ou e_A)	↔	156,5 (e_A ou g_A) et 155,7 (c_A ou e'_A).

Il est à noter que les signaux à 194,0 ppm que nous avons attribués au ligand carbénique et celui à 207,0 ppm n'échangent pas. Malgré les essais effectués et compte tenu de la grande incertitude concernant l'attribution des résonances des deux isomères, il nous a été impossible de postuler un mécanisme tenant compte de toutes les connectivités dynamiques observées. De plus, le fait que l'isomère radial n'est pas observable sur un spectre 2D-NOESY ne facilite certainement pas les choses. Cependant nous pouvons tirer les conclusions suivantes:

1.- Il y échange non mutuel entre les deux isomères coexistant au moins entre -73 et 10°C.

2.- Les deux isomères sont fluxionnels et leur isomérisation est probablement issue de plusieurs processus intramoléculaires d'échanges de sites des CO non identifiés. Parmis ceux-ci, le seul qui permette au ligand de passer d'une position radiale à une position axiale et inversement est un changement de face basale.

2. Les dérivés disubstitués

$Ir_4(CO)_{10}(COD)$ (IX).

La fluxionnalité de ce complexe, étudiée par *A. Strawczynki*, a fait aussi l'objet d'une récente publication [88.6]. Afin de nous permettre une étude comparative avec nos dérivés analogues de $Ir_4(CO)_{12}$, $Ir_3Rh(CO)_{12}$ et de $Ir_2Rh_2(CO)_{12}$ nous résumons dans ces deux points la fluxionnalité de **IX**:

1.- Le processus responsable de la fluxionnalité de **IX** est un changement de face dont le mécanisme passe par un intermédiaire déponté. Ce mécanisme est analogue à celui proposé par *Mann et al* [83.2] pour les clusters monosubstitués avec une phosphine.

2.- Ce processus est responsable de la coalescence des signaux des carbonyles et aussi de la coalescence des protons radiaux et axiaux du COD en ^{1}H-RMN-VT. L'énergie libre d'activation du processus vaut 43,8 ± 0,4 kJ/mol à 298 K.

$Ir_4(CO)_{10}$(NBD) (IX).

La synthèse de **IX** est connue [86.1], mais pas sa dynamique intramoléculaire. Avant ce travail, l'attribution des résonances est la suivante:

207,5 (s, 2), *a*; 198,2 (s, 1), *b*; 170,4 (s, 2), *d*; 158,6 (s, 2), *c* ou *g*; 151,7 (s, 2), *c* ou *g*; 151,4 ppm (s, 2), *e*.

Les résonances des carbonyles apicaux *g* et axiaux *c* se trouvant en position pseudo-*trans* mutuelles ne peuvent pas être distingués mais ceci reste sans conséquence pour la discussion qui suit.

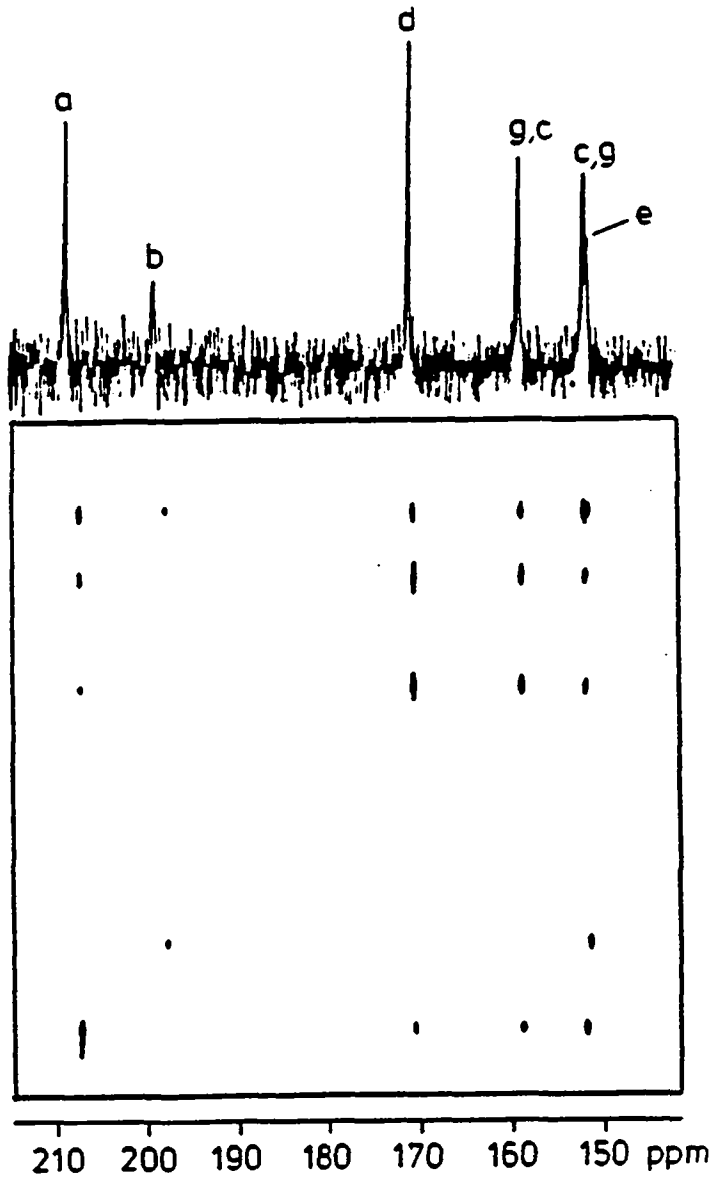


Fig. 4.32: Spectre 2D-NOESY de **IX** à 203 K

Un spectre 2D-NOESY (Fig. 4.32) à 203 K avec un temps de mélange de 100 ms permet d'observer les connectivités suivantes:

$$a \leftrightarrow (a, c \text{ ou } g);\ b \leftrightarrow e;\ c \leftrightarrow (a, g \text{ ou } c);\ d \leftrightarrow (d, g \text{ ou } c)$$

Nous avons vu au chapitre 4.1 que les spectres ^{1}H-RMN-TV présentaient la coalescence des résonances des hydrogènes des doubles liaisons (radiale et axiale) de la dioléfine. On peut donc admettre que dans un domaine de température allant jusqu'au moins 283 K, la dioléfine reste coordinée à l'atome d'iridium. Un changement de face basale permettrait d'expliquer l'échange des hydrogènes radiaux et axiaux. Ce processus est identique à celui que nous avons observé pour **10** et **11** et à celui proposé par *A. Strawczynski* [88.3] comme processus de plus basse énergie d'activation pour le dérivé analogue $Ir_4(CO)_{10}(COD)$ (**IX**).

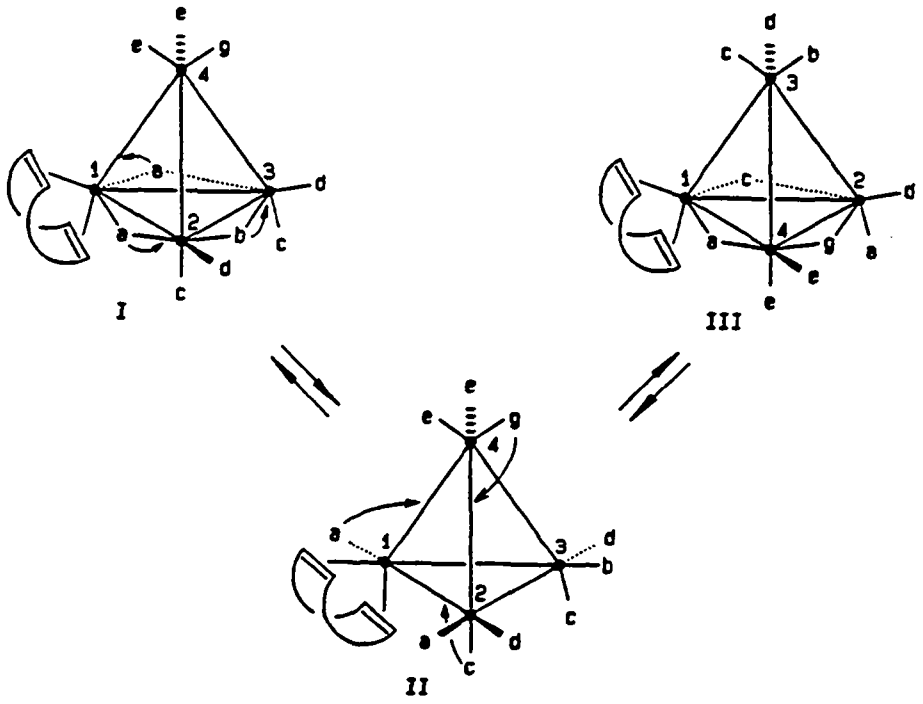


Fig. 4.33: Mécanisme de changement de face passant par un intermédiaire déponté

Ce processus est caractérisé par les échanges suivants:

$$a \rightarrow (a, c);\ b \rightarrow e;\ c \rightarrow (a, g);\ d \rightarrow (d, g);\ e \rightarrow b;\ g \rightarrow (c, d).$$

Dès lors, le signal à 158,6 ppm est assigné au carbonyle *c*; l'assignement inverse (g à 158,6 ppm) est incompatible avec les échanges observés et notamment $b \leftrightarrow e$.

Les paramètres d'activation ont été obtenus par la simulation, bien plus facile, des spectres ^{1}H-RMN à température varible de la figure 4.34.

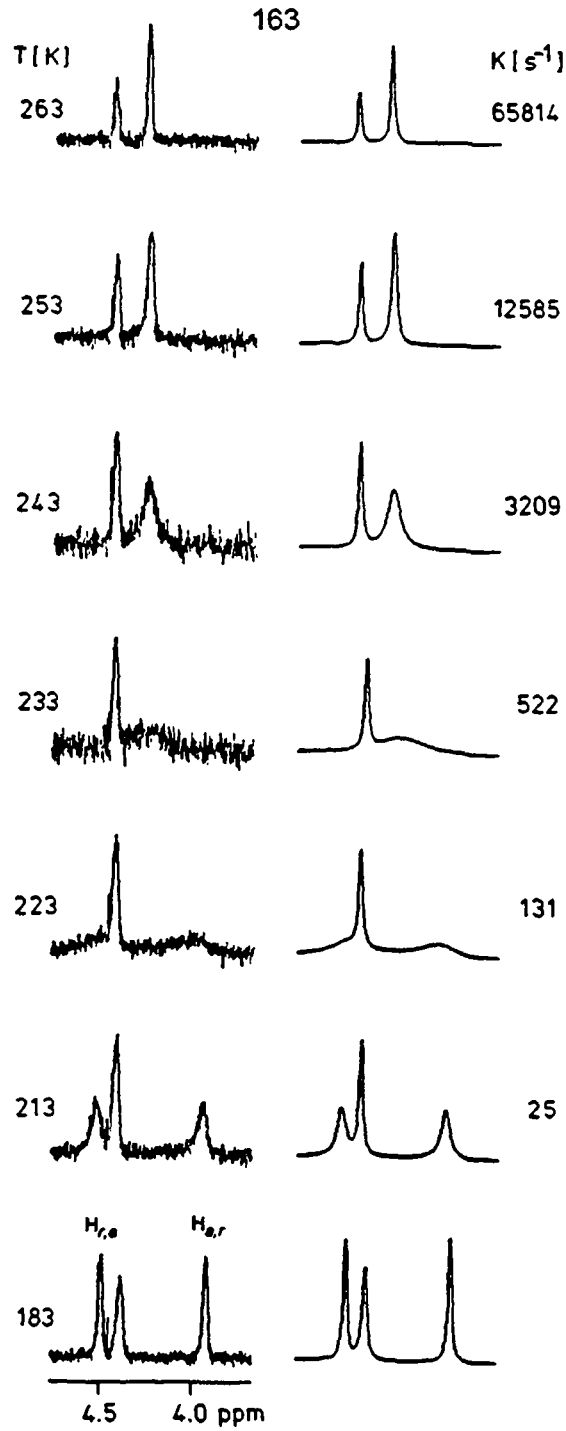


Fig. 4.34: Spectres ^{1}H-RMN à température variable de **IX**

Les résultats de la simulation des spectres ^{1}H-RMN figurent dans le tableau ci-dessous:

T [K]	k [s^{-1}]
213	25 ± 1
223	131 ± 8
233	522 ± 43
243	3208 ± 285
253	12585 ± 1014
263	65814 ± 13169

Nous obtenons un $\Delta G^{\ddagger}$ de 36,3 ± 0,8 kJ/mol à 298 K pour le *changement de face* de **IX**.

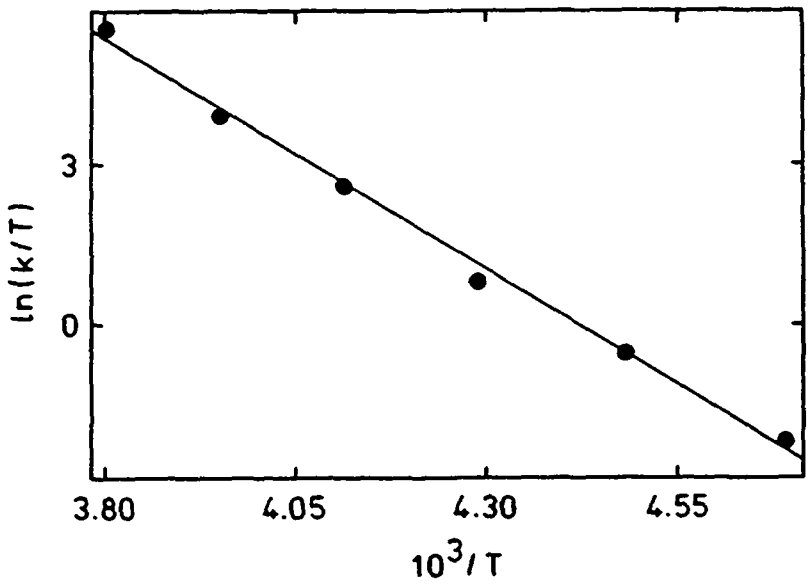


Fig. 4.35: Régression linéaire de *Gibbs* pour le *changement de face* de **IX**

3. Les dérivés tétrasubstitués et pentasubstitués.

a) les dérivés tétrasubstitués

Dans ce paragraphe, nous présentons la dynamique intramoléculaire de: $Ir_4(CO)_8(NBD)_2$ (**XII**), $Ir_4(CO)_8(COD)_2$ (**X**) et $Ir_4(CO)_8(COD)(NBD)$ (**22**), ainsi que $Ir_4(CO)_7(NBD)_2(PMePh_2)$ (**XVI**) qui est le seul composé pentasustitué que nous avons synthétisé.

Comme nous l'avons vu au chapitre 2, l'attribution des résonances ne pose pas de problème pour les carbonyles pontés et radiaux, mais une ambiguïté subsiste entre les résonances des carbonyles apicaux et axiaux *e* et *c* se trouvant en position pseudo-*trans* mutuelles.

$Ir_4(CO)_8(NBD)_2$ (XII)

Avant cette étude, l'attribution des résonances de (**XII**) est la suivante:
207,5 (s, 2), *a*; 198,2 (s, 1), *b*; 170,4 (s, 2), *d*; 158,6 (s, 2), *e* ou *c*;151,7 (s, 2), *g*; 151,4 ppm (s, 2), *e* ou *c*.

Si l'on élève la température de 183 K à 283 K (Fig. 4.36), on constate uniquement l'élargissement et la coalescence des signaux à 158,6 et 151,4 ppm. Ce résultat est

confirmé par le spectre 2D-NOESY (Fig. 4.36), enregistré à 213 K et avec un temps de mélange de 100 ms, qui révèle la présence d'une seule connectivité (*e* ou *c*) ↔ *g* .

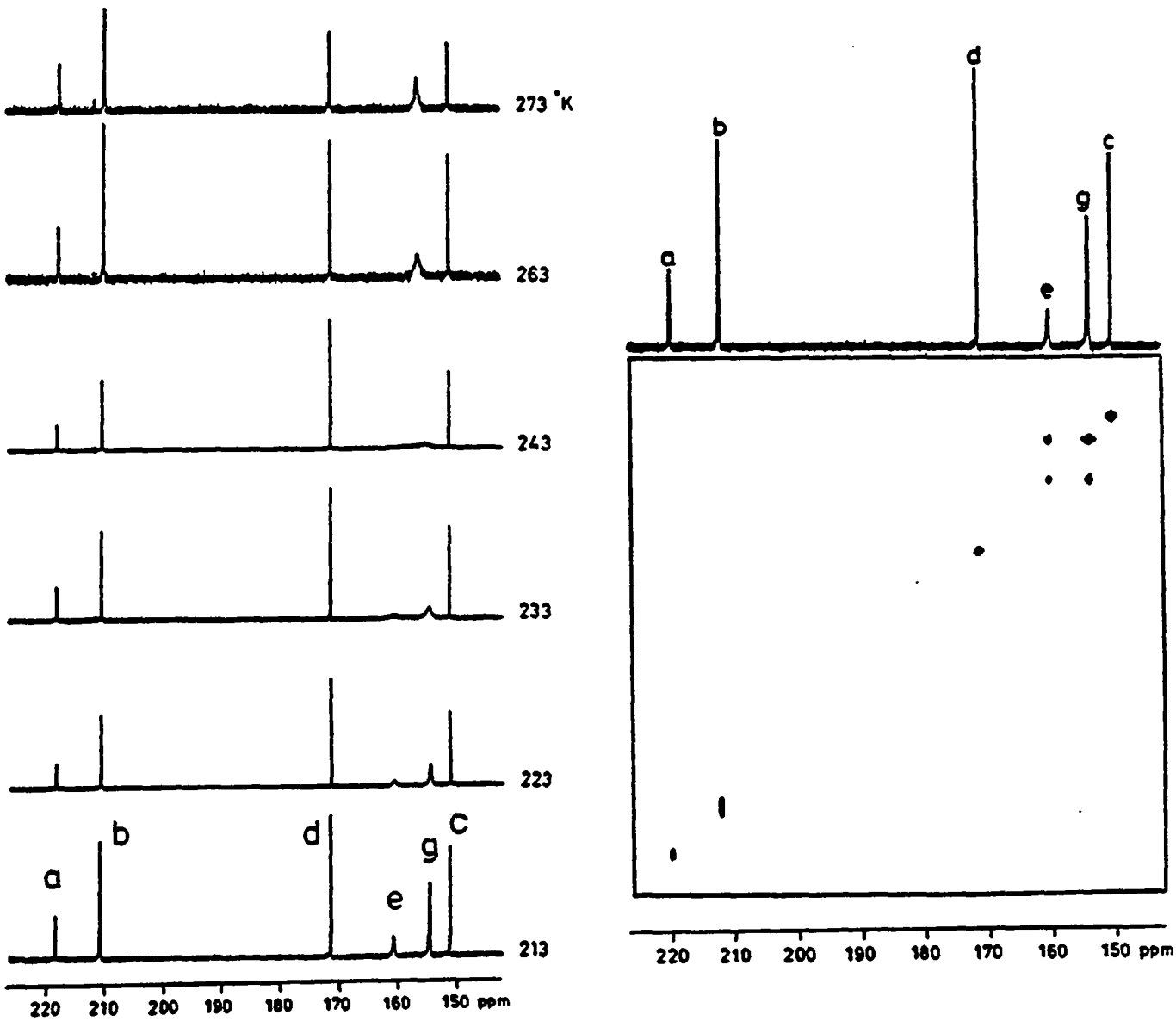


Fig. 4.36: Spectres ^{13}C-RMN de **XII** à température variable et spectre 2D-NOESY de **XII** à 213 K (MT = 100 ms)

Il s'agit clirement de la *rotation des CO apicaux* e et *g*. Par conséquent, le signal à 151,4 ppm, qui ne participe pas à l'échange, peut être attribué au carbonyle *c* se trouvant en position axiale par rapport à la face basale.

Les résultats de la simulation des spectres que nous avons fait en utilisant les éléments matriciels suivants : (*g*, *e*) = k/ 2; (*e*, *g*) = k; (*e*, *e*) = - k; (*g*, *g*) = - k/2, sont reportés dans le tableau suivant:

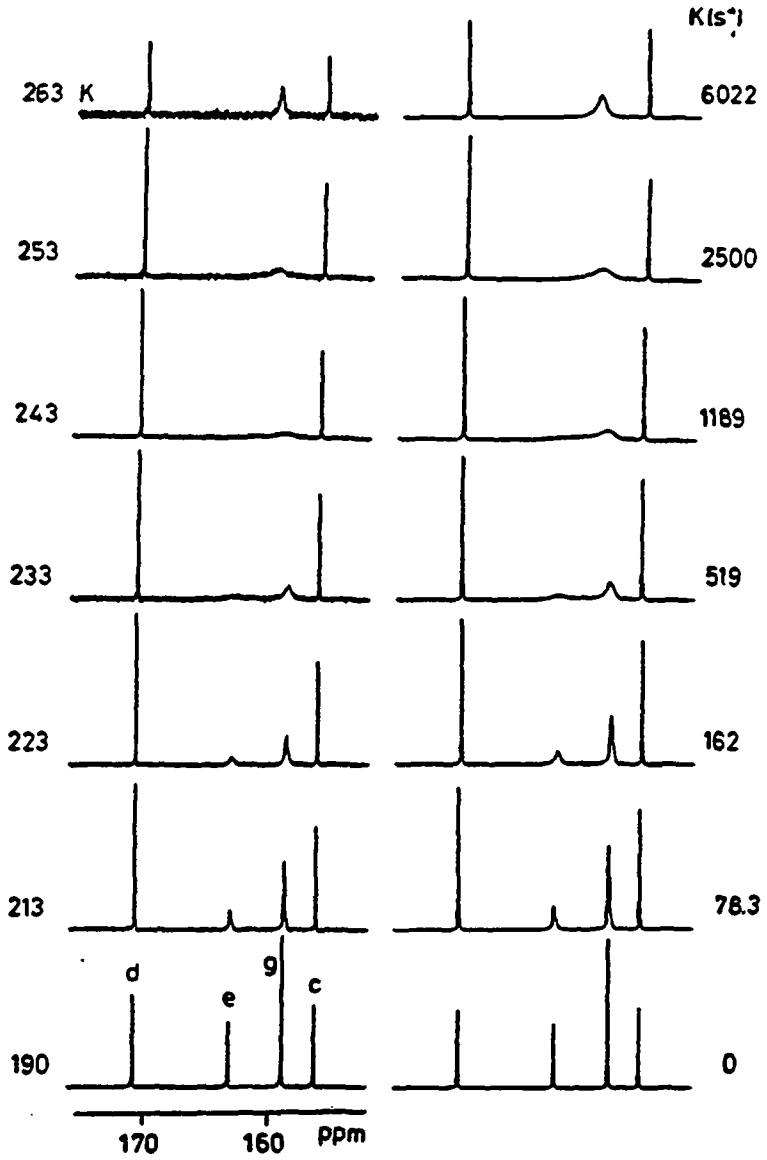


Fig. 4.37: Simulation des spectres ^{13}C-RMN de **XII** à température variable

T [K]	k *rotation des apicaux*
213	78 ± 11
223	162 ± 14
233	519 ± 34
243	1189 ± 51
253	2500 ± 98
263	6022 ± 267
273	8785 ± 970
283	14918 ± 1671

$\Delta G^{\ddagger}$ = 46,7 ± 0,6 kJ/mol à 25°C pour *la rotation des CO apicaux*

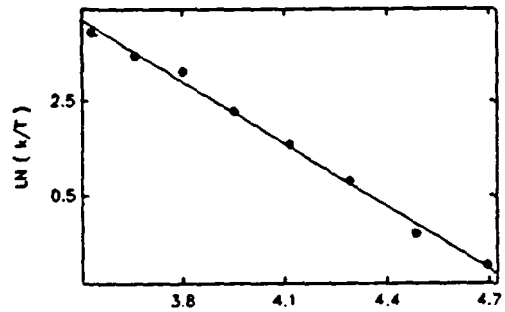


Fig. 4.38: Régression linéaire d'Eyring de la *rotation des CO apicaux* de **XII**

$Ir_4(CO)_8(COD)_2$ (X)

L'allure générale du spectre ^{13}C-RMN à basse température ainsi que l'attribution de ce dernier donne lieu aux mêmes ambiguïtés que nous avons rencontrées pour **XII**. Avant cette étude le spectre de **X** est le suivant:

220,2 (m, 1), *a*; 212,1 (m, 2), *b*; 176,3 (s, 1), *d*; 162,1 (s, 1), *e* ou *c*; 156,6 (s, 2), *g*; 154,4 ppm (s, 1), *c* ou *e*.

Le spectre du même composé mais à notre avis bien trop enrichi, reporté par *Shapley et al* [78.1] est identique, compte tenu d'une différence de 0,5 ppm.

Compte tenu de la différence d'environ 0,5 ppm, le spectre est identique au notre. Le comportement dynamique de **X** devrait être identique à celui de **XII**. Ceci est confirmé par une expérience 2D-NMR ainsi que par l'enregistrement des spectres à température variable. Le spectre 2D-NOESY (Fig. 4.39) à 290 K avec un temps de mélange de 100 ms montre une seule connectivité due aux carbonyles apicaux (*e* ou *c*) ↔ *g*. Il s'agit bien de la *rotation des CO apicaux e* et *g*, que nous avons déjà observée auparavant. Nous pouvons lever l'incertitude et attribuer le signal à 155,4 (*155,0 e ou c* selon [78.1]) ppm au carbonyle axial *c* ne participant pas à cet échange. Par conséquent, la résonance à 162,1 (*162,5 e ou c* selon [78.1]) ppm est due au carbonyle apical *e*. Les résultats de la simulation en utilisant les mêmes éléments matriciels que pour **XII** sont reportés dans le tableau suivant:

T [K]	k *rotation des apicaux*
270	5 ± 1
280	19 ± 2
290	49 ± 3
300	88 ± 6
305	136 ± 8
310	176 ± 9
320	378 ± 14
330	702 ± 29

$\Delta G^{\ddagger}$ = 62,2 ± 0.4 kJ/mol à 25°C pour *la rotation des CO apicaux*

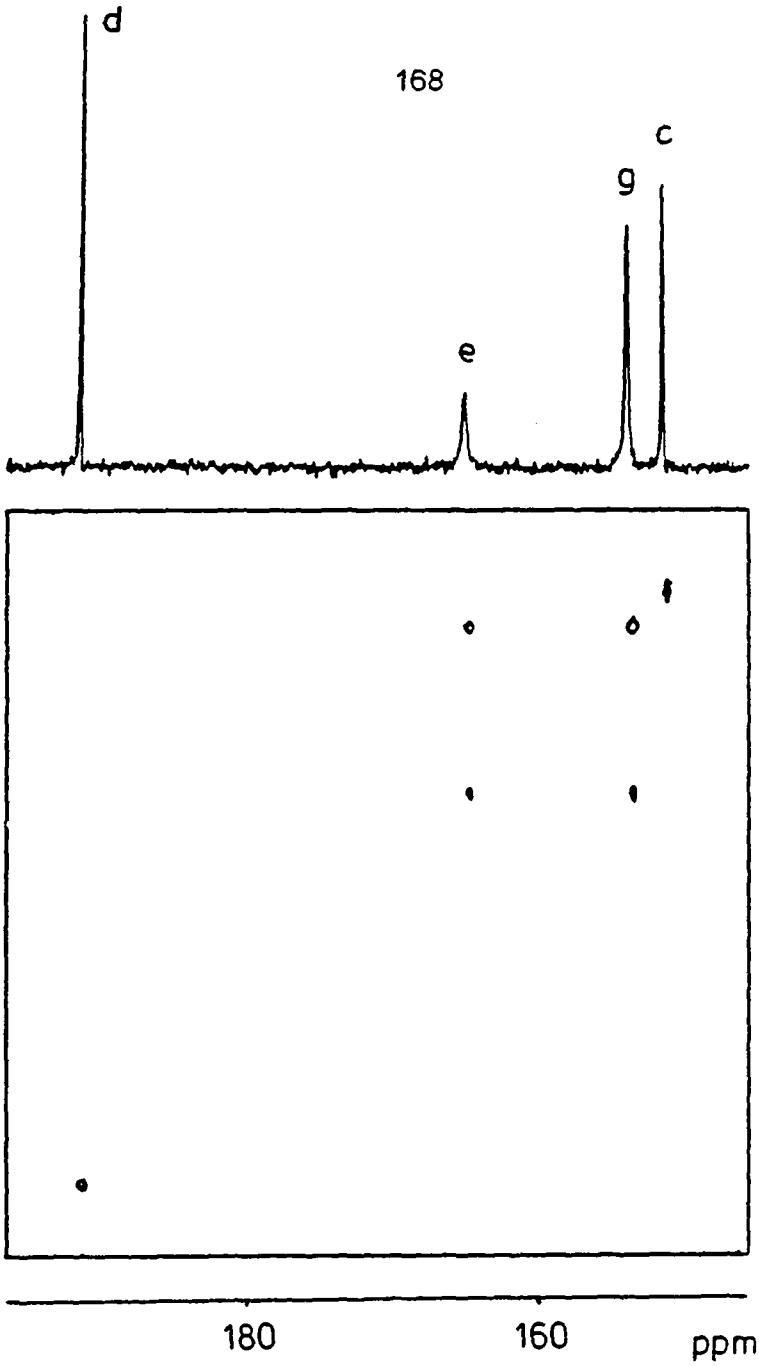


Fig. 4.39: Spectre 2D-NOESY (région des carbonyles terminaux) de **X** à 290 K

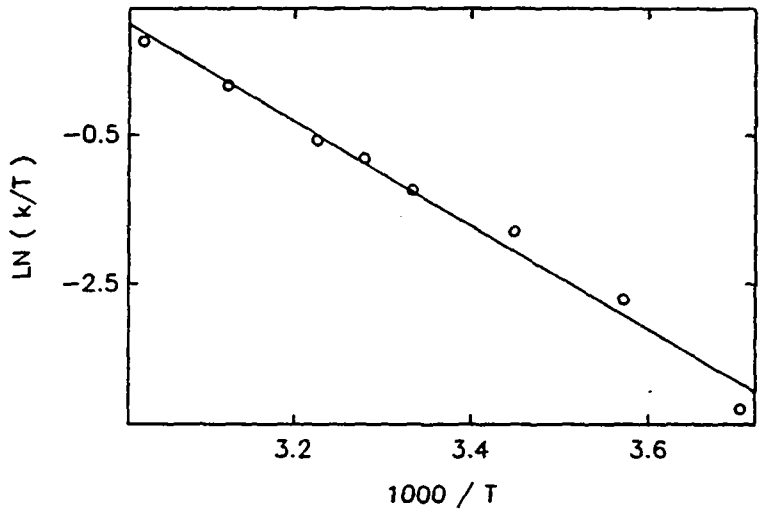


Fig. 4.40: Régression linéaire d'*Eyring* de la *rotation des CO apicaux* de **X**

$Ir_4(CO)_8(COD)(NBD)$ (22).

L'attribution des signaux du spectre ^{13}C-RMN de **22**; qui diffère de celui de **X** et **XII** par la présence de deux ligands non identiques est la suivante:

219,8 (s), *a*; 212,8 (s), *b ou b'*; 209,9 (s), *b ou b'*; 174,6 (s), *d*; 162,1 (s), *e*; 156,7 (s), *g* ou *g'*; 155,8 (s), *g* ou *g'*; 153,8 ppm (s), *c*.

L'enregistrement des spectres ^{13}C-RMN à température variable (Fig. 4.41), montre que le comportement dynamique de **22** est similaire à ceux de **X** et **XII**. En effet, suite au mécanisme de la *rotation des CO apicaux*, nous remarquons la coalescence des résonances que nous avons appelée *g*, *g'* et *e* . L'ambiguité concernant l'attribution des signaux de g et g' n'as donc aucune importance.

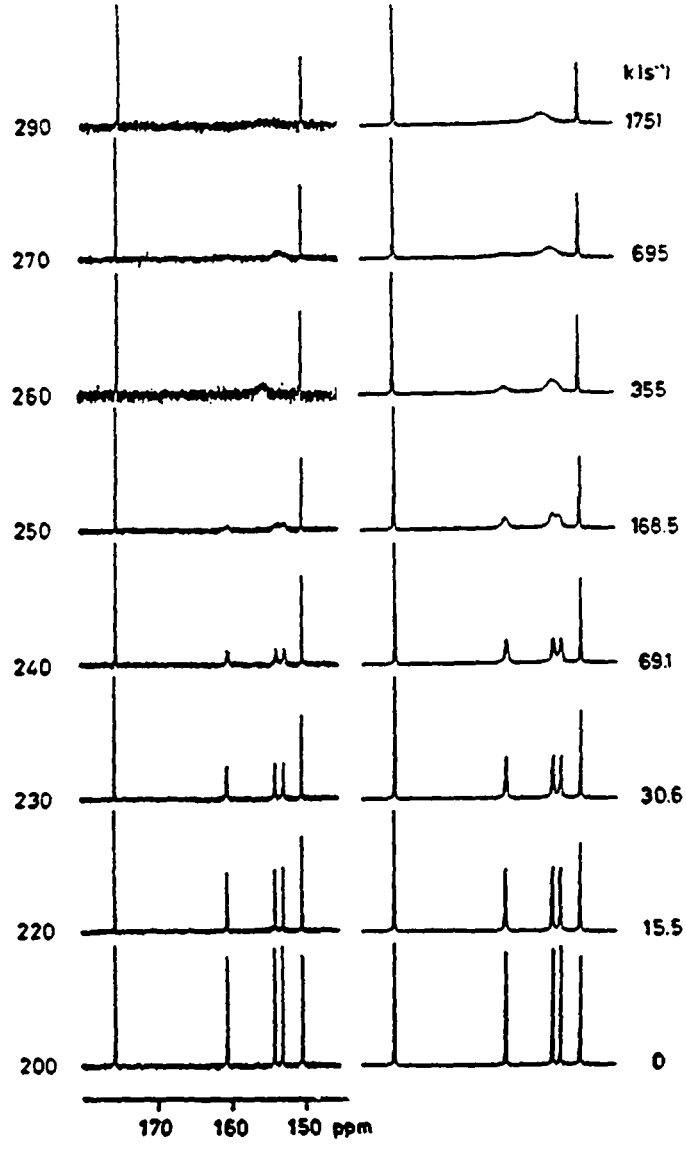


Fig. 4.41: Spectres 13-RMN de **22** à température variable

Les résultats de la simulation des spectres à température variable (Fig. 4.41) utilisant les éléments matriciels suivants : (*g*, *g*) = (*e*, *e*) = (*g'*, *g'*) = $-k_1$; (*g'*, *e*) = (*e*, *g*) = (*g*, *g'*) = k_1, sont reportés dans le tableau suivant:

T [K]	k *rotation des apicaux*
220	15 ± 4
230	31 ± 10
240	69 ± 15
250	168 ± 68
260	355 ± 117
270	695 ± 204
280	1039 ± 277
290	1751 ± 320

$\Delta G^{\ddagger}$ = 53,2 ± 0.4 kJ/mol à 25°C pour *la rotation des CO apicaux* de **22**

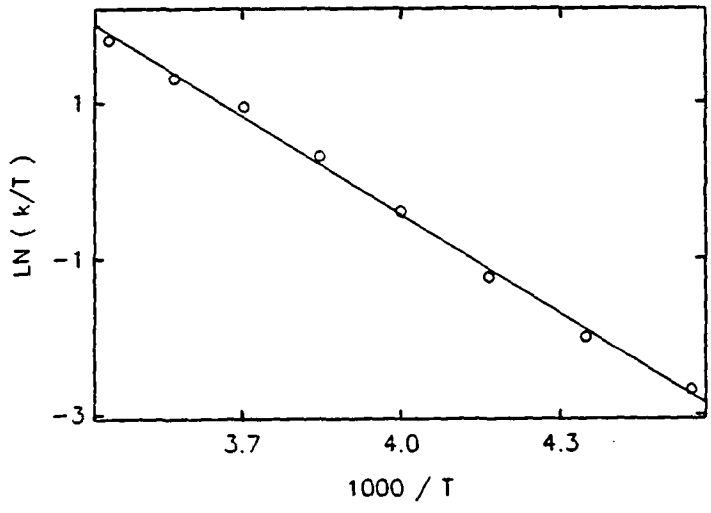


Fig. 4.42: Régression linéaire d'*Eyring* de la *rotation des CO apicaux* de **22**

Les conclusions que nous pouvons tirer de cette étude, se résument ainsi:

1.- La présence de deux dioléfines chélatant deux atomes métalliques de la face basale a pour conséquence d'empêcher le *merry-go-round* et le *changement de face.*

2.- Le seul procéssus fluxionnel observés pour **X**, **XII** et **22** est la *rotation des carbonyles apicaux.*

3.- Le tableau suivant donne les valeurs d'énergie d'activation en kJ/mol obtenues:

Cluster	Ligands	$\Delta G^{\ddagger}_{rotation\ des\ apicaux}$
X	(NBD)(NBD)	46,7 ± 0.6
22	(NBD)(COD)	53,2 ± 0.2
XII	(COD)(COD)	62,2 ± 0.1

On y observe une augmentation moyenne 7,7 kJ/mol par remplacement d'un ligand norbornadiène par un cyclooctadiène. Cette valeur est significative, compte tenu du petit intervalle d'erreur que nous avons eu et confirme nos résultats obtenus auparavant pour les dérivés analogues de **1**.

b) les dérivés pentasubstitués

$Ir_4(CO)_7(NBD)_2(PMePh_2)$ (XVI)

La synthèse de ce cluster pentasubstitué est reportée dans la littérature [87.1], mais pas sa dynamique intramoléculaire.

Comme nous l'avons vu au chapitre 4.1, **XVI** présente en solution deux isomères. La constante d'équilibre K = **[XVIa]/[XVIr]**, mesurée par intégration des signaux en ^{31}P-RMN et ^{13}C-RMN à 183K, vaut 2,5. Les signaux à -41,5 et -9,8 ppm du spectre ^{31}P-RMN à 183 K confirme la présence de deux isomères stucturaux, où la phosphine occupe en effet la position axiale (**XVIa**) ou la position radiale (**XVIr**) par rapport au plan basal.

L'attribution des signaux des deux isomères n'a pas posé de problème et se présente ainsi:

isomère **XVIa**: 222,2 (s), a_A; 220,1 (s), b_A; 176,3 (s), d_A;163,5 (d), e_A; 159,3 ppm (s,), g_A.

isomère **XVIr**: 220,5 (s), a_R; 220,1 (s), b_R; 162,5 (s), c_R ou e_R; 161,5 (s), g_R; 157,2 ppm (s), c_R ou e_R.

Les spectres ^{13}C-RMN à température variable (Fig.4.43) montrent qu'il n'y a pas d'échange entre les carbonyles des deux isomères. Le spectre ^{31}P-RMN à 333 K est identique à celui que nous avons enregistré à de 183 K. A nouveau, nous constatons l'absence d'un équilibre chimique entre les deux isomères et ceci dans un domaine de température compris de 183 à 333 K.

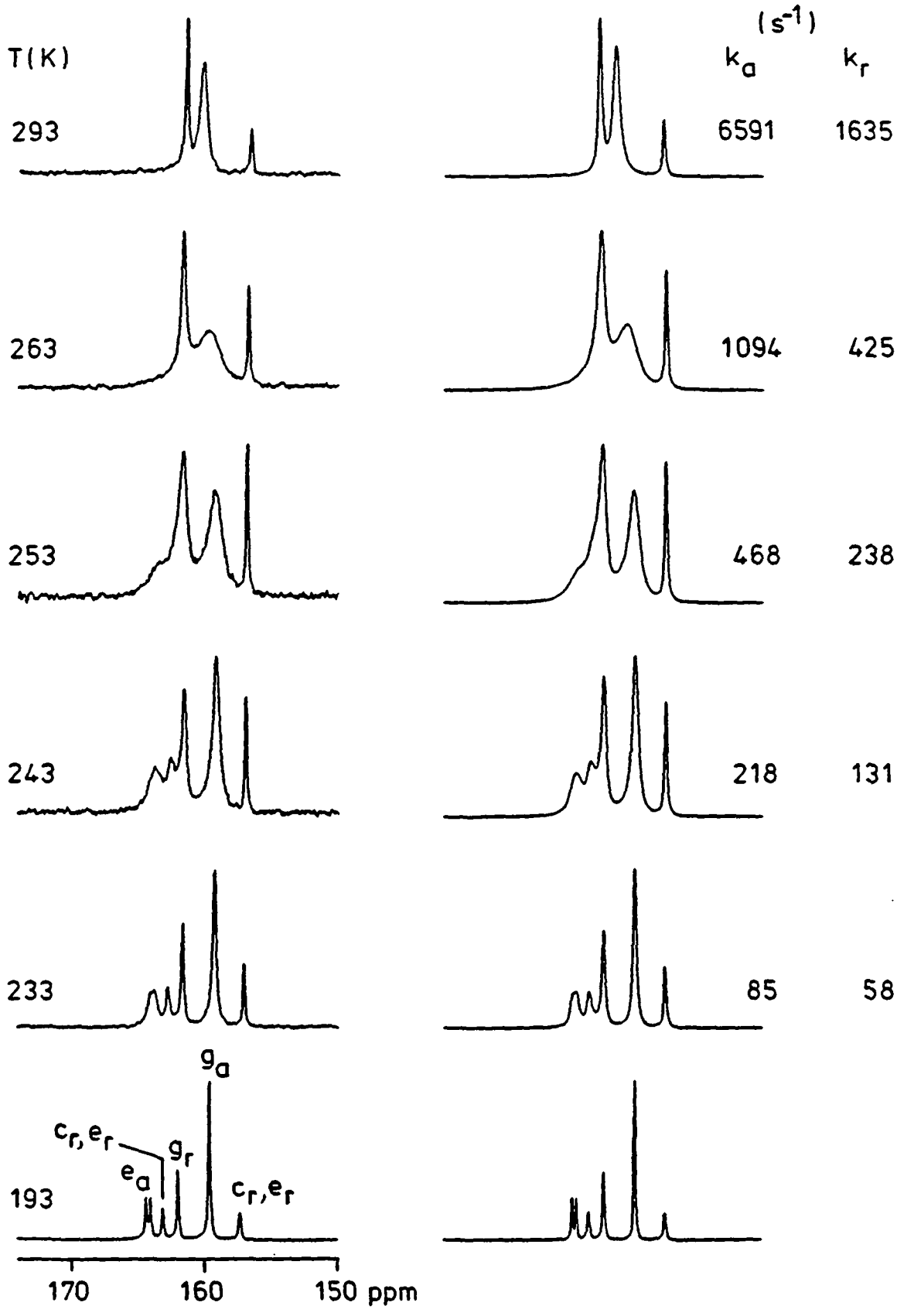


Fig.4.43: Spectres ^{13}C-RMN à température variable de **XVIa** et **XVIr**

Le spectre 2D-NOESY (Fig. 4.44), enregistré à 228 K et avec un temps de mélange de 100 ms révèle cependant la présence de deux connectivités. L'échange, $e_A \leftrightarrow g_A$ (de plus grande intensité) concerne les carbonyles apicaux de l'isomère axial **XVIa**. La deuxième connectivité est observée entre les signaux de l'isomère radial (**XVIr**) à 162,5 (c_R ou e_R) et celui à 161,5 ppm attribué aux carbonyles apicaux g_R. Il s'agit donc du même mécanisme de *rotation des CO apicaux*, qui se fait de façon indépendante dans chacun des deux isomères et que nous résumons dans le tableau qui suit.

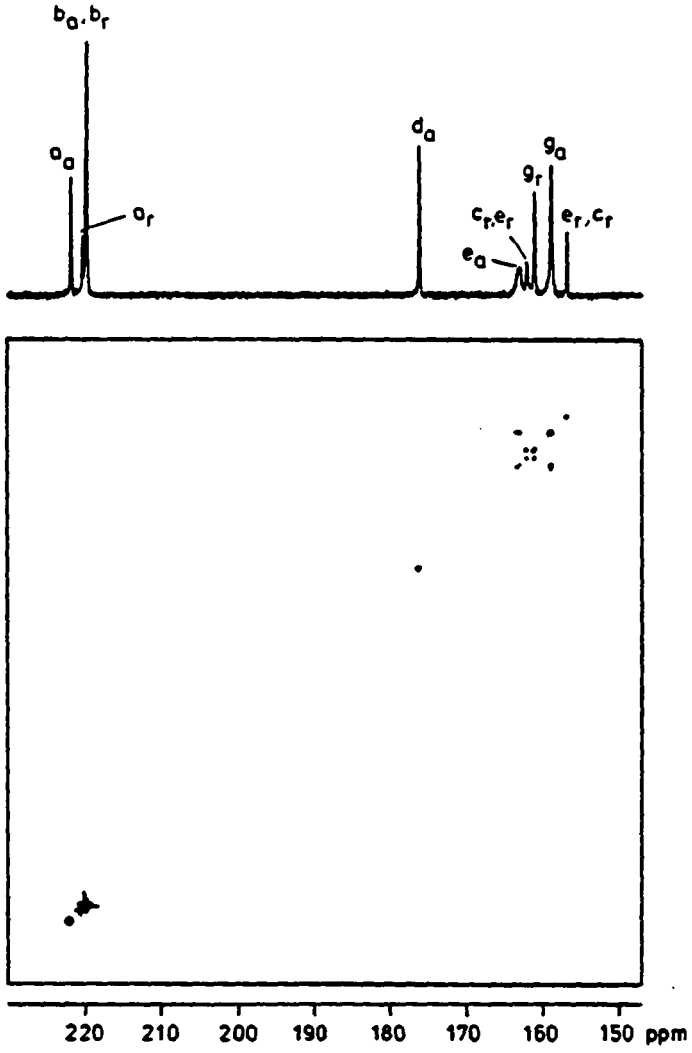


Fig. 4.44: Spectres 2D-NOESY de **XVIa** et **XVIr** à 228K

Isomère	Signaux concernés (δ)	Connectivité	Echange
XVIa	163,5 (e_A) et 159,3 (g_A) ppm	$e_A \leftrightarrow g_A$	$e_A \rightarrow g_A \rightarrow e_A$
XVIr	162,5 (c_R ou e_R) et 161,5 (g_R)	c_R ou $e_R \leftrightarrow g_R$	$e_R \rightarrow g_R \rightarrow e_R$

Il est à noter que l'attribution de la résonance à 162,5 ppm au carbonyle axial c_R est impossible, puisqu'elle entraînerait d'autres échanges de sites, qui ne sont observés ni dans **XVIa**, ni dans **XVIr**.

Les résultats de la simulation des spectres à température variable (Fig. 4.43) utilisant les éléments matriciels suivants: $(g_R, e_R) = k/2$; $(e_R, g_R) = k$; $(e_R, e_R) = -k$; $(g_R, g_R) = -k/2$ et $(g_A, e_A) = k/2$; $(e_A, g_A) = k$; $(e_A, e_A) = -k$; $(g_A, g_A) = -k/2$, sont reportés dans les tableaux suivants:

ISOMERE XVIa	
T [K]	k *rotation des apicaux*
213	11 ± 1
223	29 ± 1
233	85 ± 2
243	217 ± 5
253	468 ± 8
263	1094 ± 27
293	6833 ± 198

ISOMERE XVIr	
T [K]	k *rotation des apicaux*
213	16 ± 2
223	23 ± 2
233	58 ± 3
243	131 ± 5
253	237 ± 6
263	425 ± 14
293	1482 ± 55

$\Delta G^{\ddagger}$ = 50,2 ± 0,4 kJ/mol à 25°C pour *la rotation des CO apicaux* de **XVIa**

$\Delta G^{\ddagger}$ = 54,2 ± 0,5 kJ/mol à 25°C pour *la rotation des CO apicaux* de **XVIr**

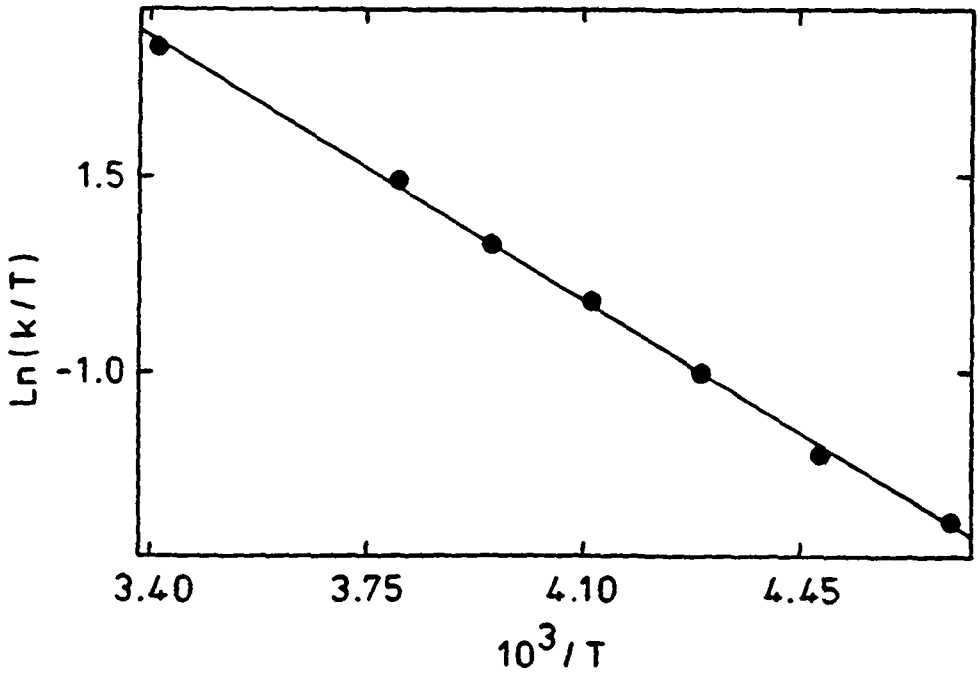


Fig. 4.45a: Régressions linéaires d'*Eyring* pour la *rotation des CO apicaux* de **XVIa**

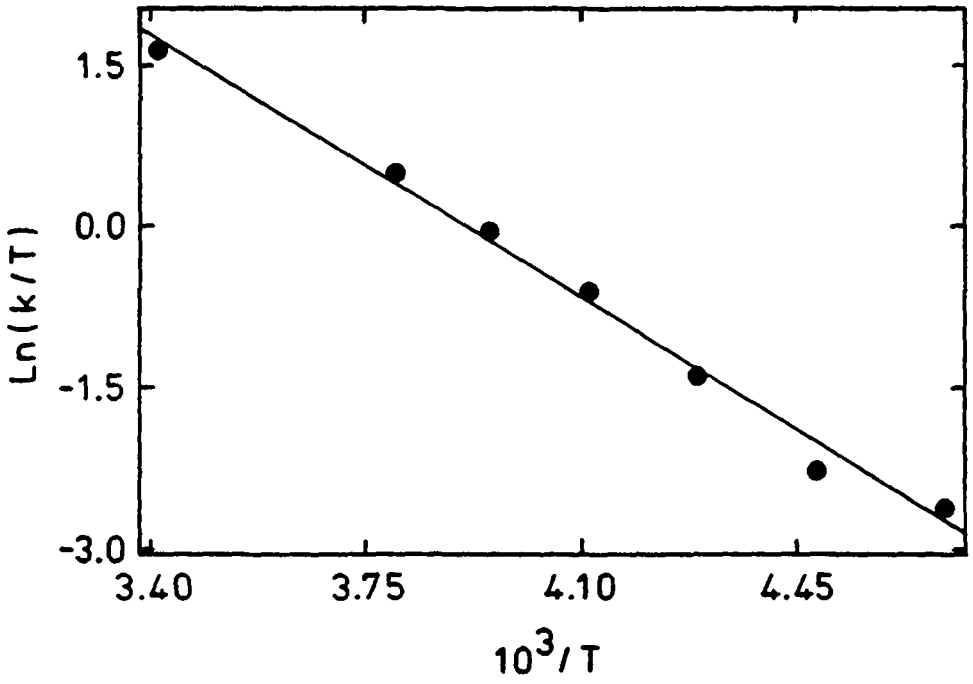


Fig. 4.45b: Régressions linéaires d'*Eyring* pour la *rotation des CO apicaux* de **XVIr**

En conclusion de ce travail nous pouvons dire ce qui suit:

1.- La présence de deux ligands NBD chélatant deux atomes d'iridium et d'un troisième ligand pouvant occuper deux positions différentes empêche l'interconversion des deux isomères **XVIa** et **XVIr**.

2.- Le seul mécanisme est la *rotation des carbonyles apicaux* que l'on observée indépendamment dans les deux isomères

3.- La différence d'environ 4 kJ/mol entre les mêmes processus des deux isomères peut s'expliquer par l'encombrement stérique de la phoshine. En effet, la rotation des apicaux est davantage gênée par la proximité d'un ligand encombrant si la phosphine se trouve en position radiale par rapport au plan basal.

5. DYNAMIQUE INTRAMOLECULAIRE DES DERIVES ANALOGUES DE $Ir_2Rh_2(CO)_{12}$

5.1 SYNTHESE ET CARACTERISATION

La synthèse des clusters mixtes $M_2M'_2(CO)_{12}$ (M ou M' = Co, Rh, Ir) est plus aisée que celle des clusters $MM'_3(CO)_{12}$. Les trois combinaisons possibles $Co_2Rh_2(CO)_{12}$, $Co_2Ir_2(CO)_{12}$ et $Ir_2Rh_2(CO)_{12}$ sont en effet déjà connues depuis 1973 [73.2]. La méthode de synthèse décrite par *S. Martinengo et al.* (Schéma 5.1) utilise une réaction oxydo-réductive entre deux monomères ioniques de charges opposées égales, un précurseur de Rh(+I) et un anion de M'(-I). L'intermédiaire bimétallique ainsi formé dimérise et 4 liaisons métal-métal sont formées donnant naissance aux clusters dodécacarbonyles $M_2M'_2(CO)_{12}$. Certains intermédiaires bimétalliques ont été isolés par *J. P. Collman* [66.3] en faisant réagir $Na[Ir(CO)_3L]$ avec *LAuCl* ($L = PPh_3$). Il est souvent indispensable que les contre-ions choisis permettent d'isoler les monomères sous forme de sels, peu solubles dans les solvants organiques.

$$2\ Na[Co(CO)_4] + Rh_2(CO)_4Cl_2 \xrightarrow{298K} \underset{(70\text{-}80\ \%)}{Co_2Rh_2(CO)_{12}} + 2\ NaCl$$

$$2\ Na[Ir(CO)_4] + Rh_2(CO)_4Cl_2 \xrightarrow{298K} \underset{(\sim 60\%)}{Ir_2Rh_2(CO)_{12}} + 2\ NaCl$$

Schéma 5.1

Les auteurs n'ont cependant pas réussi à obtenir $Co_2Ir_2(CO)_{12}$ par cette voie. Ce dernier a été obtenu imprévisiblement lors d'essais de synthèse de complexes du type $MM'_3(CO)_{12}$, basés sur la réaction d'un complexe au degré d'oxydation +III et trois anions identiques de charge -1. Par cette voie, *S. Martinengo et al.* ont pu obtenir (Schéma 5.2) $Co_3Rh(CO)_{12}$ et $IrRh_3(CO)_{12}$, alors que $Ir_3Rh(CO)_{12}$, $CoIr_3(CO)_{12}$, $Co_3Ir(CO)_{12}$ et $CoRh_3(CO)_{12}$ n'ont pu être synthétisés. La réaction inverse n'a pas été envisagée puisque les anions correspondants à bas degré d'oxydation (- III) [77.4] n'étaient pas connus.

$$3\ Na[Co(CO)_4] + K_2[Ir(CO)I_5] \xrightarrow{-//\rightarrow} Co_3Ir(CO)_{12} + 3\ NaI + 2\ KI + CO$$

$$\downarrow$$

$$\underset{(70\text{-}80\ \%)}{Co_2Rh_2(CO)_{12}}$$

$$3\ Na[Rh(CO)_4] + K_2[Ir(CO)I_5] \xrightarrow{298K} \underset{(< 10\ \%)}{Rh_3Ir(CO)_{12}} + 3\ NaI + 2\ KI + CO$$

$$3\ Na[Co(CO)_4] + K_2[RhI_5(CO)] \xrightarrow{298K} \underset{(70\text{-}80\ \%)}{Co_3Rh(CO)_{12}} + 3\ NaI + 2\ KI + CO$$

Schéma 5.2

Les synthèses décrites auparavant manquent souvent de sélectivité et donnent lieu à des produits secondaires inattendus et parfois gênants lors de l'isolation du produit principal. Lors de la synthèse de $Ir_2Rh_2(CO)_{12}$ [73.2], réexaminée par *G. Suardi* [91.4], on obtient en fait un mélange contenant environ 15 % de $IrRh_3(CO)_{12}$. De même, $Co_2Rh_2(CO)_{12}$ est obtenu comme produit secondaire de la réaction de synthèse de $Co_3Rh(CO)_{12}$[74.3].

La structure cristalline de $Co_2Ir_2(CO)_{12}$ [74.1] montre que le cluster a 3 CO pontés et que l'iridium occupe la position apicale. $Ir_2Rh_2(CO)_{12}$ [73.2] et $Co_2Rh_2(CO)_{12}$ [86.3] ont en solution la même structure et les deux atomes de rhodium occupent dans les deux cas la base pontée, montrant ainsi la grande affinité du rhodium à s'entourer de carbonyles pontés.

$Ir_2Rh_2(CO)_{12}$ (23)

La synthèse décrite dans la littérature [73.2] donne dans nos mains **23** avec des rendements qui varie de 20 à 45 % et environ 10-15 % de $IrRh_3(CO)_{12}$. (les auteurs précédents n'ont justifié la pureté du produit obtenu que par un spectre IR, ce qui dans le cas particulier était insuffisant, car cela ne permettait pas de détecter la présence de $IrRh_3(CO)_{12}$). Ces deux clusters ne sont pas séparables par les méthodes chromatographiques usuelles. Il a été nécessaire d'élaborer une nouvelle voie de synthèse permettant d'obtenir **23** pur et avec des rendements acceptables. La méthode proposée par la littérature présente deux défauts: le premier concerne l'anion $[Ir(CO)_4]^-$ et le deuxième les dimères de rhodium (I) utilisés.

1.- La réduction de $Ir_4(CO)_{12}$ par le sodium donne après 24 heures $Na[Ir(CO)_4]$ [82.3]. La même réaction conduite en présence de naphtalène permet de synthétiser quantitativement $Na_3[Ir(CO)_3]$ *K. Besançon et T. Lumini* [93.3] ont pu démontrer que ce dernier réagit avec 3/2 équivalents de $Rh_2(CO)_4Cl_2$ pour donner $IrRh_3(CO)_{12}$ avec un rendement quasi quantitatif. On peut donc attribuer la présence de 10 à 15 % de $IrRh_3(CO)_{12}$ à la présence de $[Ir(CO)_3]^{3-}$ formé *in situ* par la réduction de $[Ir(CO)_4]^-$ par l'excès de sodium. Nous avons tout simplement décidé d'isoler l'anion $[Ir(CO)_4]^-$ en le précipitant sous forme d'un sel de $[PPN]^+$ et de le cristalliser d'après la méthode décrite par *S. Matinengo et al.* [73.2] .

2.- Le dimère de rhodium contient deux atomes de chlore qui sont libérés sous forme de chlorure lors de la réaction avec $PPN[Ir(CO)_4]$. Les observations de *R. Ros* concernant $Ir_4(CO)_{12}$, nos résultats sur la réactivité de $Ir_3Rh(CO)_{12}$ (chap. 2) et ceux de *G. Suardi* concernant $Ir_2Rh_2(CO)_{12}$ ont montré que les dérivés chlorés de ces clusters sont instables. Il faut donc éviter la présence de chlorure dans le milieu réactionnel. Les complexes $PF_6[Rh(L_2)(THF)_2]$ (L_2 = 2 CO, NBD, COD) [71.3] se préparent *in situ* par précipitation des

chlorures des dimères correspondants par un sel d'argent. De cette manière, nous avons pu éviter la présence d'halogénures lors de la synthèse de **23** (Schéma 5.3).

$$Rh_2(CO)_4Cl_2 + 2\,AgPF_6 \xrightarrow{THF} 2\,[Rh(CO)_2(THF)_2]PF_6 + 2\,AgCl$$

$$2\,PPN[Ir(CO)_4] + 2\,[Rh(CO)_2(THF)_2]PF_6 \xrightarrow[(\,\mathbf{23};\,61\,\%\,)]{233K} Ir_2Rh_2(CO)_{12} + 2\,[PPN]PF_6$$

Schéma 5.3

Nous obtenons **23** pur avec un rendement de 61 % sous forme de cristaux oranges. L'analyse par microsonde électronique nous a permis de déterminer le rapport Ir/Rh qui est de 1,87 (calc. 1,87).

Tableau 5.1: Fréquences d'élongation infrarouge des carbonyles de **23**

Solvant	$\overline{\nu}$(CO)
pentane	2071vs, 2041s, 2033s, 2020m, 1929w, 1894s, 1874s, 1842 vw
CH_2Cl_2	2072vs, 2035s, 1926w, 1884s, 1861s
nujol	2076vs, 2018vs, 1920w, 1880s, 1857s

Les absorptions à moins de 1900 cm^{-1} indiquent que **23** a des CO pontés dans le pentane et dans CH_2Cl_2. Les absorptions à 1880 et 1857 cm^{-1} montrent que **23** a également des CO pontés en suspension dans le nujol.

MS (IE , 70 eV): 927 (M^+, 10,0), 899 (M^+-CO, 13,2), 871 (M^+-2CO, 12,7), 813 (M^+-4CO, 13,9), 787 (M^+-5CO, 48,0), 759 (M^+-6CO, 40,6), 731 (M^+-7CO, 30,6), 703 (M^+-8CO, 29,2), 675 (M^+-9CO, 37,1), 647 (M^+-10CO, 20,9), 619 (M^+-11CO, 19,6), 591 (M^+-12CO, 23,4), 570, (11,7), 486 (Ir_2Rh, 12,7), 434 9,6), 398 ($IrRh_2$, 11,3); 295 (IrRh, 12,7); 131 (Rh(CO), 31,4); 103 (Rh; 100).

L'enveloppe du pic moléculaire correspond bien aux populations relatives des isotopomères de Ir_2Rh_2. Les signaux indiquent des pertes successives de 12 CO et une *fragmentation du cluster* (les masses indiquées correspondent en général à l'isotopomère $^{193}Ir_2{}^{103}Rh_2$). Le pic à 843, correspondant à une perte de 3 carbonyles n'a pas été observée.

Le spectre ^{13}C-RMN de **23** à l'état solide (enrichi à env. 30% ^{13}C) est bloqué à 298 K et a été effectué par le Prof. *S. Aime et al.* au Département de chimie minérale de l'Université de Turin. Il présente 7 signaux difficilement intégrables aux δ: 224,7; 211,3; 179,8; 167,3; 164,6; 158,6; 152,3 ppm. Les résonances observées indiquent que le cluster a des CO pontés à l'état solide.

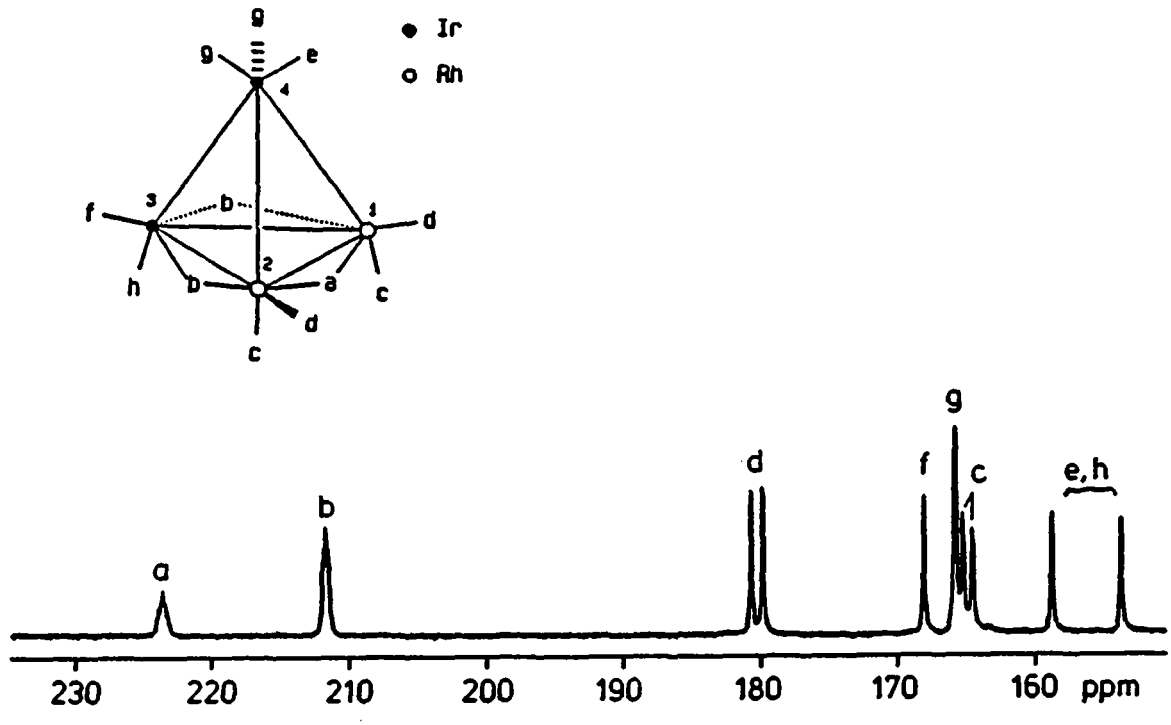


Fig. 5.1: Spectre ^{13}C-RMN de **23** dans CD_2Cl_2 à 203 K

Le spectre ^{13}C-RMN de **23** (Fig. 5.1) dans CD_2Cl_2 est bloqué à 220 K et présente 8 résonances d'intégrations relatives 1:2:2:1:2:2:1:1 aux δ: 223,3 (td, J(C,Rh) = 29 Hz, J(C,C) = 8 Hz), *a*; 211,3 (dd, J(Rh,C) = 27 Hz, J(C,C) = 8 Hz), *b*; 180,0 (d, J(C,Rh) = 76 Hz), *d*; 167,9 (s), *f*; 165,8 (s), *g*; 164,8 (d, J(C,Rh) = 61 Hz), *c*; 158,7 (s), *h* ou *e*; 153,7 ppm (s), *h* ou *e*.

L'attribution des résonances a été effectuée à partir des couplages observés et des intégrations relatives. Dans la région des carbonyles pontés, les deux résonances à 223,3 et 211,3 ppm sont dues respectivement aux carbonyles *a* et *b*. Dans la région des carbonyles radiaux, le doublet à 180,0 et le singulet à 167,9 ppm sont attribués respectivement aux carbonyles *d* (lié à Rh) et *f* (lié à Ir). Le singulet à 165,8 et le doublet à 164,8 ppm d'intégrations relatives de 2 sont dus respectivement aux carbonyles apicaux *g* et aux carbonyles axiaux *c* (liés au rhodium). Les deux dernières résonances à 158,6 et à 152,3 ppm sont attribuées aux carbonyles *h* et *c* sans pour autant pouvoir les distinguer.

Le spectre 2D-COSY enregistré dans la région des carbonyles terminaux avec une largeur spectrale de 3078 Hz dans la dimension F1 et de 1539 Hz dans F2 (Fig. 5.2), montre un faible couplage C,C entre les signaux à 180,0 et 167,9 ppm des carbonyles radiaux *d* et *f* se trouvant en position pseudo-*cis* par rapport à la base pontée du cluster. Deux autres couplages d'intensité plus grande, caractéristiques de carbonyles se trouvant

en positions pseudo-*trans* mutuelles, sont observés entre les signaux à 165,8 et 164,8 ppm des carbonyles *g* et *c* et entre les signaux à 158,7 et 153,7 ppm (*e* et *h*).

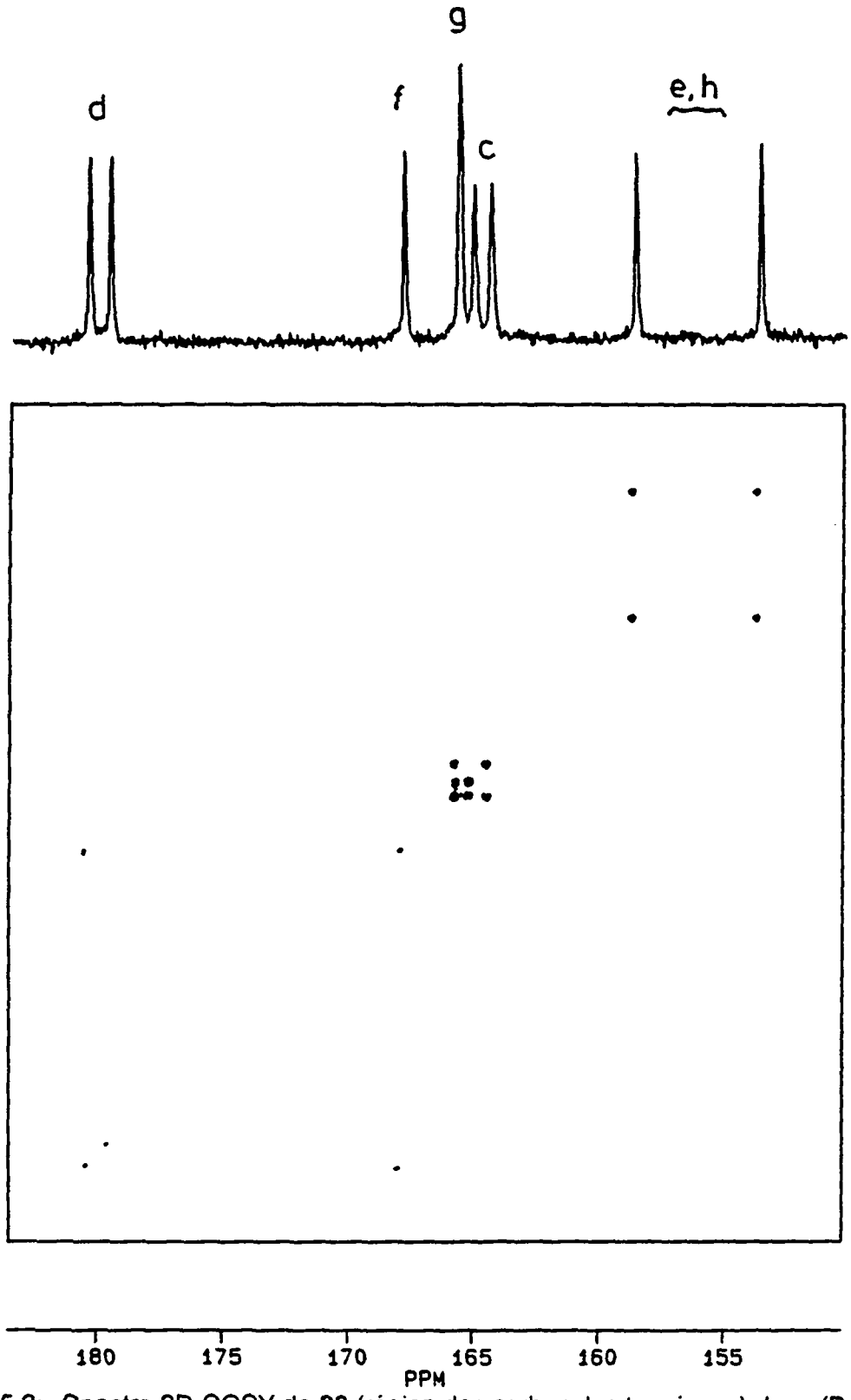


Fig. 5.2: Spectre 2D-COSY de **23** (région des carbonyles terminaux) dans (D_8)THF à 210 K

$Ir_2Rh_2(CO)_{11}(PPh_3)$ (24) (25)

La synthèse des composés $Ir_2Rh_2(CO)_{12-x}L_x$ (x = 1, 2 et 3) a été mise au point par *G. Suardi* lors de son travail de doctorat . L'étude des complexes monosubstitués que nous avons effectuée en collaboration avec le *Dr. G. Laurenczy* [93.7] a permis de conclure qu'ils avaient un comportement dynamique analogue à celui observé pour **5** et **6**. En effet, lors de la synthèse de $Ir_2Rh_2(CO)_{11}(PPh_3)$, un autre produit issu d'un processus d'isomérisation est observé. Ces deux isomères diffèrent uniquement par le site de coordination de la triphénylphosphine (nous appellerons **24** l'isomère avec PPh_3 coordiné sur le rhodium et **25** celui avec la phosphine liée à l'iridium).

i) $Ir_2Rh_2(CO)_{12} + PPh_3 \longrightarrow Ir_2Rh_2(CO)_{11}(PPh_3) + CO$
(**23**) (**24**; 69 %)

ii) $[PPh_4][Ir_2Rh_2Br(CO)_{11}] + PPh_3 + AgBF_4 \longrightarrow Ir_2Rh_2(CO)_{11}(PPh_3) + [PPh_4]BF_4 + AgBr$
(**24**; 75 %)

Schéma 5.4

Le produit cinétiquement favorisé a la triphénylphosphine coordinée sur le rhodium (**24**) et est obtenu avec un rendement de 69 % par réaction directe de la phosphine à 273 K sur **23** (Schéma 5.4, i.). La réaction est rapide et la c.c.m. (CH_2Cl_2/hexane 1:2) révèle la présence de **24** et des traces de produits probablement polysubstitués difficilement identifiables. Cette sélectivité envers le produit monosubstitué a aussi été observée par *G. Suardi* lors de la synthèse de **24** à partir d'un dérivé halogénuré (Schéma 5.4, ii). Aucune observation concernant la régiosélectivité de cette réaction n'a été reportée. Nous obtenons par notre méthode de synthèse **24** avec une régioséléctivité supérieure à 99 %.

Tableau 5.2: Fréquences d'élongation infrarouge des carbonyles de **24**

Solvant	$\bar{\nu}$(CO)
CH_2Cl_2	2087m, 2055s, 2024s, 1978w, 1907w, 1874m, 1852m, 1842m

Les absorptions d'intensité moyenne à 1874, 1852 et 1842 cm^{-1} indiquent que **24** a des CO pontés en solution dans CH_2Cl_2.

Le spectre ^{31}P-RMN (CD_2Cl_2; H_3PO_4 comme référence externe) de **24** à température ambiante présente un doublet à δ +10,6 ppm (J(Rh,P) = 119,3 Hz). Le $\Delta\delta$ (= $\delta_{Pcoord.}$ - δ_{Plibre}) [Ir861] vaut + 5,3 ppm. La triphénylphosphine est donc coordinée à un atome de rhodium en position axiale par rapport à la face pontée du cluster.

Le spectre ^{13}C-RMN de l'isomère **24** ainsi que l'attribution des signaux sont en accord avec les résultats reportés par *G. Suardi*, mais dans lesquels manquaient quelques couplages C,P. Le spectre est bloqué à 193 K et comporte 11 résonances d'intégrations relatives égales aux δ suivants: 229,9 (td, J(C,Rh) = 29 Hz, J(P,C) = 9 Hz), b_f; 217,8 (dd, J(C,Rh) = 29 Hz, J(P,C) = 9 Hz) ,a'_f; 211,4 (d, J(C,Rh) = 28 Hz), b_f; 183,8 (dd, J(C,Rh) = 77 Hz, J(P,C) = 7 Hz), d'_f; 180,8 (d, J(C,Rh) = 75 Hz), d_f; 170,5 (d, J(C,Rh) = 71 Hz), c_f; 168,9 (s), f_f; 167,9 (s), g_f; 166,23 (d, J(P,C) = 37 Hz), g'_f; 161,7 (s), h_f ou e_f ; 158,8 ppm (s), h_f ou e_f. La présence de 3 signaux dans la région des carbonyles radiaux confirme que la phosphine occupe une position axiale dans cet isomère. En élevant la température, on constate que **24** isomérise lentement avec apparition de signaux dus à **25**.

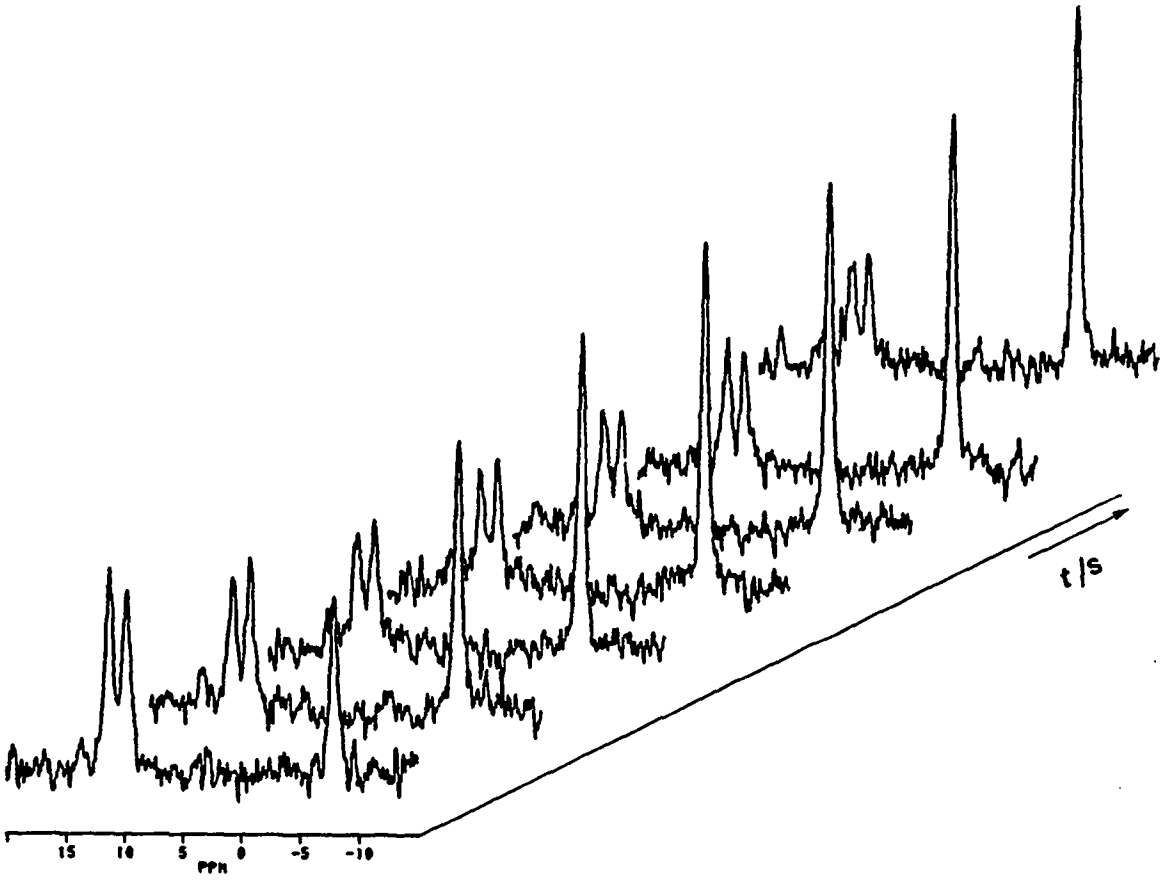


Fig. 5.3: Equilibre d'isomérisation de **24** $\rightleftharpoons$ **25**

Une solution de **24** et **25**, avec un rapport **24/25** ≥ 8, a été chauffée dans un tube RMN à 311 K. Toutes les 7710 s, une mesure par ^{31}P-RMN (Fig. 5.3) a été effectué jusqu'à 15 h de réaction. La résonance à -8,9 ppm qui apparaît sous forme d'un singulet, et qui augmente d'intensité en fonction du temps, indique l'apparition d'un deuxième produit. Son déplacement chimique de coordination de -3,7 ppm et l'absence de couplage indique que la phosphine y est coordinée à un iridium en position axiale. D'après les observations effectuées en ^{13}C-RMN et ^{31}P-RMN, on a constaté que le rapport entre les intégrales des

deux isomères varie en faveur de **25** sans apparition d'autres résonances ou d'autres produits de dégradation. Il y a donc isomérisation entre **24** et **25.** Suite à un réarrangement intramoléculaire à déterminer, la phosphine se coordine sur l'atome d'iridium pour donner lieu à l'isomère **25** qui est thermiquement favorisé. Après 14 heures à 311 K, un équilibre dynamique s'établit entre les deux espèces avec un rapport **25/24** ≅ 3.

Tableau 5.3: Fréquences d'élongation infrarouge des carbonyles du mélange à l'équilibre de **24** et **25**

Solvant	$\overline{\nu}$(CO)
CH_2Cl_2	2085m, 2050s, 2036s, 2005vs, 1984s, 1979s, 1939m, 1875w, 1827m, 1802m.

Le spectre ^{13}C-RMN du mélange **24/25** (Fig. 5.4) enrichi en ^{13}C (environ 30 %) est bloqué à 230 K et révèle la présence de deux isomères dans un rapport de 1,26 en faveur de **25** (les carbonyles de l'isomère **25** portant la phosphine sur l'iridium sont désignés par l'indice *i*)(Fig. 5.4).

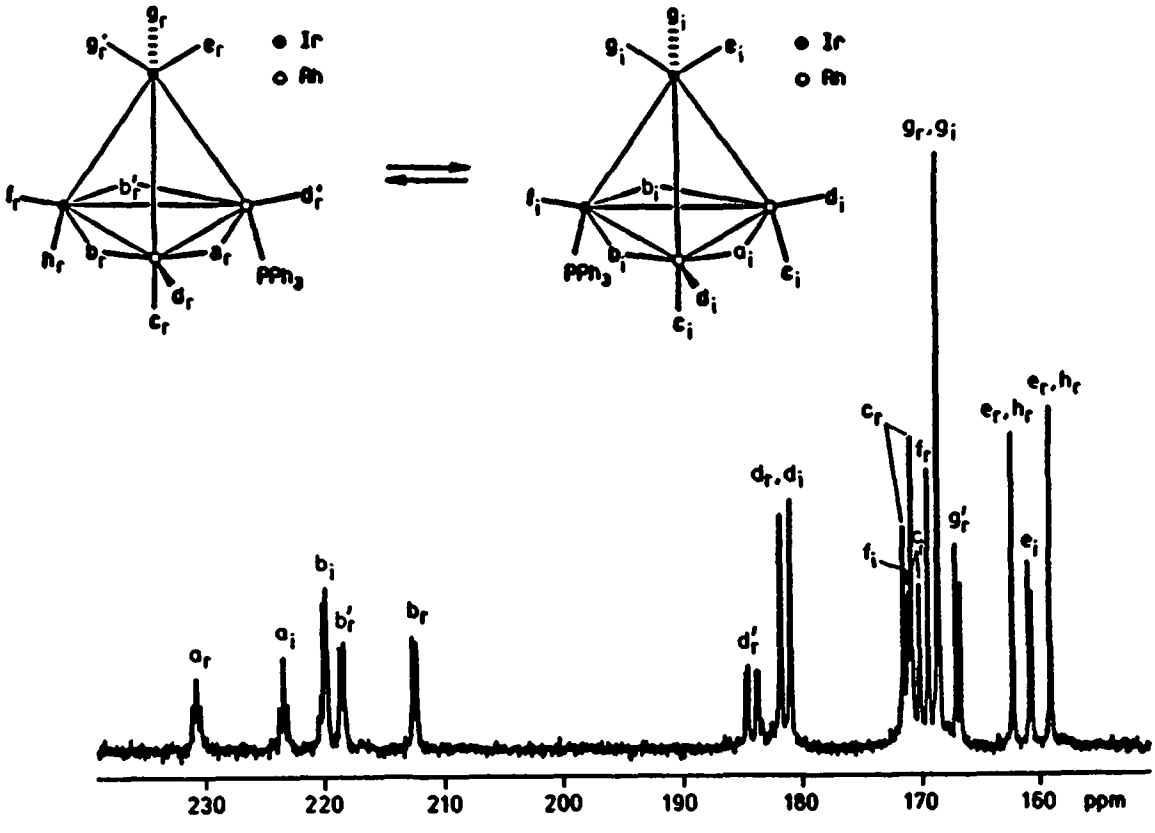


Fig. 5.4: Spectre ^{13}C-RMN de **24/25** dans CD_2Cl_2 à 230 K

L'isomère **24** *comporte les 11 résonances d'intégrations* relatives égales indiquées ci-dessus.

L'isomère ***25*** *comporte 7 résonances d'intégrations* relatives 1:2:2:1:2:2:1. Les δ sont les suivants: 222,2 (t, J(C,Rh) = 29 Hz), a_i; 218,8 (dd, J(C,Rh) = 26 Hz, J(P,C) = 7 Hz), b_i; 180,8 (d, J(C,Rh) = 75 Hz), d_i; 170,5 (d, J(P,C) = 13 Hz), f_i; 168,5 (d, J(C,Rh) = 64 Hz), c_i; 167,9 (s), g_i; 159,9 ppm (d, J(P,C) = 31 Hz), e_i. L'attribution des signaux de **25** a été effectuée sur la base des couplages observés et des intégrations relatives. Dans la région des carbonyles pontés, les signaux à 222,2 et 218,8 sont dus clairement au carbonyle a_i (couplé à 2 atomes de rhodium) et aux deux carbonyles identiques b_i (couplés chacun à un rhodium). Trois signaux sont observés dans la région des carbonyles radiaux, ce qui confirme que la triphénylphosphine est coordinée en position axiale par rapport à la face pontée du cluster. Le doublet à 180,8 ppm est attribué aux deux carbonyles radiaux d_i liés chacun à un atome de rhodium et le doublet à 170,5 ppm (qui a couplage géminal avec la phosphine) correspond au carbonyle radial lié sur l'iridium basal. La résonance à 168,5 ppm est clairement due aux deux carbonyles axiaux liés aux deux atomes de rhodium. Le dou-blet à 159,9 ppm est attribué au carbonyle e_i se trouvant en position pseudo-*trans* à la phosphine, ce qui génère un couplage $^3J(P,C)$ de 31 Hz plus important que les couplages géminaux. La résonance à 167,9 ppm est attribuée par conséquent aux carbonyles apicaux g_i.

$Ir_2Rh_2(CO)_{10}$(NBD) (26) et $Ir_2Rh_2(CO)_{10}$(COD) (27)

Nous avons synthétisé **26** et **27** par réaction directe du NBD et du COD sur $Ir_2Rh_2(CO)_{12}$ avec un rendement moyen de 60 % (Schéma 5.5). Les deux réactions sont similaires et ont lieu déjà à température ambiante. La coloration orange du mélange réactionnel passe après une heure au rouge-sang. Un flux constant d'argon est maintenu afin d'éliminer le CO libéré lors de la substitution de la dioléfine. Il est cependant nécessaire de suivre la réaction par c.c.m, car la substitution par une deuxième dioléfine donnant lieu aux produits tétrasubstitués **29** et **30** intervient déjà sans utiliser le triméthylamine-oxyde. La réaction de synthèse de **26** et **27** est réversible et le déplacement d'un diène par réaction avec le monoxyde de carbone a été utilisée d'une part pour purifier $Ir_2Rh_2(CO)_{12}$ et d'autre part pour l'enrichir en ^{13}CO.

$$\underset{\textbf{(23)}}{Ir_2Rh_2(CO)_{12}} + \text{dioléfine} \rightarrow \underset{\textbf{(26; 27)}}{Ir_2Rh_2(CO)_{10}(\text{dioléfine})} + 2\,CO$$

(dioléfine = NBD, **26**, 55 %; COD, **27**, 60 %)

Schéma 5.5

La stabilité de ces complexes en solution est limitée à cause de la labilité des ligands. Le cluster **23** est formé, ainsi qu'un produit brun-noir, non chromatographiable, que nous

n'avons pas réussi à identifier. En solution, leur stabilité est accrue par la présence d'un excès de dioléfine, ce qui avait déjà été observé dans le cas du cluster **4**.

Tableau 5.4: Fréquences d'élongation infrarouge des carbonyles de **26** et **27**

Cluster	Solvant	$\overline{\nu}$(CO)
26	CH_2Cl_2	2073s, 2051vs, 2014s, 1882w, 1853m, 1829m
27	CH_2Cl_2	2070s, 2051vs, 2013s, 1881w, 1855m, 1829m

Dans CH_2Cl_2, les absorptions aux nombres d'onde inférieurs à 1900 cm^{-1} indiquent que **26** et **27** ont des CO pontés.

Le spectre ^{1}H-RMN (CD_2Cl_2, 228 K) de **26** est le suivant: δ 4,97, 4,49 (2 s, 4 H), *H-C*=; 4,12, 4,08 (2 s, 2 H), *têtes de pont*; 1,35 ppm (m, 2H), *7a* + *7s*. A 303 K, les résonances à 4,97 et 4,49 ppm coalescent en un seul signal à 4,73 ppm et celles à 4,12 et 4,08 ppm coalescent à 4,10 ppm. Ce phénomène qui est lié à la fluxionalité des carbonyles du cluster sera expliqué dans le paragraphe 5.3.

Le spectre ^{13}C-RMN de **26** (Fig. 5.5) dans CD_2Cl_2 est bloqué à 190 K et présente 10 résonances d'intégrations relatives égales aux δ suivants: 236,6 (td, J(C,Rh) = 28 Hz, J(C,C) = 9 Hz), *a*; 223,9 (dd, J(Rh,C) = 26 Hz, J(C,C) = 8 Hz), *b* ou *b'*; 215,4 (dd, J(Rh,C) = 26 Hz, J(C,C) = 8 Hz), *b* ou *b'*; 181,9 (d, J(C,Rh) = 75 Hz), *d*; 170,9 (s), *f*; 168,9 (s), *g*; 165,8 (d, J(C,Rh) = 62 Hz), *c*; 163,6 (s), *g'*; 163,4 (s), *e* ou *h*; 155,5 ppm (s), *e* ou *h*.

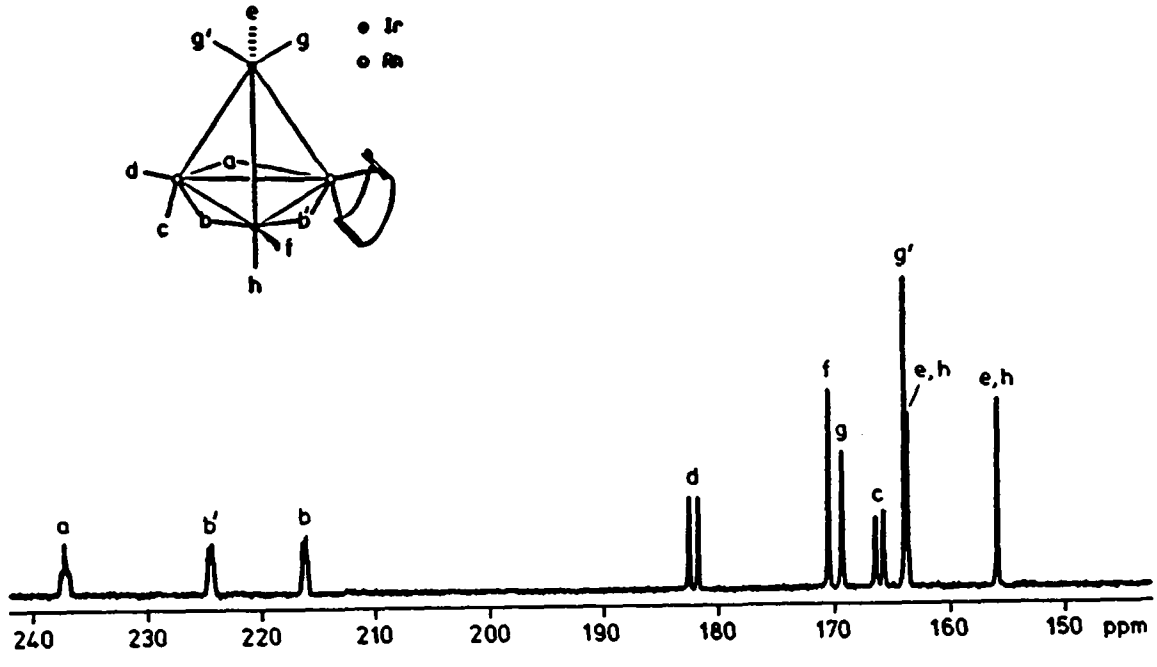


Fig. 5.5: Spectre ^{13}C-RMN de **26** dans CD_2Cl_2 à 190 K

L'attribution des résonances a été effectuée à l'aide des couplages J(C,Rh) observés et confirmés par un spectre 2D-COSY. Dans la région des carbonyles pontés, la résonance à 236,6 ppm est clairement due au carbonyle *a* (couplé à 2 atomes de rhodium). Dans la région des carbonyles radiaux, le doublet à 181,9 et le singulet à 170,9 ppm sont attribués respectivement aux carbonyles *d* (couplé au Rh) et *f*. Les singulets à 168,9 et 163,6 ppm sont dus respectivement aux carbonyles apicaux *g* et *g'*. Le doublet à 165,8 est attribué au carbonyle axial *c* lié au rhodium. Les singulets à 163,4 et 155,5 ppm sont dus aux carbonyles *h* et *e*, sans qu'on puisse les distinguer individuellement. La présence d'un seul carbonyle radial lié à un rhodium ($^1J(Rh,C) \cong 70$ Hz) et d'un seul carbonyle axial lié au rhodium ($^1J(Rh,C) \cong 60$ Hz) indique que la dioléfine chélate un atome de rhodium de la base. Ce spectre est similaire à celui de **10**, **11** et **27** et en accord avec celui rapporté pour **IX** par *R. Roulet, R. Ros et A. Strawczynski* [88.6].

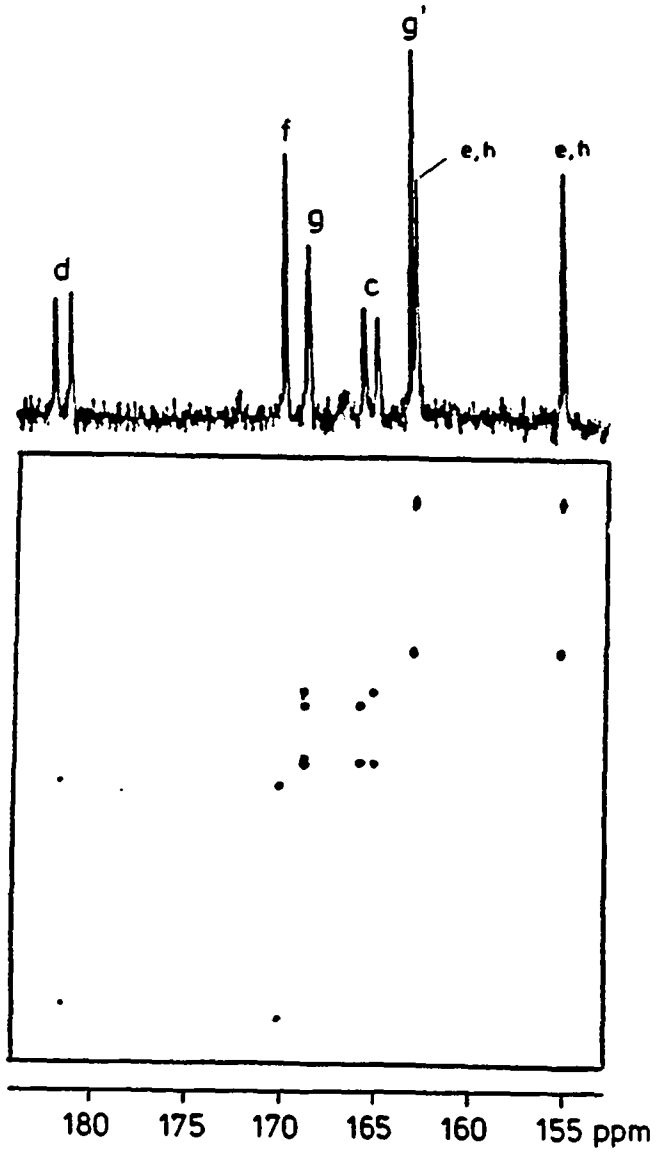


Fig. 5.6: Spectre 2D-COSY de **26** (région des carbonyles terminaux) dans CD_2Cl_2 à 190 K

Le spectre 2D-COSY de **26** enregistré dans la région des carbonyles terminaux avec une largeur spectrale de 2897 Hz dans la dimension F1 et de 1448 Hz dans F2 (Fig. 5.6) présente trois couplages. Le premier couplage C,C de faible intensité est observé entre les signaux à 181,9 et 170,9 ppm des carbonyles radiaux *d* et *f* en positions pseudo-*cis* mutuelles. Le deuxième couplage entre les signaux à 168,9 et 165,8 ppm concerne les carbonyles *g* et *c* se trouvant en positions pseudo-*trans* mutuelles (ceci permet de distinguer *g* et *g'*). Il en va de même pour le dernier couplage pseudo-*trans* observé entre les signaux à 163,4 et 155,5 ppm des carbonyles *e* et *h*.

Le spectre ^{1}H-RMN (CD_2Cl_2, 300 K) de **27** présente 6 résonances sous la forme de multiplets larges d'intégrations relatives égales aux δ: 4,75; 3,82; 3,05; 2,75; 2,30 et 1,97 ppm.

Le spectre ^{13}C-RMN de **27** (Fig. 5.7) dans CD_2Cl_2 est similaire à celui de **26**. Il est bloqué à 213 K et présente 10 résonances d'intégrations relatives égales aux δ suivants: 238,6 (td, J(C,Rh) = 29 Hz, J(C,C) = 9 Hz), *a*; 226,9 (dd, J(Rh,C) = 28 Hz, J(C,C) = 8 Hz), *b* ou *b'*; 214,7 (dd, J(Rh,C) = 26 Hz, J(C,C) = 8 Hz), *b* ou *b'*; 183,2 (d, J(C,Rh) = 77 Hz), *d*; 171,0 (s), *f*; 168,7 (s), *g*; 167,3 (d, J(C,Rh) = 62 Hz), *c*; 163,7 (s), *g'*; 163,1 (s), *h* ou *e*; 157,2 ppm (s), *h* ou *e*.

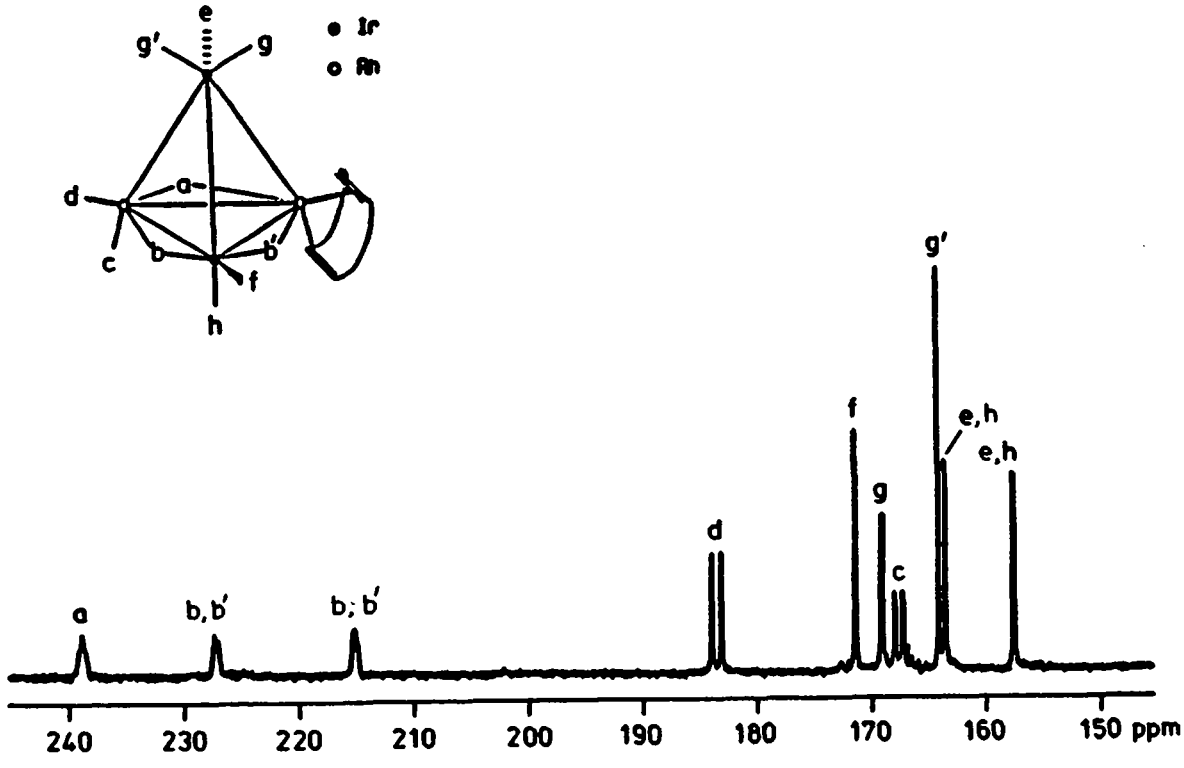


Fig. 5.7: Spectre ^{13}C-RMN de **27** dans CD_2Cl_2 à 190 K

Un spectre 2D-COSY de **27** enregistré dans la région des carbonyles terminaux avec une largeur spectrale de 2985 Hz dans la dimension F1 et de 1494 Hz dans F2 (Fig. 5.8) présente également trois couplages. De même que pour **26**, la présence d'un seul carbonyle radial lié au rhodium ($^1J(Rh,C)$ = 77 Hz) et d'un seul carbonyle axial lié au rhodium ($^1J(Rh,C)$ = 62 Hz) indique que le COD chélate un atome de rhodium de la base. Ce spectre est similaire à celui de **10**, **11** et **26** et est en accord avec celui rapporté pour **IX** par *R. Roulet, R. Ros et A. Strawczynski* [88.6].

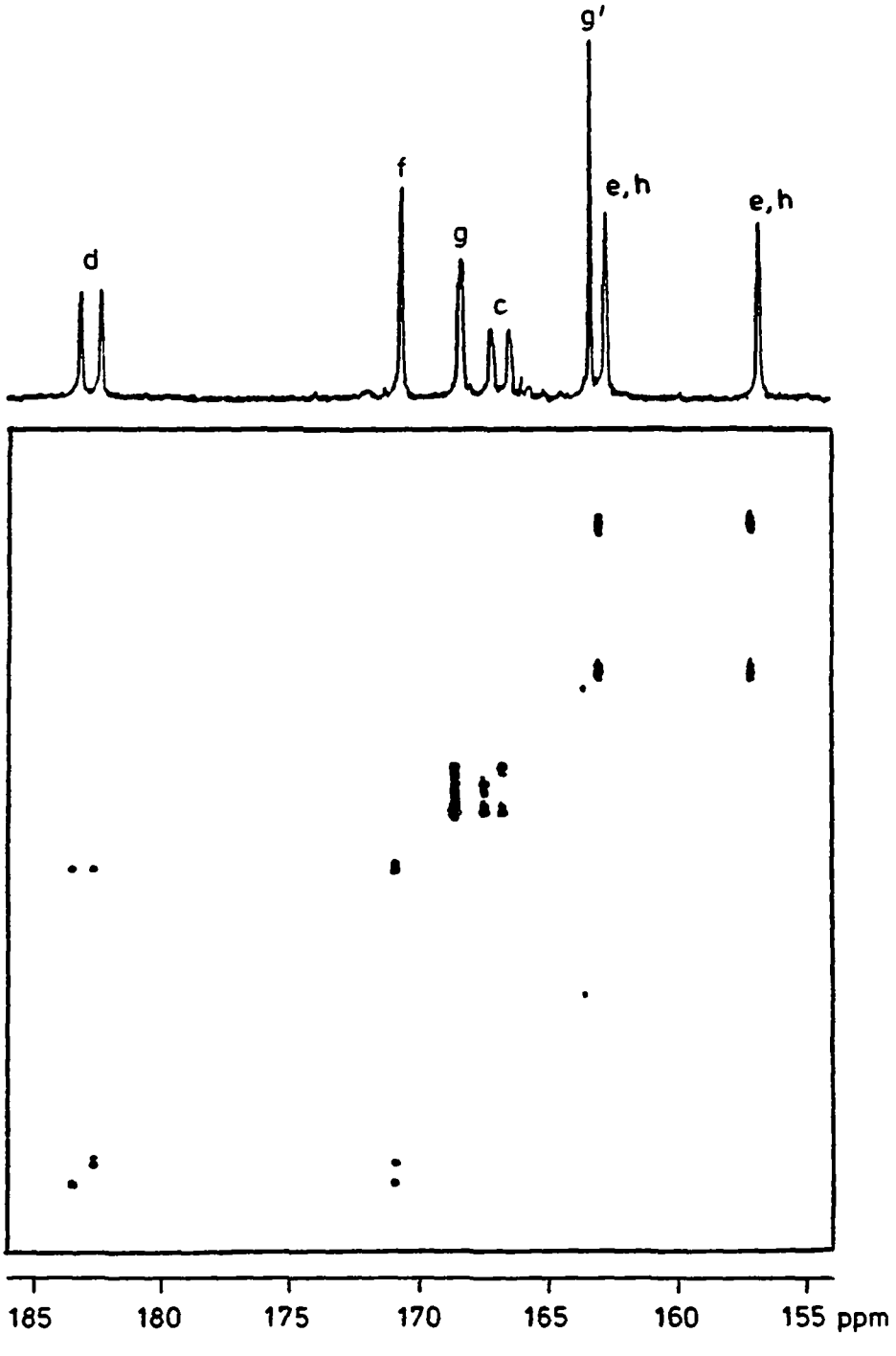


Fig. 5.8: Spectre 2D-COSY de **27** (région des crabonyles terminaux) dans CD_2Cl_2 à 203 K

$Ir_2Rh_2(CO)_{10}$(diars) (28)

$$Ir_2Rh_2(CO)_{12} + \text{diars} \xrightarrow{273\ K} Ir_2Rh_2(CO)_{10}(\text{diars}) + 2\ CO$$

(23) (28; 65 %)

Schéma 5.6

Nous avons synthétisé **28** par réaction directe du bis(diméthylarsino)benzène-1,2 sur $Ir_2Rh_2(CO)_{12}$ avec un rendement de 65 %. Contrairement à $Ir_4(CO)_{12}$, la réaction n'a pas nécessité l'emploi du dérivé halogénure, mais peut se faire directement sur le dodécarbonyle. Ceci laisse déjà prévoir que la diarsine se fixe sur le rhodium. Le complexe rouge-sang est peu stable à l'air et la substitution d'une deuxième diarsine n'a pas été obtenu.

Tableau 5.5: Fréquences d'élongation infrarouge des carbonyles de **28**

Solvant	$\overline{\nu}$(CO)
CH_2Cl_2	2068s, 2036m, 1999s, 1856m, 1814m
THF	2066s, 2035vs, 1997s, 1862s, 1817s

Dans CH_2Cl_2 et dans THF, les absorptions à $\overline{\nu} < 1900\ cm^{-1}$ indiquent que **28** a des CO pontés.

Le spectre ^{1}H-RMN (CD_2Cl_2) de **28** à 200 K présente 3 résonances d'intégrations relatives 4:6:6 aux δ: 7,76 (m), 1,79 (s) et 1,41 (s) ppm. La résonance à 7,76 ppm est due indiscutablement aux hydrogènes du noyau aromatique. Les deux autres signaux sont attribués aux groupes méthyles; ils coalescent à 273 K en un singulet à 1,64 ppm, alors que le multiplet à 7,75 est dédoublé en deux multiplets d'intégrations relatives égales à 7,86 et 7,67 ppm.

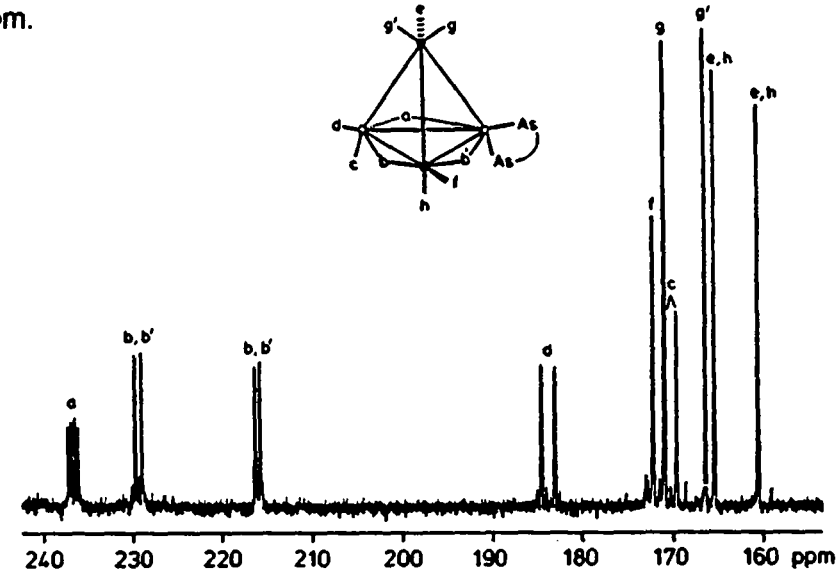


Fig. 5.9: Spectre ^{13}C-RMN de **28** dans CD_2Cl_2 à 173 K

Le spectre ^{13}C-RMN de **28** (Fig. 5.9) dans CD_2Cl_2 est bloqué à 190 K et présente 10 résonances d'intégrations relatives égales aux δ suivants: 236,4 (dd), J(C,Rh) = 40,6 et 39,0 Hz, *a*; 229,1 (d, J(Rh,C) = 36 Hz), *b* ou *b'*; 215,9 (d, J(Rh,C) = 31 Hz), *b* ou *b'*; 182,9 (d, J(C,Rh) = 76 Hz), *d*; 171,8 (s), *f*; 170,5 (s), *g*; 168,6 (d, J(C,Rh) = 65 Hz), *c*; 166,1 (s), *g'*; 165,1 (s), *e* ou *h*; 160,2 ppm (s), *e* ou *h*.

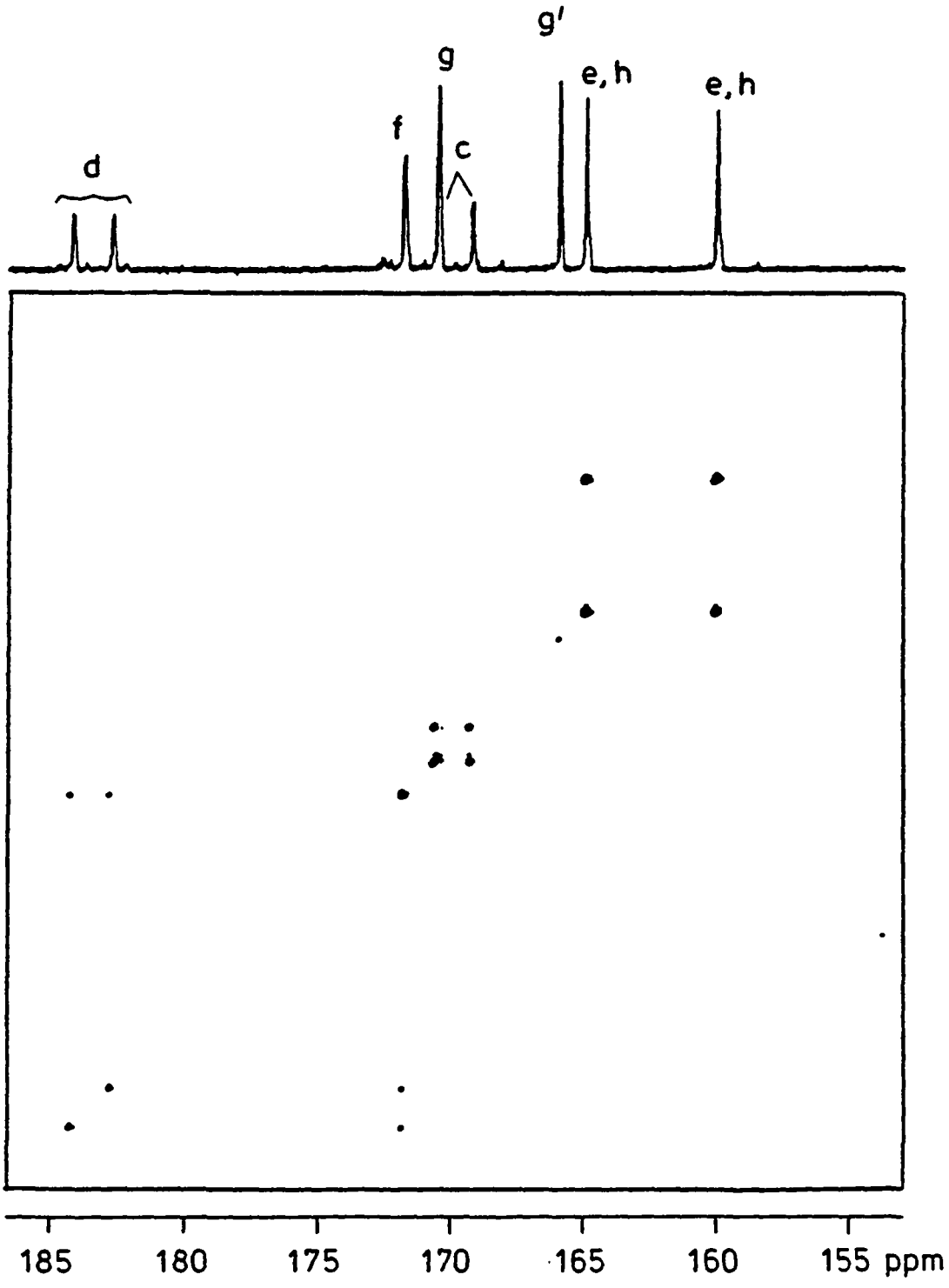


Fig. 5.10: Spectre 2D-COSY de **28** (région des carbonyles terminaux) dans CD_2Cl_2 à 173 K

L'attribution des signaux a été effectuée sur la base des couplages J(C,Rh) observés. L'enregistrement d'un spectre 2D-COSY nous a également permis d'observer les couplages entre les atomes de carbone des carbonyles en positions pseudo-*trans* mutuelles. Dans la région des carbonyles pontés, le doublet de doublets à 236,4 ppm est certainement dû au carbonyle *a* pontant deux atomes de rhodium non-équivalents. Les deux autres ont été attribuées aux carbonyles *b* et *b'* sans pouvoir les distinguer individuellement. Dans la région des carbonyles radiaux, la présence de deux signaux à 182,9 et 171,8 ppm (*f* et *d*), dont un seul présente un couplage avec le rhodium, indique que la diarsine chélate un atome de rhodium de la base pontée du cluster. Le doublet à 168,6 est attribué au carbonyle axial lié au rhodium. Les résonances à 170,5 et 166,6 ppm ont été attribuées respectivement aux carbonyles apicaux *g* et *e* d'après le spectre 2D-COSY. Les deux dernières résonances à 165,1 et 160,2 ppm sont dues aux carbonyles *e* et *h* sans autant pouvoir les distinguer individuellement.

Le spectre 2D-COSY enregistré dans la région des carbonyles terminaux avec une largeur spectrale de 3051 Hz dans la dimension F1 et de 1525 Hz dans F2 (Fig. 5.10), montre un faible couplage C,C entre les signaux à 182,9 et 171,8 ppm des carbonyles radiaux *d* et *f* se trouvant en position pseudo-*cis* par rapport à la base pontée du cluster. Ceci permet de distinguer *f* des autres singulets. Deux autres couplages d'intensité plus forte, caractéristiques de carbonyles se trouvant en positions pseudo-*trans* mutuelles, sont également observés entre les signaux à 168,6 et 170,5 ppm des carbonyles *c* et *g* et entre les signaux à 165,1 et 160,2 ppm des carbonyles *e* et *h*. Ces deux derniers ne peuvent cependant pas être distingués individuellement.

Dérivés tétrasubstitués

Les dérivés tétrasubstitués de **23**, analogues à ceux de **1** et à ceux de $Ir_4(CO)_{12}$, que nous avons synthétisés (schéma 5.7) et caractérisés sont les suivants: $Ir_2Rh_2(CO)_8(NBD)_2$ (**29**), $Ir_2Rh_2(CO)_8(COD)_2$ (**30**) et $Ir_2Rh_2(CO)_8(NBD)(COD)$ (**31**).

i) $2\ PPN[Ir(CO)_4] + 2\ PF_6[Rh(NBD)(THF)_2] \xrightarrow{233K} Ir_2Rh_2(CO)_8(NBD)_2 + 2\ [PPN]PF_6 + 2\ THF$ (29; 45 %)

$\uparrow AgPF_6$, THF

$Rh_2(NBD)_2Cl_2$

ii) $Ir_2Rh_2(CO)_{12} + 2\ COD \xrightarrow{323K} Ir_3Rh(CO)_8(COD)_2 + 4\ CO$

(23) (30; 54 %)

iii) $2\ PPN[Ir(CO)_4] + PF_6[Rh(COD)(S)_2] + PF_6[Rh(NBD)(S)_2] \rightarrow Ir_2Rh_2(CO)_8(COD)(NBD) + 2\ [PPN]PF_6$ (31, 12 %)

$\uparrow AgPF_6$, S=THF $\uparrow AgPF_6$, S=THF

$\frac{1}{2}\ Rh_2(COD)_2Cl_2$ $\frac{1}{2}\ Rh_2(NBD)_2Cl_2$

Schéma 5.7

La synthèse de **31** nous a posé quelques problèmes, car l'emploi du triméthylamine-oxyde, utilisé lors de la synthèse des dérivés analogues de **1** et de $Ir_4(CO)_{12}$, n'est pas possible dans le cas des dérivés de **23**. Le cluster **29** a également été obtenu, mais avec un rendement inférieur, par réaction de **23** avec un excès de NBD, c'est à dire par la même méthode de synthèse qui nous a permis d'obtenir **30**. La synthèse de ce dernier par la méthode utilisée pour **29** et **31** donne également des rendements inférieurs. Ces trois composés clusters sont peu stables en solution et leur stabilité thermique décroît selon la séquence $(NBD)_2$ > (NBD)(COD) > $(COD)_2$. La décomposition donne **23** et des produits bruns non identifiés.

Tableau 5.6: Fréquences d'élongation infrarouge des carbonyles de **29**, **30** et **31**.

Cluster	Solvant	$\overline{\nu}$(CO)
29	CH_2Cl_2	2051vs, 2021vs, 1982s, 1955w, 1862m, 1818s
30	CH_2Cl_2	2054vs, 2032s, 1997s, 1960m, 1860w, 1817s
31	CH_2Cl_2	2052s, 2025vs, 1990s, 1950w, 1818s

Les absorptions comprises entre 1870 et 1720 cm^{-1} indiquent que **29**, **30** et **31** ont des CO pontés en solution.

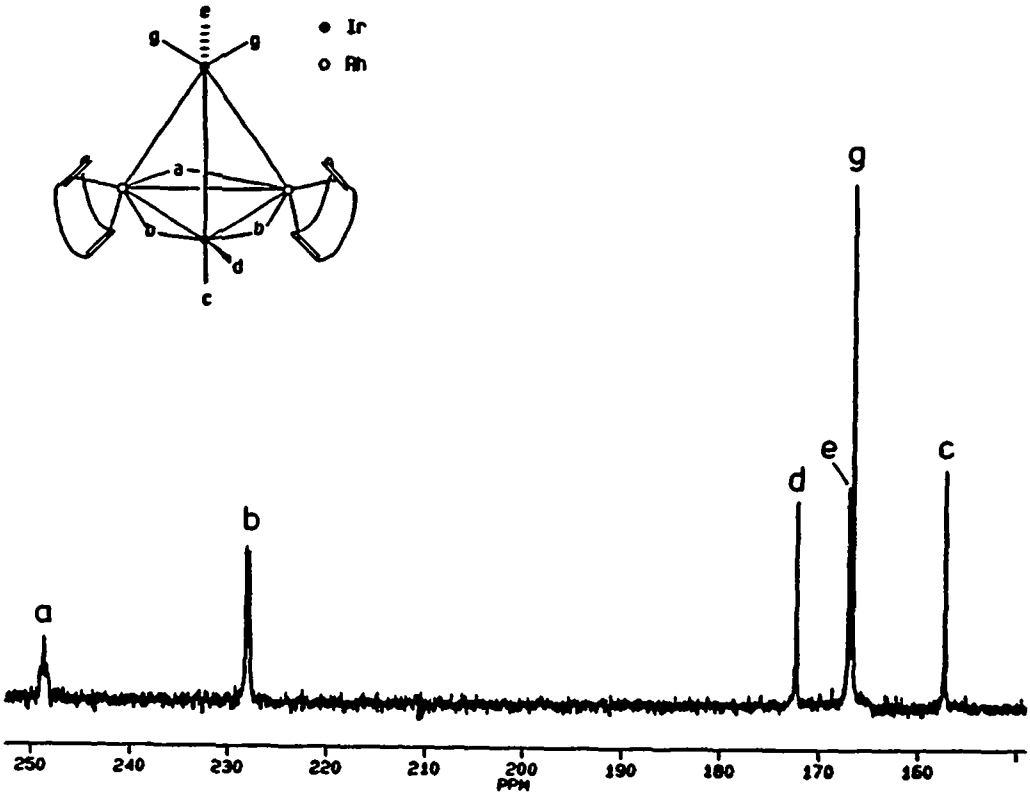


Fig. 5.11: Spectre ^{13}C-RMN de **29** dans CD_2Cl_2 à 170 K

Le spectre ^{1}H-RMN (CD_2Cl_2, 180 K) de **29** comporte 7 résonances d'intégrations relatives 1:1:1:1:1:1:2 : δ 4,91 (s); 4,72 (s); 4,41 (s); 4,33 (m); 4,15 (s); 4,04 (s); 1,34 ppm (m), *H 7a + 7s*.

Le spectre ^{13}C-RMN de **29** dans CD_2Cl_2 est bloqué à 170 K (Fig. 5.11) et présente dans la région des carbonyles 6 résonances d'intégrations relatives 1:2:1:1:2:1. Les δ sont: 248,5 (t, J(C,Rh) = 32 Hz), *a*; 227,9 (d, J(C,Rh) = 29 Hz), *b*; 172,2 (s), *d*; 170,0 (s), *c* ou *e*; 166,6 (s), *g*; 157,2 ppm (s), *c* ou *e*.

Le nombre de signaux (6 au lieu de 8) indique que ce cluster possède un plan de symétrie. L'absence de doublet (J(C,Rh) = 60-70 Hz), caractéristique d'un couplage entre un carbonyle terminal et un atome de rhodium, indique que les dioléfines chélatent les deux atomes de rhodium de la base pontée du cluster. Le signal à 248,5 ppm est attribué au carbonyle ponté entre deux atomes de rhodium et celui à 227,9 ppm aux deux carbonyles identiques *b* pontant chacun un atome Rh et l'atome d'iridium de la base. Dans la région des carbonyles radiaux, la résonance à 172,2 ppm est due au carbonyle *d* coordiné sur l'iridium. Les signaux à 170,0 et 157,2 ppm sont attribués aux carbonyles *c* et *e*, qui seront distingués ultérieurement (voir § 5.3). La résonance à 166,6 ppm est attribuée aux carbonyles *g*, qui se distinguent de *e* et *c* par leur intégration relative.

Le spectre ^{1}H-RMN (CD_2Cl_2, 300 K) de **30** présente 6 multiplets larges d'intégrations relatives égales aux δ moyens: 4,71; 4,01; 2,90; 2,66; 2,25 et 1,83 ppm.

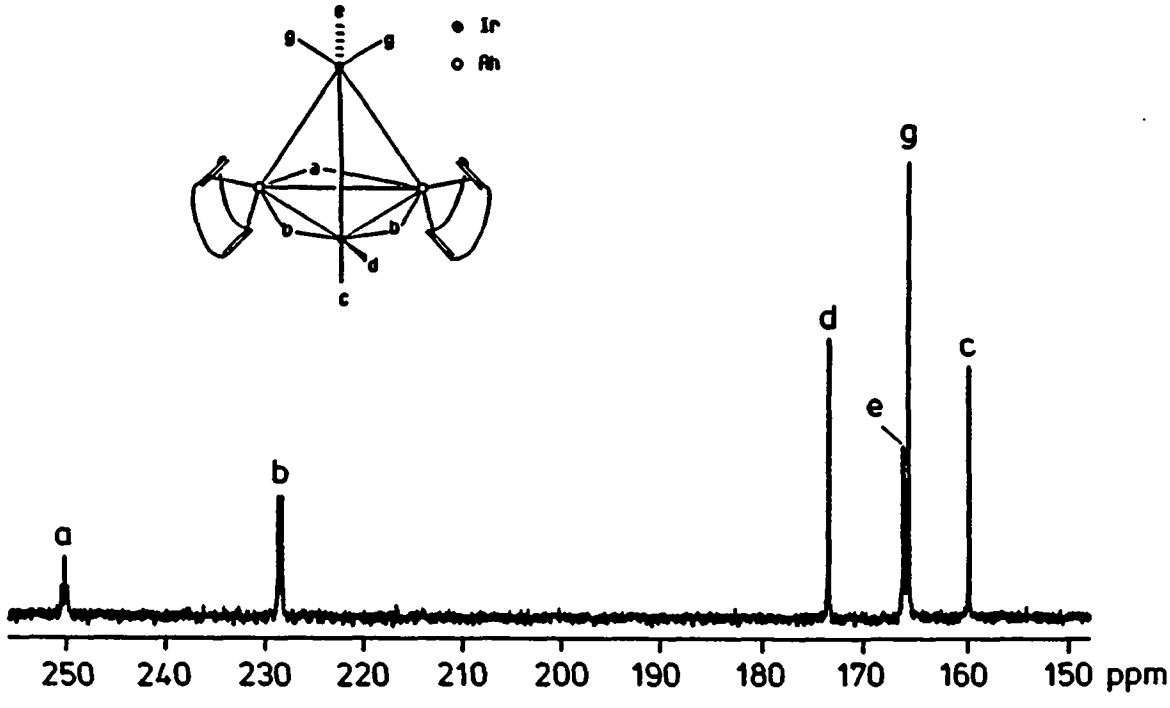


Fig. 5.12: Spectre ^{13}C-RMN de **30** dans CD_2Cl_2 à 200 K

Le spectre ^{13}C-RMN de **30** dans CD_2Cl_2, bloqué à 200 K (Fig. 5.12), est similaire à celui de **29** et présente 6 résonances d'intégrations relatives 1:2:1:1:2:1. Les δ sont: 249,8 (t, J(C,Rh) = 31 Hz), *a*; 228,2 (d, J(C,Rh) = 30 Hz), *b*; 174,0 (s), *d*; 166,6 (s), *c* ou *e*; 166,1 (s), *g*; 160,1 ppm (s), *c* ou *e*.

L'attribution des signaux a été effectuée de façon identique à celle de **29** et est confirmée par un spectre 2D-COSY (Fig. 5.13, région des carbonyles terminaux) avec une largeur spectrale de 1540 Hz dans la dimension de F1 et de 770 Hz dans celle de F2. On observe en effet le couplage des signaux à 166,6 et 160,1 ppm que nous avions attribué respectivement aux carbonyles *e* et *c* se trouvant en positions pseudo-*trans* mutuelles.

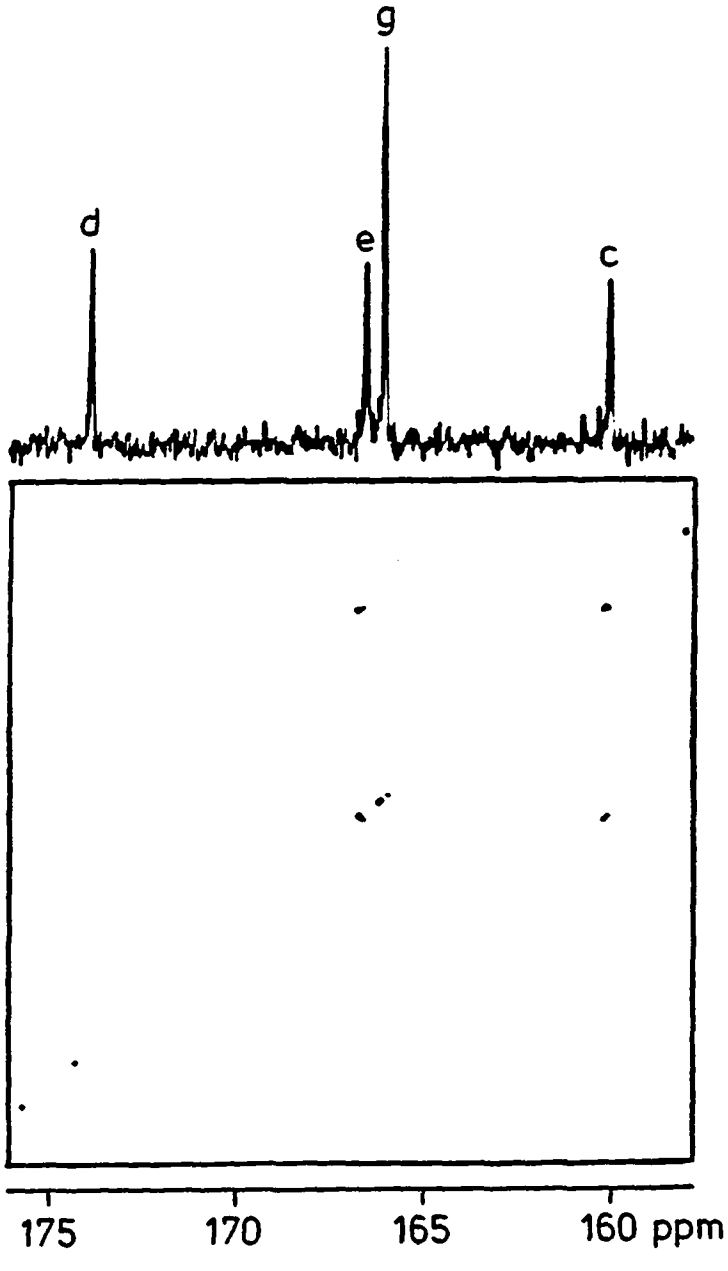


Fig. 5.13: Spectre 2D-COSY de **30** (région des carbonyles terminaux) dans CD_2Cl_2 à 200 K

Le spectre ^{1}H-RMN (CD_2Cl_2, 253 K) de **31** est compliqué et comporte 17 résonances. Il est cependant possible de discerner 7 résonances dues au norbornadiène: δ 4,91; 4,88; 4,78; 4,44; 4,14; 4,12; 1,33 (*H7a,7s*) ppm. Les autres résonances sont des multiplets larges et difficilement intégrables dues au cyclooctadiène aux δ moyens: 3,7; 3,4; 3,0; 2,9; 2,5; 2,4; 2,2; 2,1, 1,9 et 1,8 ppm.

Le spectre ^{13}C-RMN de **31** dans CD_2Cl_2 est bloqué à 200 K (Fig. 5.14) et présente dans la région des carbonyles 8 résonances d'intégrations relatives égales. Les δ sont: 249,5 (t, J(C,Rh) = 31 Hz), *a*; 230,2 (d, J(C,Rh) = 29 Hz), *b ou b'*; 226,6 (d, J(C,Rh) = 29 Hz), *b* ou *b'*; 172,8 (s), *d*; 166,7 (s), *e*; 166,5 (s), *g ou g'*; 166,2 (s), *g ou g'*; 158,5 ppm (s), *c*. La présence de deux dioléfines différentes provoque le dédoublement des signaux des carbonyles pontés et des carbonyles apicaux correspondant à ceux de **29** et **30**. De ce fait, les paires (*b*, *b'*) et (*g*, *g'*) ne peuvent pas être assignées individuellement.

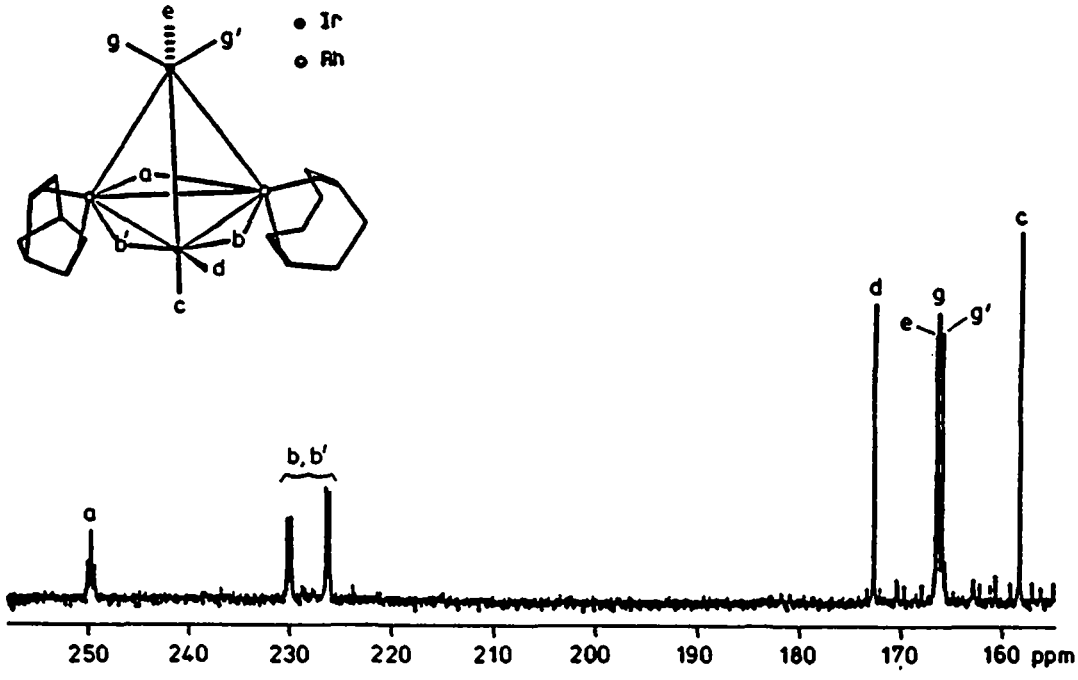


Fig. 5.14: Spectre ^{13}C-RMN de **31** dans CD_2Cl_2 à 190 K

5.2 STRUCTURE CRISTALLINE DE $Ir_2Rh_2(CO)_8(NBD)_2$ (29)

La structure du complexe **30** à l'état solide a été déterminée par *D. Braga* (Université de Bologne) par diffraction des rayons X. La figure 5.16 donne une vue en perspective de la molécule. Les coordonnées atomiques sont reportées dans l'Annexe, les angles et longueurs de liaison dans les tableaux 5.7 et 5.8.

Les quatre atomes métalliques définissent un tétraèdre presque régulier et le cluster a un plan de symétrie passant par les deux atomes d'iridium et le milieu de la liaison Rh-Rh. Comme dans le cas de **17**, la distribution générale des ligands est semblable à celle de la majorité des clusters substitués de Ir_4 et Rh_4, avec trois CO pontés définissant le plan basal du polyèdre métallique, ainsi que deux ligands dioléfiniques remplaçant deux groupes CO terminaux axiaux et radiaux sur deux atomes de rhodium situés dans ce plan basal.

Les liaisons hétérométalliques sont légèrement plus courtes que les liaisons homométalliques; la plus longue se trouvant, comme dans **17**, entre les deux métaux coordinés aux dioléfines [2,750(2) Å]. Aucun raccourcissement notable des distances intermétalliques ayant un CO ponté par rapport à celles sans CO ponté ne peut être détecté, comme c'est d'ailleurs le cas pour la plupart des dérivés substitués de Ir_4 et Rh_4. Les ligands dioléfiniques sont coordonnés-η^4 au rhodium, les doubles liaisons C,C sont distantes du métal de 1,38(4) ppm en moyenne. Les distances métal-C(dioléfinique) sont légèrement plus longues pour les liaisons axiales que pour les liaisons radiales [2,25 et 2,20 Å, respectivement].

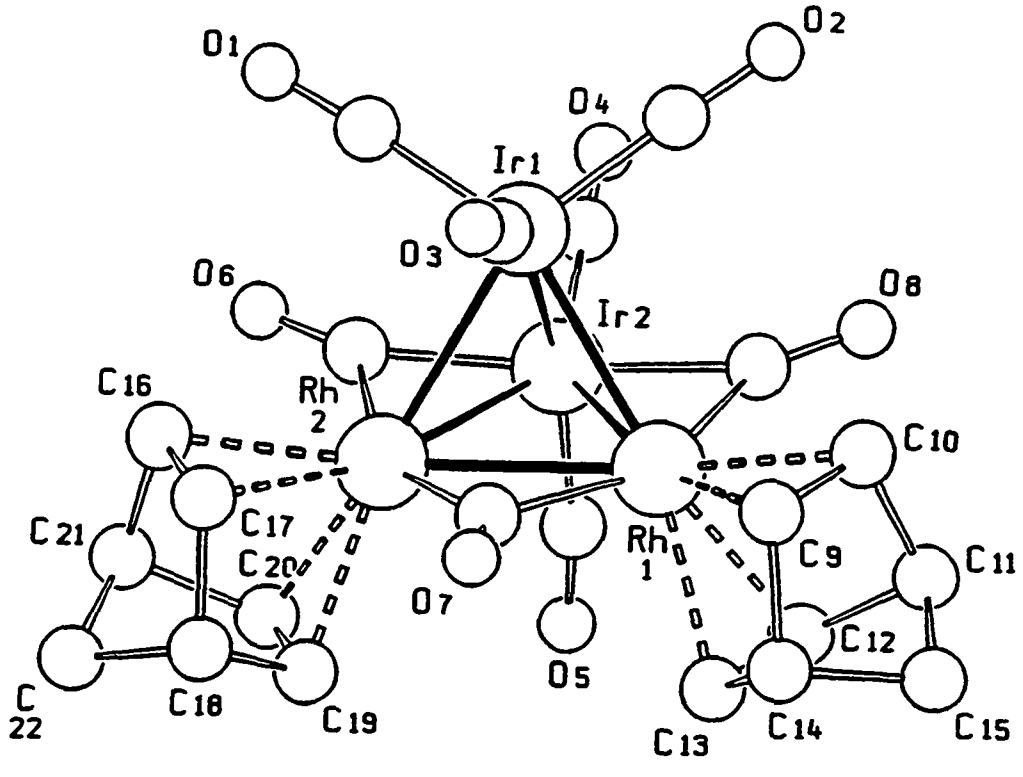


Fig. 5.15: Vue en prespective du cluster **29**

Tableau 5.7: Angles [°] de liaison du complexe **29**.

Ir(1) - C(1) - O(1)	176(3)
Ir(1) - C(2) - O(2)	173(3)
Ir(1) - C(3) - O(3)	174(3)
Ir(2) - C(4) - O(4)	177(2)
Ir(2) - C(5) - O(5)	170(3)
Ir(2) - C(6) - O(6)	147(2)
Rh(2) - C(6) - O(6)	131(2)
Rh(1) - C(7) - O(7)	136(2)
Rh(2) - C(7) - O(7)	141(2)
Rh(1) - C(8) - O(8)	143(2)
Ir(2) - C(8) - O(8)	137(2)

Tableau 5.8: Longueurs [Å] de liaison du complexe **29**.

Ir(1) - Ir(2)	2,722(1)	C(1) - O(1)	1,16(4)
Ir(1) - Rh(1)	2,713(2)	C(2) - O(2)	1,17(4)
Ir(1) - Rh(2)	2,697(2)	C(3) - O(3)	1,15(3)
Ir(2) - Rh(1)	2,704(2)	C(4) - O(4)	1,12(3)
Ir(2) - Rh(2)	2,704(2)	C(5) - O(5)	1,13(3)
Rh(1) - Rh(2)	2,750(2)	C(6) - O(6)	1,18(3)
Ir(1) - C(1)	1,90(3)	C(7) - O(7)	1,16(3)
Ir(1) - C(2)	1,88(4)	C(8) - O(8)	1,15(3)
Ir(1) - C(3)	1,88(2)	C(9) - C(10)	1,42(4)
Ir(2) - C(4)	1,88(3)	C(10) - C(11)	1,49(4)
Ir(2) - C(5)	1,91(3)	C(11) - C(12)	1,60(4)
Ir(2) - C(6)	1,99(3)	C(12) - C(13)	1,43(3)
Rh(2) - C(6)	2,16(3)	C(13) - C(14)	1,43(4)
Rh(1) - C(7)	2,11(2)	C(14) - C(15)	1,55(4)
Rh(2) - C(7)	2,02(2)	C(11) - C(15)	1,47(4)
Rh(1) - C(8)	2,14(3)	C(16) - C(17)	1,36(3)
Ir(2) - C(8)	2,08(2)	C(17) - C(18)	1,52(4)
Rh(1) - C(9)	2,18(2)	C(18) - C(19)	1,55(4)
Rh(1) - C(10)	2,21(3)	C(18) - C(22)	1,56(3)
Rh(1) - C(12)	2,25(3)	C(19) - C(20)	1,32(4)
Rh(1) - C(13)	2,29(2)	C(20) - C(21)	1,60(4)
Rh(2) - C(16)	2,24(2)	C(21) - C(22)	1,49(4)
Rh(2) - C(17)	2,23(2)		
Rh(2) - C(19)	2,21(3)		
Rh(2) - C(20)	2,18(2)		

5.3 COMPORTEMENT FLUXIONNEL

La dynamique intramoléculaire de $Ir_2Rh_2(CO)_{12}$ (**23**) ainsi que de 8 dérivés est connue par les travaux de *G. Suardi* [93.8]. Son étude a été réalisée sur des dérivés monosubstitués (avec le bromure, l'iodure et la triphénylphosphine), sur des disubstitués (triphénylphosphine, dppm, dpam) et deux dérivés trisubstitués (tripod, trithiane). Aucun autre travail n'est apparu dans la littérature.

Nous avons étudié la dynamique intramoléculaire de $Ir_2Rh_2(CO)_{12}$(**23**) ainsi que de ses dérivés: $Ir_2Rh_2(CO)_{11}(PPh_3)$ (**24**, **25**), $Ir_2Rh_2(CO)_{10}$(NBD) (**26**), $Ir_2Rh_2(CO)_{10}$(COD) (**27**), $Ir_2Rh_2(CO)_{10}$(diars) (**28**), $Ir_2Rh_2(CO)_8(NBD)_2$ (**29**), $Ir_2Rh_2(CO)_{10}$(COD) (**30**) et $Ir_2Rh_2(CO)_8$(COD)(NBD) (**31**).

$Ir_2Rh_2(CO)_{12}$ (23)

Comme nous l'avons vu au début du chapitre 5 nous avons dû élaborer une nouvelle voie de synthèse afin de pouvoir obtenir **23** pur. Ceci nous a permis de nous débarrasser de l'impureté $IrRh_3(CO)_{12}$, mais aussi d'étudier sa fluxionnalité. Les principaux résultats que nous avons obtenu en collaboration avec *G. Suardi* [93.8] ont donc déjà été reporté dans son travail de doctorat. Nous tenons cependant à résumer en quelques points les résultats.

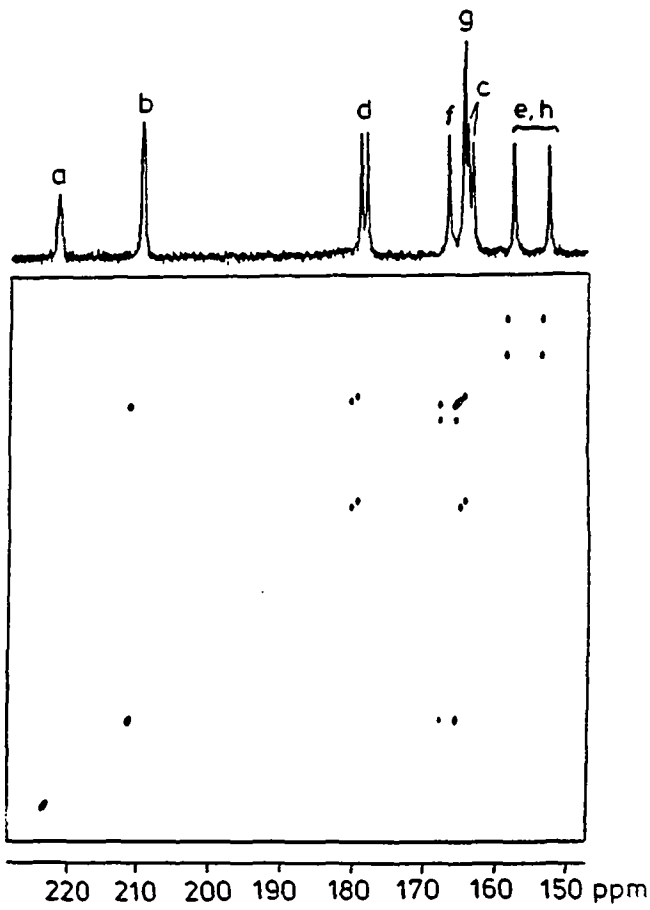


Fig. 5.17: Spectre 2D-NOESY de **23** à 240 K

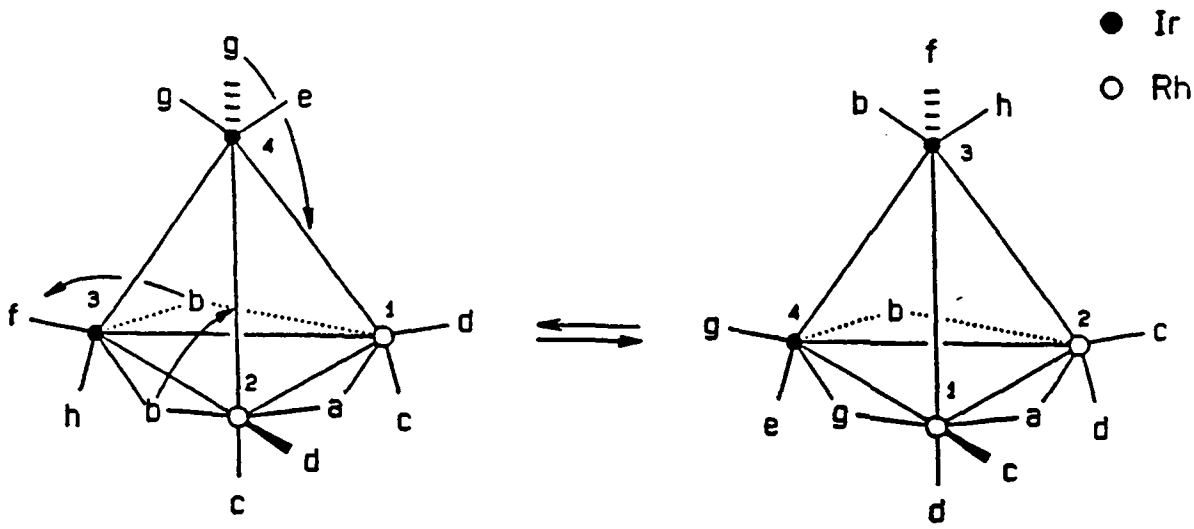


Fig. 5.18: Mécanisme de *changement de face* de **23**

1.- L'attribution des résonances de **23** en ^{13}C-RMN ne pose trop de problèmes grâce aux couplages (Rh,C). Seul les deux carbonyles *h* et *e* liés distinctement aux deux atomes d'iridium et se trouvant en position pseudo-*trans* mutuelles ne peuvent pas être distingués.

2.- Le spectre 2D-NOESY (Fig. 5.17) enregistré à 240 K avec un temps de mélange de 50 ms donne les connectivités suivantes : *b* ↔ *f* ↔ *g*; *d* ↔ *c* et *h* ↔ *e*. Le mécanisme envisageable est le changement de face synchrone de la figure 5.18.

3.- La simulation des spectres a été effectuée par *G. Suardi* et donne un $\Delta G^{\ddagger}$ de 51,2 ± 0,4 kJ/mol à 25°C pour *changement de face*. Elle concerne les températures comprises entre 223 et 268 K. A partir de cette dernière, un deuxième échange faisant intervenir les carbonyles pontés (*a*) a lieu, sans qu'il soit possible d'endéterminer le mécanisme.

$Ir_2Rh_2(CO)_{11}(PPh_3)$ (24, 25)

Nous avons vu au § 5.1 que le cluster $Ir_2Rh_2(CO)_{11}(PPh_3)$ a deux isomères en solution: la triphénylphosphine est coordinée en position axiale à un atome de rhodium (isomère **24**) ou bien en position axiale à un atome d'iridium de la base pontée (**25**). L'attribution des signaux des spectres ^{13}C-RMN des deux isomères ne pose pas de problème excepté le fait que l'on ne peut pas distinguer individuellement les carbonyles axiaux et apicaux e_r et h_r de **24**.

Comme nous l'avons déjà observé pour **5** et **6**, **24** est l'isomère cinétiquement favorisé par rapport à **25**. Les spectres ^{13}C- et ^{31}P-RMN (Fig. 5.3 § 5.1) ont montré que le rapport entre les intégrales des résonances des deux isomères varie en fonction du temps en faveur de **25**, sans apparition d'autres résonances ou de produits de dégradation.

L'isomérisation se poursuit jusqu'à l'équilibre dont la position dépend de la température et de la pression choisie.

En collaboration avec le *Dr. G. Laurenczy* [93.7], nous avons entrepris une étude visant à déterminer les paramètres cinétiques et thermodynamiques et la nature du mécanisme d'isomérisation. Les mesures ont été effectué en ^{31}P-RMN sur 5 échantillons à une concentration de 5.10^{-2} M à cinq températures différentes.

Le calcul des fractions molaires des deux isomères **5** et **6** a été effectué soit par intégration des signaux à l'aide du programme ADAKOS, soit par simulation des spectres par le programme ANASPEC. Dans ce cas, l'équation utilisée (§ 3.2) est la suivante:

$$X(24) \underset{k_{25}}{\overset{k_{24}}{\rightleftarrows}} X(25)$$

$$\frac{[24]}{[24] + [25]} = \chi_{24} = Cte \cdot \exp[-(k_{24} + k_{25})\, t]$$

$$\frac{[25]}{[25] + [24]} = \chi_{25} = Cte \cdot \exp[-(k_{25} + k_{24})\, t]$$

De la même façon qu'auparavant, plusieurs mesures sont ensuite effectuées à température variable et les paramètres cinétiques sont déterminés à nouveau grâce à l'équation de *Gibbs* modifiée. La figure 5.19 résument l'ensemble des résultats. Les mesures ont été effectuées entre 305,0 et 335,7 K.

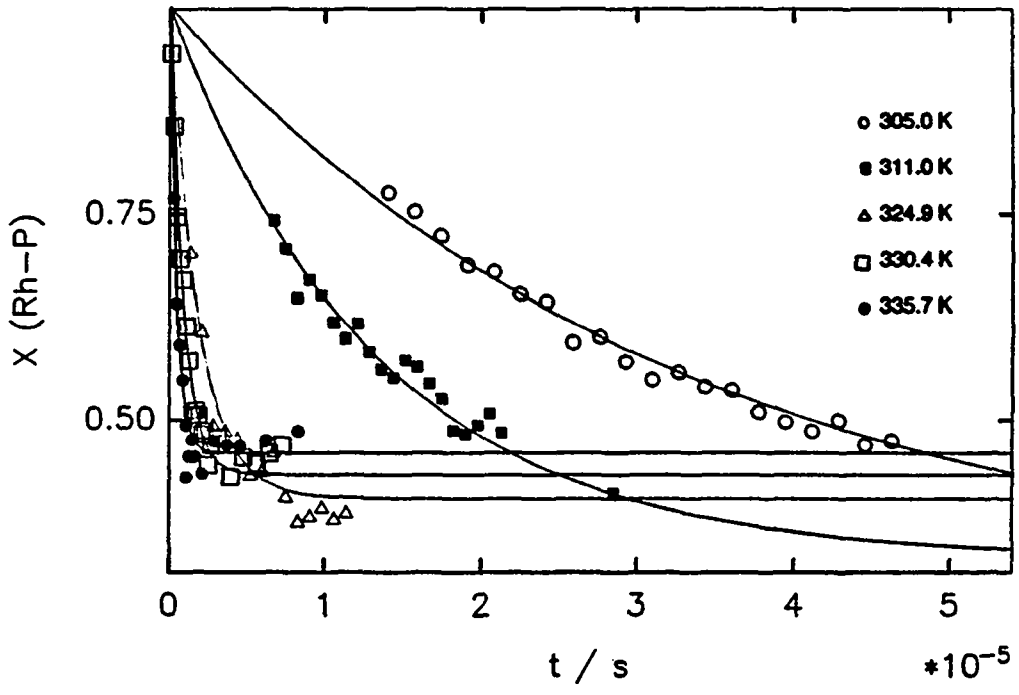


Fig. 5.19: Fraction molaire de **24** en fonction du temps et de la température

Tableau 5.9: Paramètres thermodynamiques et cinétiques de **24** $\rightleftarrows$ **25** (les chiffres non significatifs des ΔH et ΔS sont indiqués pour permettre de calculer les constantes de vitesse à d'autres températures)

k_{24}^{298} [s^{-1}]	$(7,7 \pm 0,3)10^{-7}$
k_{25}^{298} [s^{-1}]	$(2,7 \pm 0,4)10^{-7}$
$\Delta H_{24}^{\ddagger}$ [kJ/mol]	109,64 ± 1
$\Delta H_{25}^{\ddagger}$ [kJ/mol]	128,75 ± 3
$\Delta S_{24}^{\ddagger}$ [$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$]	6,16 ± 4
$\Delta S_{25}^{\ddagger}$ [$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$]	61,54 ± 11
K^{298}	2,9 ± 0,6
ΔH° [kJ/mol]	- 19,11 ± 2
ΔS° [$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$]	- 55,38 ± 10

Les raisons pour laquelle la triphénylphosphine préfère se lier sur l'iridium ont été proposés au chapitre 3.1. Nous avons ensuite entrepris une étude à pression variable en collaboration avec *B. Moullet* [93.9] du groupe de recherche du Prof. *A. Merbach*. L'interconversion des deux isomères est suivie par ^{31}P-RMN à pression variable (0,1 - 200 MPa) et les constantes de vitesse sont obtenues par intégration des signaux. On détermine ensuite la fraction molaire des deux isomères en fonction du temps, à pression et température constantes. Afin de pouvoir déterminer les volumes d'activation $\Delta V_{24}^{\ddagger}$ et $\Delta V_{25}^{\ddagger}$ de l'équilibre, on répète cette opération à d'autres pressions. Les volumes d'activation du tableau 5.10 ont été déterminés par régression linéaire (Fig.5.20).

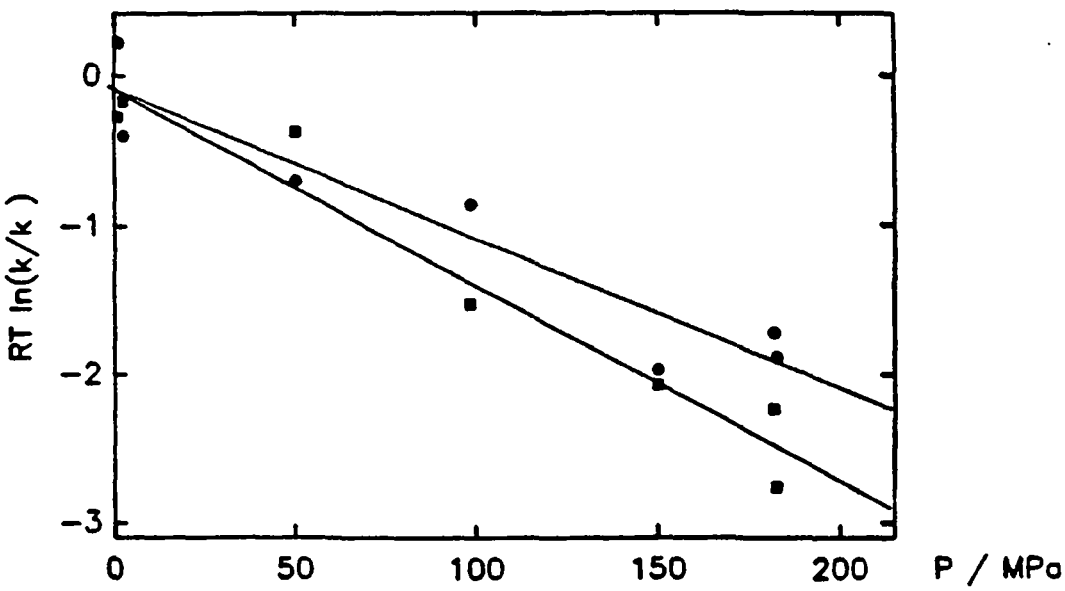


Fig.5.20: Régression linéaire de la fraction molaire de **24** en fonction de la pression

Tableau 5.10: Volumes d'activation de l'isomérisation **24** ⇌ **25**

$\Delta V_{24}^{\ddagger}$ [cm^3/mol]	$\Delta V_{25}^{\ddagger}$ [cm^3/mol]	$\Delta V^{\circ} = \Delta V_{24}^{\ddagger} - \Delta V_{25}^{\ddagger}$
10,1 ± 1,5	13,2 ± 2,1	-3 ± 2

$\Delta V_{25}^{\ddagger}$ étant *positif* nous pouvons donc conclure que le mode d'activation de ce processus est du type dissociatif. Suite à la rupture de la liaison P-Rh nous pouvons donc envisager la formation d'un intermédiaire ou état de transition de plus faible coordinence.

$Ir_2Rh_2(CO)_{10}$(NBD) (26) et $Ir_2Rh_2(CO)_{10}$(COD) (27)

Comme nous l'avons vu au chapitre 2, l'atome de rhodium occupant le plan basal est chélaté par le ligand dioléfinique. L'allure générale des spectres de **26** et **27** ainsi que leur comportent dynamique intramoléculaire étant presque identiques, nous avons décidé de les traiter ensemble tout en mettant l'accent sur **26**. Ces résultats seront comparés à ceux que nous avons obtenus pour les dérivés analogues de $Ir_3Rh(CO)_{12}$ et $Ir_4(CO)_{12}$.

Les spectres à basse température de **26** et **27** montrent que les processus fluxionnels sont bloqués dans CD_2Cl_2 à une température inférieure à 183 K. Avant l'étude à température variable de **26**, l'attribution du spectre ^{13}C-RMN bloqué était la suivante:

236,6 (td, J(C,Rh) = 28 Hz, J(C,C) = 9 Hz), *a*; 223,9 (dd, J(Rh,C) = 26 Hz, J(C,C) = 8 Hz), *b* ou *b'*; 215,4 (dd, J(Rh,C) = 26 Hz, J(C,C) = 8 Hz), *b* ou *b'*; 181,9 (d, J(C,Rh) = 75 Hz), *d*; 170,9 (s), *f*; 168,9 (s), *g*; 165,8 (d, J(C,Rh) = 62 Hz), *c*; 163,6 (s), *g'*; 163,4 (s), *e* ou *h*; 155,5 ppm (s), *e* ou *h*.

A l'exception des deux paires de carbonyles *b* , *b'* et *e*, *h*, l'attribution des signaux n'a pas posé de problèmes. On remarque dans la série de spectres à température variable (Fig. 5.21a et 5.21b) la coalescence des signaux à 168,9, 163,6 et 163,4 ppm des carbonyles apicaux et que le *merry-go-round* est bloqué par l'occupation de la dioléfine d'un des trois sites radiaux. Le spectre 2D-NOESY à 200 K de la région des carbonyles terminaux (Fig. 5.22; temps de mélange de 100 ms) montre la connectivité *g* ↔ (*g'* et *e* ou *h)*. Si l'on admet que la dioléfine reste chélatée à l'atome de rhodium, le seul mécanisme que nous pouvons envisager et qui permet d'expliquer cet échange est *la rotation des CO apicaux*. De ce fait, nous pouvons attribuer la résonance à 163,4 ppm aux carbonyles apicaux *e* et par défaut celle à 155,5 ppm aux carbonyles axiaux *h*.

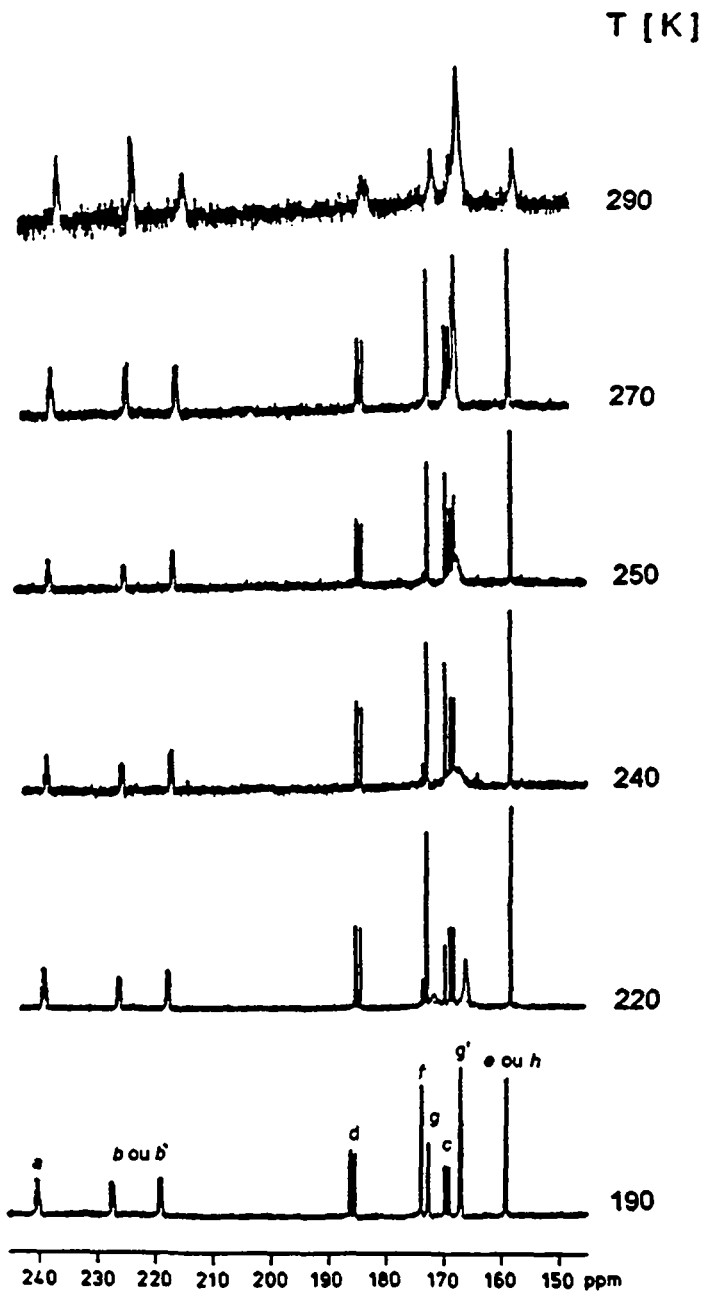


Fig. 5.21a: Spectres ^{13}C-RMN de 26 à température variable

Ce premier mécanisme commence vers 200 K, ensuite vers 280 K toutes les résonances interviennent dans un second mécanisme. Nous avons vu au chapitre 2 que le spectre ^{1}H-RMN-VT présentait la coalescence des résonances à 4,12 et 4,08 ppm des hydrogènes des doubles liaisons (radiale et axiale) de la dioléfine. On peut donc admettre que dans un domaine de température allant jusqu'à au moins 310 K, la dioléfine reste coordinée à l'atome de rhodium. Un changement de face basale nous permet d'expliquer l'échange des hydrogènes radiaux et axiaux. Ce processus postulé en premier par *Mann et al* [83.2] a été observé au sein de notre groupe de recherche par *A. Strawczynski* [88.3] comme processus de plus basse énergie d'activation pour le dérivé analogue $Ir_4(CO)_{10}(COD)$ (IX).

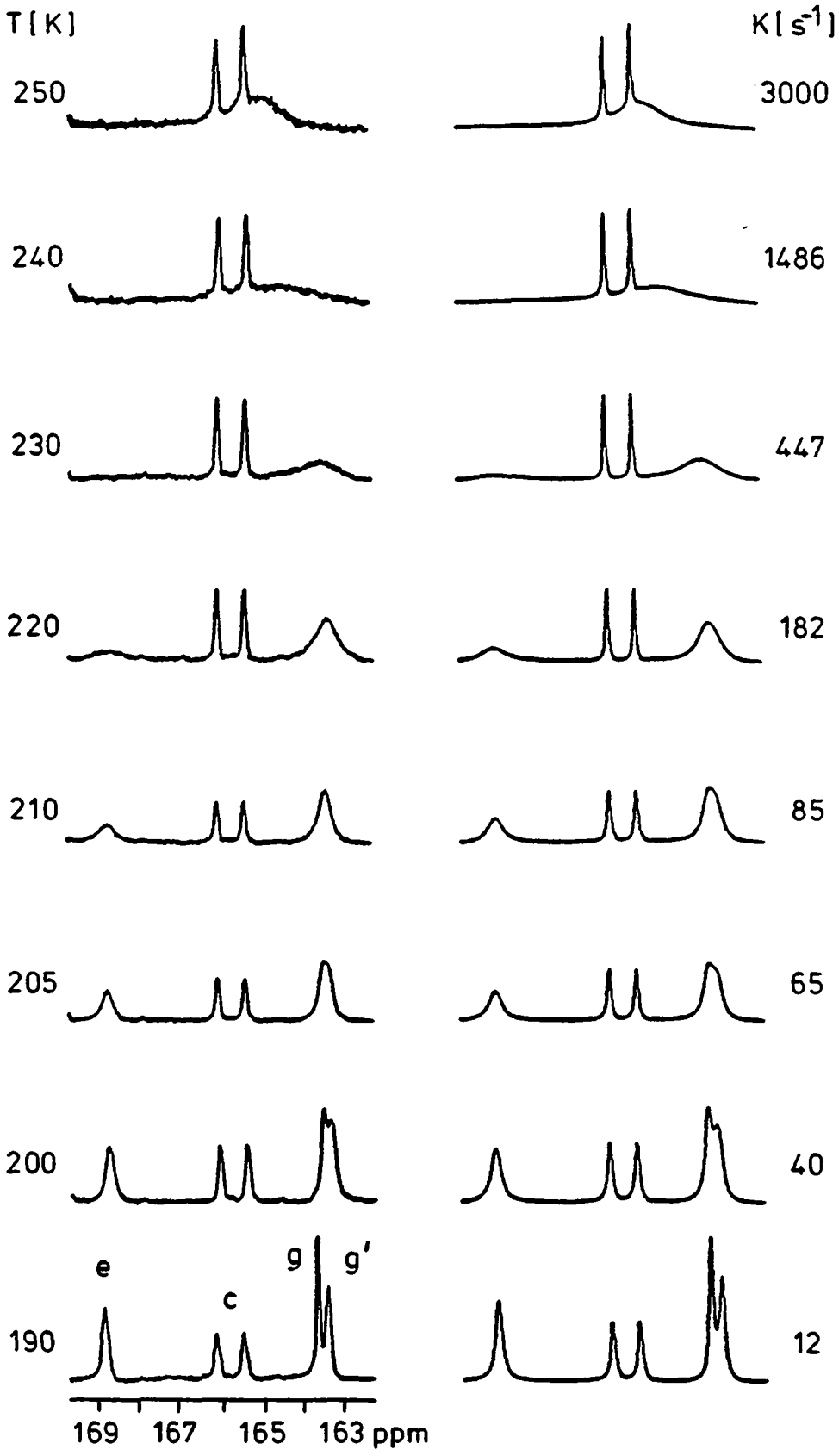


Fig. 5.21b: Simulation des spectres ^{13}C-RMN (région des carbonyles terminaux) de **26** à température variable

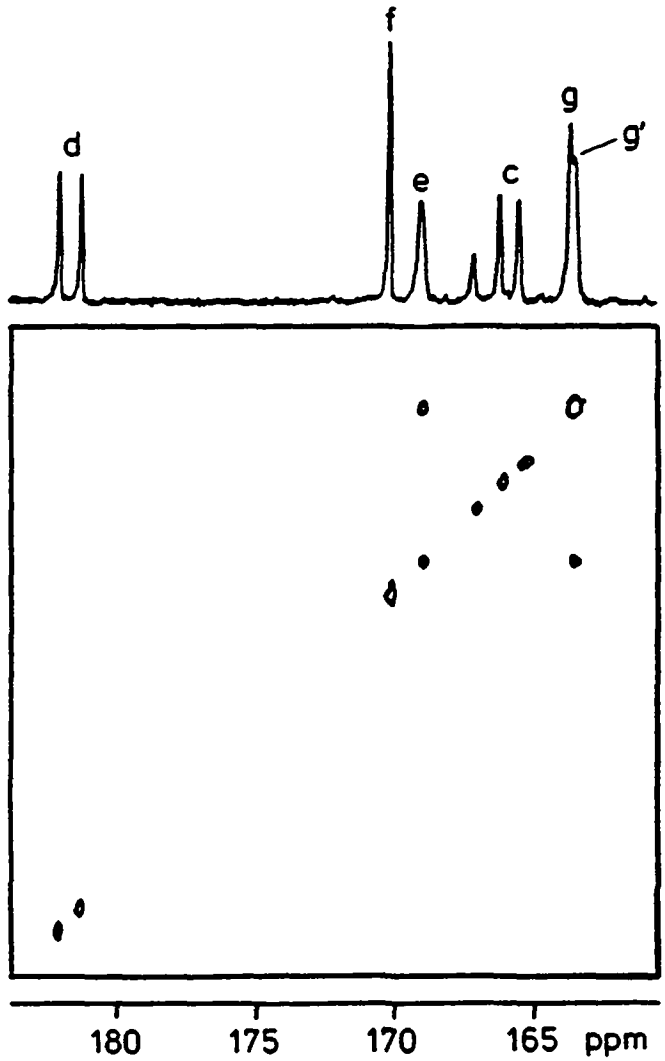


Fig. 5.22: Spectre 2D-NOESY de **26** à 220 K (région des carbonyles terminaux)

Les résultats de la simulation des spectres ^{13}C-RMN et ^{1}H-RMN (Fig. 5.23) figurent dans le tableau ci-dessous et ont été obtenus en utilisant la matrice d'échange suivante:

	Spectres ^{13}C-RMN	Spectres ^{1}H-RMN
T [K]	k_1 *rotation des apicaux*	k_2 *changement de face*
190	12 ± 1	-
200	40 ± 2	-
205	65 ± 8	-
210	86 ± 5	-
220	182 ± 17	-
230	447 ± 51	-
240	1486 ± 133	
250	3012 ± 210	
268	-	4 ± 1
278	-	24± 2
288		82± 5
298	-	552 ± 42
308	-	3432 ± 78

$\Delta G^{\ddagger}$ = 46.6 ± 0,6 kJ/mol à 25 °C pour la *rotation des CO apicaux*

$\Delta G^{\ddagger}$ = 57,1 ± 0,5 kJ/mol à 25 °C pour le *changement de face*

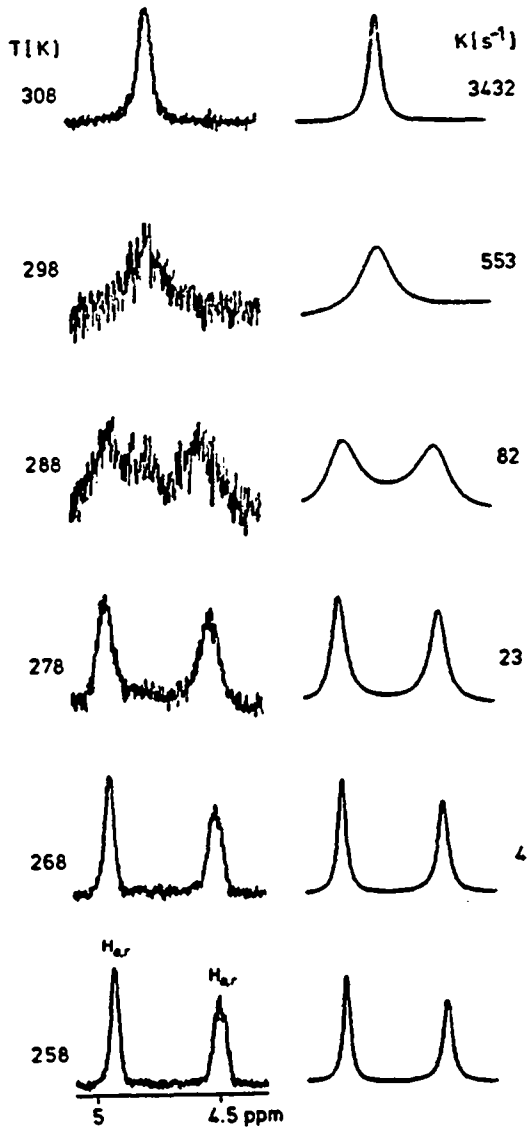


Fig. 5.23: Spectres ^{1}H-RMN de **26** à température variable

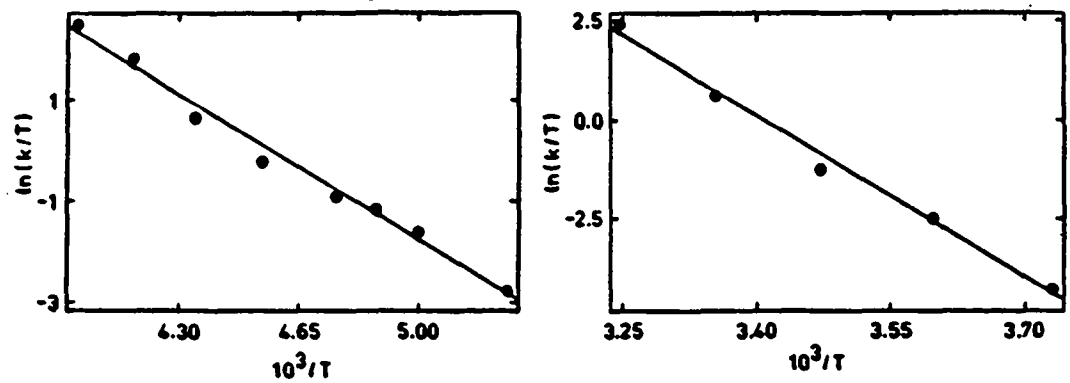


Fig. 5.24: Régressions linéaires d'*Eyring* pour les échanges de **26**; a) *rotation des CO apicaux* (à gauche); b) *changement de face.*

Avant de passer aux conclusions de cette étude, nous allons analyser le comportement fluxionnel de **27**. Nous avons vu au chapitre 5 que le ligand COD chélaté au rhodium comporte en 6 multiplets larges ^{1}H-RMN. Avant cette étude l'attribution des signaux du spectre ^{13}C-RMN de **27**, similaire à celui de **26** est la suivante:

238,6 (td, J(C,Rh) = 29 Hz, J(C,C) = 9 Hz), *a*; 226,9 (dd, J(Rh,C) = 28 Hz, J(C,C) = 8 Hz), *b* ou *b'*; 214,7 (dd, J(Rh,C) = 26 Hz, J(C,C) = 8 Hz), *b* ou *b'*; 183,2 (d, J(C,Rh) = 77 Hz), *d*; 171,0 (s), *f*; 168,7 (s), *g*; 167,3 (d, J(C,Rh) = 62 Hz), *c*; 163,7 (s), *g'*; 163,1 (s), *h* ou *e*; 157,2 ppm (s), *h* ou *e*

On observe en variant la température qu'il y a également échange entre les protons oléfiniques axiaux et radiaux. On remarque dans la série de spectres ^{13}C-RMN à température variable (Fig. 5.25) que toutes les résonances s'élargissent simultanément. Contrairement à **26**, la rotation des carbonyles apicaux n'est plus le mécanisme de plus basse énergie d'activation.

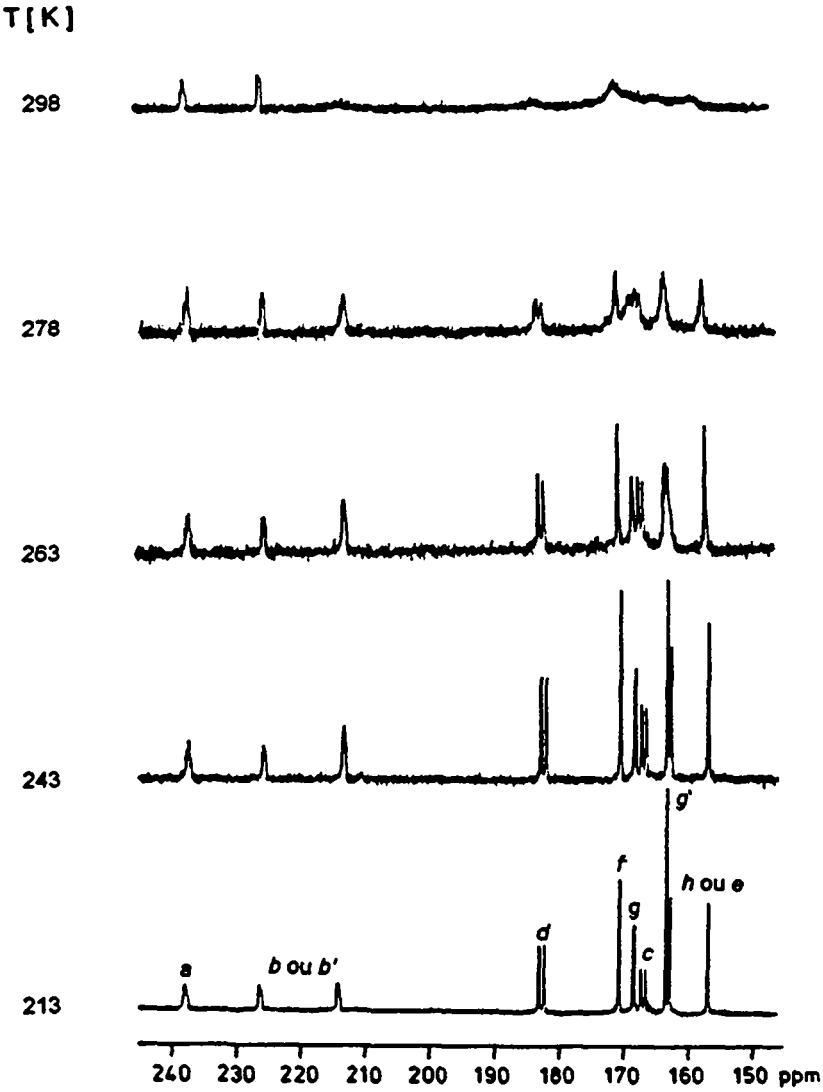


Fig. 5.25: Spectres ^{13}C-RMN de **26** à température variable

Nous avons procédé à une étude à deux dimensions afin de confirmer ce résultat. Un spectre 2D-NOESY (Fig. 5.26) à 268 K avec un temps de mélange de 100 ms permet de confirmer la rotation des CO apicaux et le changement de face. On observe en effet les connectivités suivantes:

214,7 (*b* ou *b'*) ↔ 163,7 (*g'*) + 163,1 (*h* ou *e)*; *d* ↔ c; *f* ↔ *g;* 163,1 (*h* ou *e*) ↔157,2 (*e* ou *h*). Ces connectivités correspondent bien au mécanisme du changement de face synchrone (Fig. 5.29) qui est caractérisé par les échanges suivants:

b → *g'*; *d* → *c*, *c* → *d*, *f* → *g*, *g* → *f*, *h* → *e*, *e* → *h* et g' → b.

Nous pouvons donc attribuer la résonance à 214,7 ppm au carbonyle *b*, celle à 226,9 ppm à *b'*, celle à 163,1 à *h et* celle à 157,2 ppm au carbonyle e. D'autres attributions ne sont pas en accord avec le spectre 2D-NOESY, ni avec la connectivité supplémentaire qu'on y observe:

g ↔ *g '* ↔ e caractéristique de la rotation des CO apicaux.

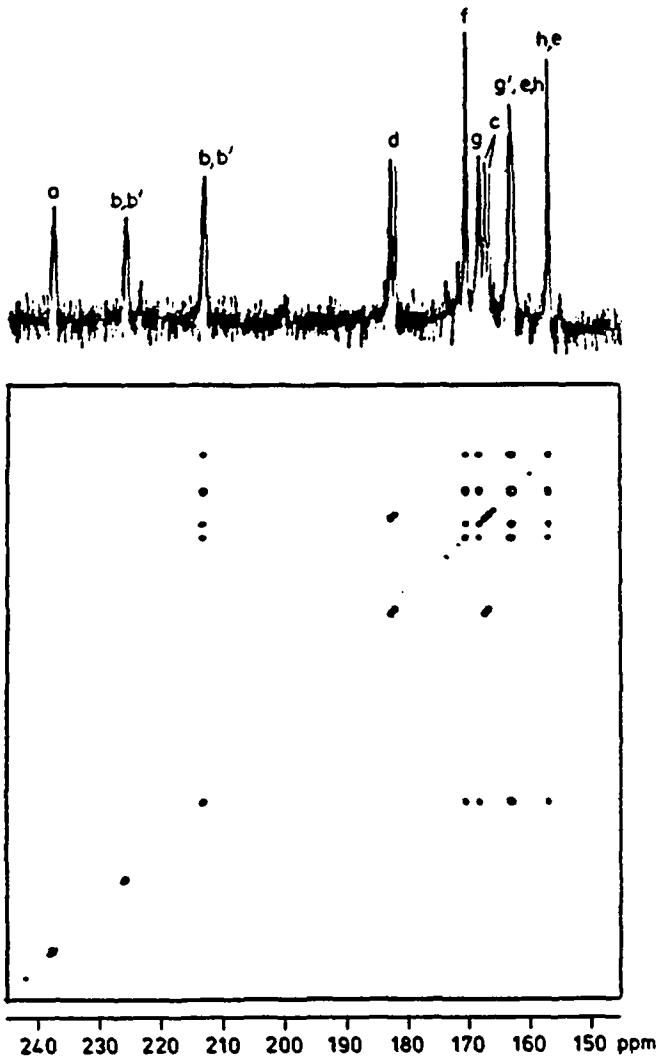


Fig. 5.26: Spectre 2D-NOESY de **27** à 268 K

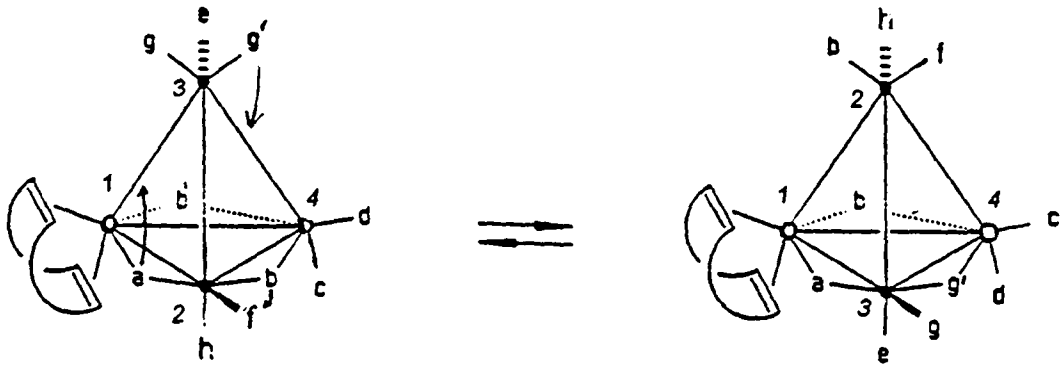


Fig. 5.27: Mécanisme de changement de face synchrone de **26** et **27**.

Nous pouvons tirer les conclusions suivantes:

1.- La *rotation des CO apicaux* et le *changement de face* sont responsables de la fluxionnalité de **26** et de **27**. La coalescence des hydrogènes oléfiniques est due uniquement au réarrangement des carbonyles suite au *changement de face*.

2.- Les paramètres d'activation des processus dynamiques de **26** indiquent que la *rotation des apicaux* a une énergie d'activation bien plus petite que le *changement de face*.

3.- Dans **27**, la *rotation des CO apicaux* n'est pas le processus possédant l'énergie d'activation la plus petite. En effet, l'encombrement stérique du COD peut gêner la rotation des trois carbonyles autour du centre métallique apical. De ce fait, la rotation des CO apicaux et le changement de face de **27** ont des énergies d'activation semblables.

$Ir_2Rh_2(CO)_{10}$(diars) (28)

Comme nous l'avons vu au § 3.2, les informations concernant $Ir_4(CO)_{10}$(diars) (**VIII**) [88.3] et de $Ir_3Rh(CO)_{10}$(diars) (**9**) sont les suivantes:

1.- Les clusters **VIII** et **9** ont le même comportement fluxionnel.

2.- Le *merry-go-round* ne peut avoir lieu car le ligand diarsine chélate un atome métallique de la face basale. La *rotation des CO apicaux* n'est pas le mécanisme de plus basse énergie d'activation et n'a pas été observé. Les carbonyles pontants a

n'échangent pas, les mécanismes d'échange passant par un intermédiaire déponté ont été écartés.

3.- La présence d'un atome de rhodium dans le squelette métallique du cluster augmente considérablement l'énergie d'activation du *changement de face*.

Nous allons examiner la dynamique intramoléculaire du dérivé analogue **28** et la comparer avec ces quelques résultats. Comme **VIII** et **9**, **28** a en solution une géométrie C_s. Le plan de symétrie passant entre un atome d'iridium et un atome de rhodium de la face basale contient le fragment $As_2C_6H_4$ du ligand diarsine. Ce dernier chélate un des deux atomes de rhodium de la face basale. Avant ce travail, l'attribution du spectre ^{13}C-RMN bloqué est la suivante:

236,4, *a*; 229,1, *b* ou *b'*; 215,9, *b* ou *b'*; 182,9, *d*; 171,8 , *f*; 170,5 , *g*; 168,6, *c*; 166,1, *g'*; 165,1, *e* ou *h*; 160,2 ppm, *e* ou *h*.

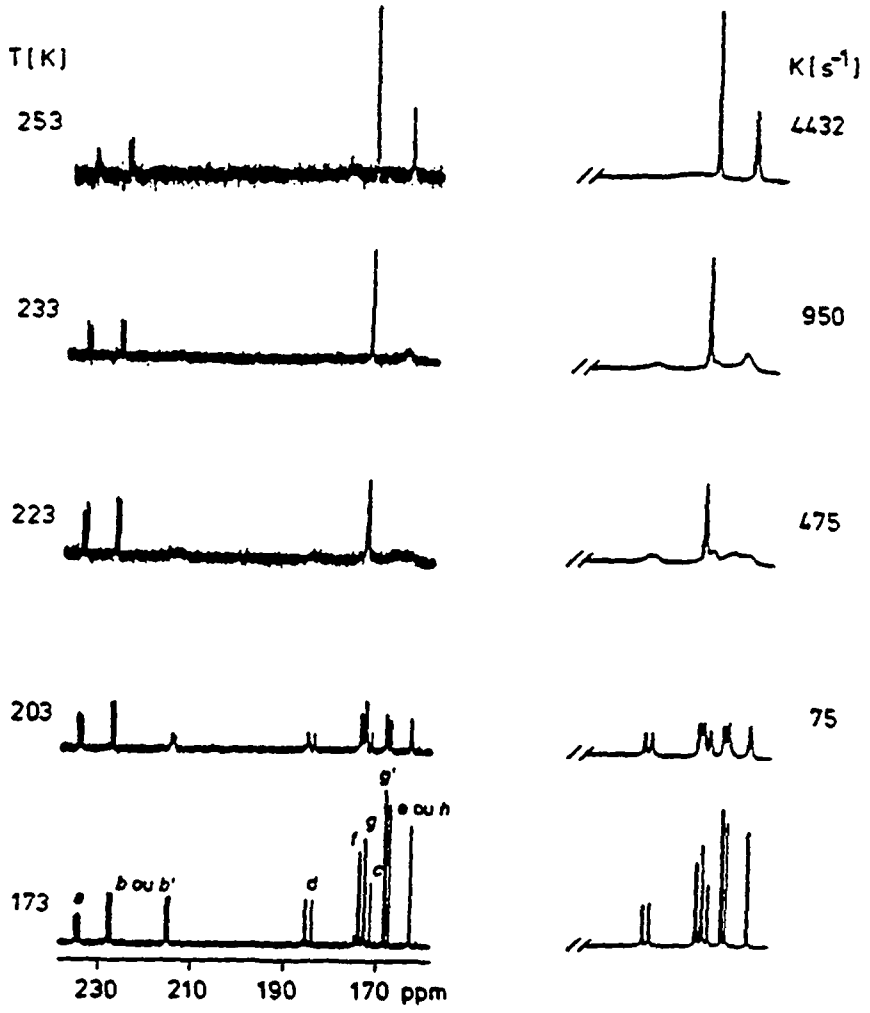


Fig. 5.28: Spectres ^{13}C-RMN-VT **28** dans CD_2Cl_2

A l'exception des deux paires de carbonyles (*b* , *b'*) et (*e*, *h*), l'attribution des signaux n'a pas posé de problème. On remarque dans la série de spectres à température variable (Fig. 5.28) que le *merry-go-round* est bloqué par la présence de la diarsine et que:

1.- Les deux résonances à 236,4 (*a)* et 229,1 ppm (*b* ou *b'*) ne participent pas aux échanges. Ceci implique que le *merry-go-round* n'a pas lieu et que nous pouvons exclure tout mécanisme faisant intervenir un intermédiaire déponté, car ce dernier provoquerait un échange du carbonyle *a*.

2.- La *rotation des CO apicaux* ne permet pas d'expliquer la participation du carbonyle pontant à 215,9 ppm (*b* ou *b'*) et des deux carbonyles axiaux aux processus dynamiques.

Le spectre 2D-NOESY à 203 K avec un temps de mélange de 100 ms (Fig. 5.29) les connectivités dynamiques suivantes:

215,9 (*b* ou *b*) ↔ 166,1 ppm (*g'*); *d* ↔ *c*; *f* ↔ *g*; 165,1 ↔ 160,2 ppm (*e* et *h*).

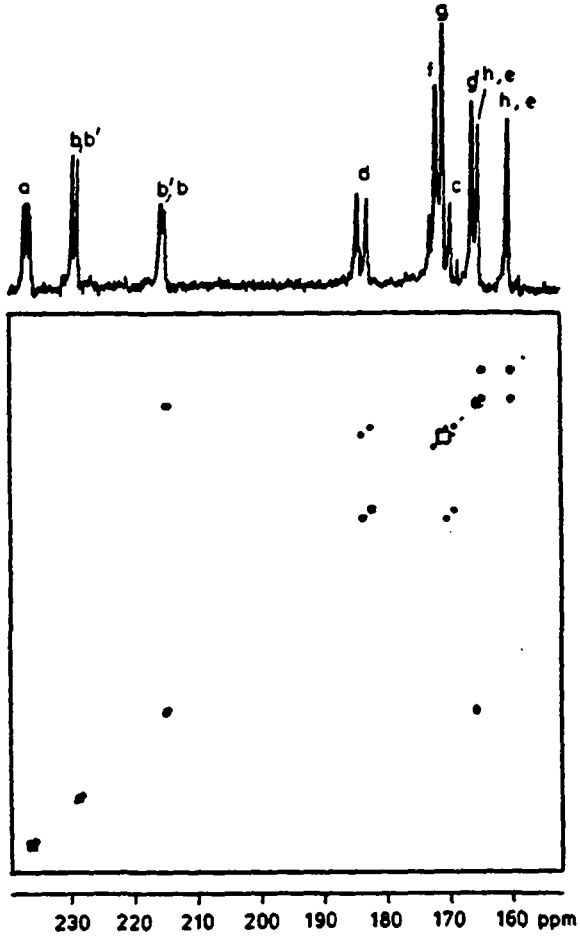


Fig. 5.29: Spectre 2D-NOESY de **28** à 203 K (TM = 100ms)

Ce spectre confirme les résultats de *A. Strawczynski* obtenus sans l'appui d'une étude à deux dimensions, mais infirme les résultats incomplets de *Shapley et al.* Le mécanisme d'échange est un changement de face synchrone (qui ne passe pas par un intermédiaire déponté). La face basale pontée Rh(1)-Rh(2)-Ir(4) de la conformation initiale devient la face Rh(1)-Rh(2)-Ir(3). L'atome Ir(4) devient apical alors que les deux atomes de rhodium restent dans la face basale. Il est à noter que les deux atomes d'arsenic équivalents s'interchangent entre eux. Ceci permet d'expliquer la coalescence des signaux méthyliques radiaux et axiaux que nous avions observés en ^{1}H-RMN (§ 5.1).

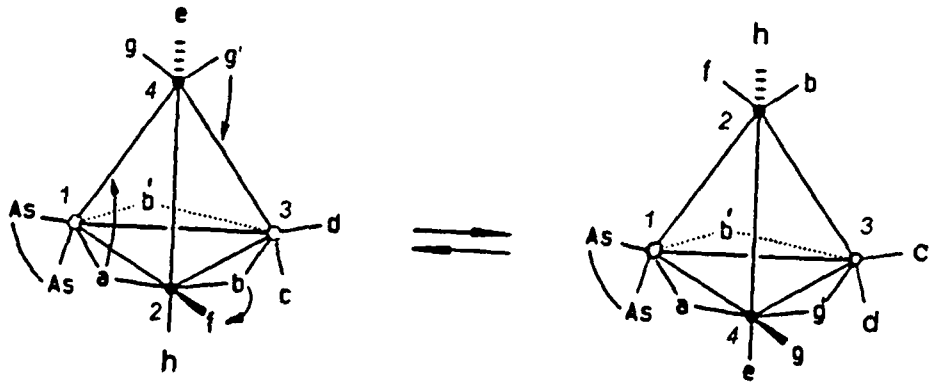


Fig. 5.30: Changement de face synchrone de **28**

Suite au changement de face proposé, nous observons les échanges suivants en accord avec les connectivités du spectre 2D-NOESY:

$b \rightarrow g'$; $c \rightarrow d$; $d \rightarrow c$; $g' \rightarrow b$; $f \rightarrow g$, $g \rightarrow f$, $e \rightarrow h$ et $h \rightarrow e$

Il est à noter que nous pouvons maintenant attribuer le signal à 229,1 ppm au carbonyle *b'* et celui à 215,9 ppm au carbonyle *b* participant aux échanges. Les résultats de la simulation des spectres ^{13}C-RMN figurent dans le tableau ci-dessus et ont été obtenu en utilisant la matrice d'échange suivante:

$(b, g') = (g', b) = k$; $(c, d) = (d, c) = (f, g) = (g, f) = (e, h) = (h, e) = k/2$;
$(b, b) = (c, c) = (d, d) = (e, e) = (f, f) = (g, g) = (g', g') = (h, h) = -k$.

T [K]	$k_{changement\ de\ face}$ [s^{-1}]
193	31 ± 1
203	75 ± 5
213	237 ± 28
223	950 ± 39
243	1959 ± 103
253	4432 ± 157
273	9100 ± 452

Une enthalpie libre d'activation de 46,9 ± 0,6 kJ/mol a été calculée à 25 °C à l'aide de l'équation d'*Eyring* (Fig. 5.33).

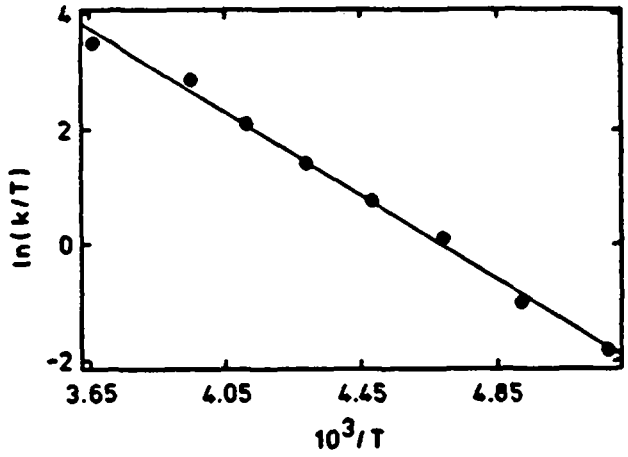


Fig. 5.31: Régression linéaire d'*Eyring* pour l'échange des carbonyles de **28**.

De cette étude, nous pouvons en tirer les conclusions suivantes:

1.- Les clusters **VIII**, **9** et **28** présentent le même processus fluxionnel.

2.- Les énérgie d'activation du *changement de face* en kJ/mol et à 25°C des dérivés analogues **VIII**, **9** et **28** sont présentés au tableau suivant:

Cluster	**VIII**	**9**	**28**
$\Delta G^{\ddagger}$	29,8 ± 0,6	52,3 ± 0,6	46,9 ± 0,6

La présence d'un deuxième atome de rhodium dans le squelette métallique du cluster a pour conséquence de diminuer l'énergie d'activation du changement de face. Nous discuterons de ce point dans le chapitre 6 de ce travail.

Dans le paragraphe qui suit, nous étudierons la dynamique intramoléculaire des dérivés tétrasubstitués suivants: $Ir_2Rh_2(CO)_8(NBD)_2$ (**29**), $Ir_2Rh_2(CO)_8(COD)_2$ (**30**) et $Ir_2Rh_2(CO)_8(COD)(NBD)$ (**31**). Comme nous l'avons vu au chapitre 5, l'attribution des résonances ne pose pas de problème pour les carbonyles pontés et radiaux. D'une façon générale, une ambiguïté subsiste entre les carbonyles *e* et *c* se trouvant en positions pseudo-*trans* mutuelles.

$Ir_2Rh_2(CO)_8(NBD)_2$ (29)

Avant cette étude, l'attribution des résonances ^{13}C-RMN de $Ir_2Rh_2(CO)_8(NBD)_2$ (**29**) est la suivante:

δ 248,5 (t, *J*(C,Rh) = 32 Hz), *a*; 227,9 (d, *J*(C,Rh) = 29 Hz), *b*; 172,2 (s), *d*; 170,0 (s), *c* ou *e*; 166,6 (s), *g*; 157,2 ppm (s), *c* ou e.

Si l'on élève la température de 170 K à 300 K (Fig. 5.34), on constate uniquement l'élargissement des signaux à 170,0 et 166,6 ppm. Le spectre 2D-NOESY (Fig. 5.33), enregistré à 180 K et avec un temps de mélange de 100 ms révèle la présence d'une seule connectivité: (*c* ou *e*) ↔ *g*.

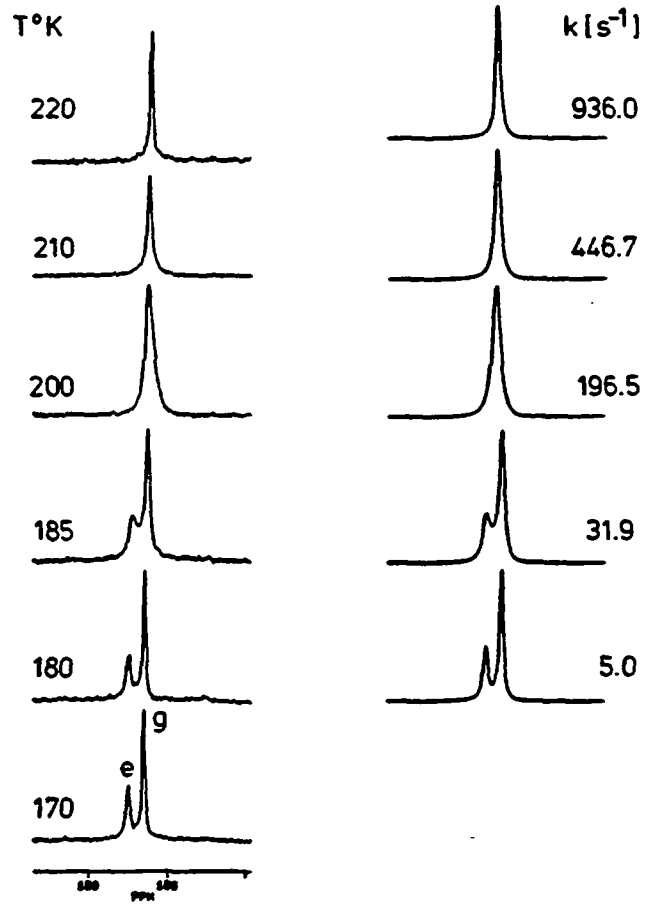


Fig. 5.32: Spectres ^{13}C-RMN de **29** à température variable

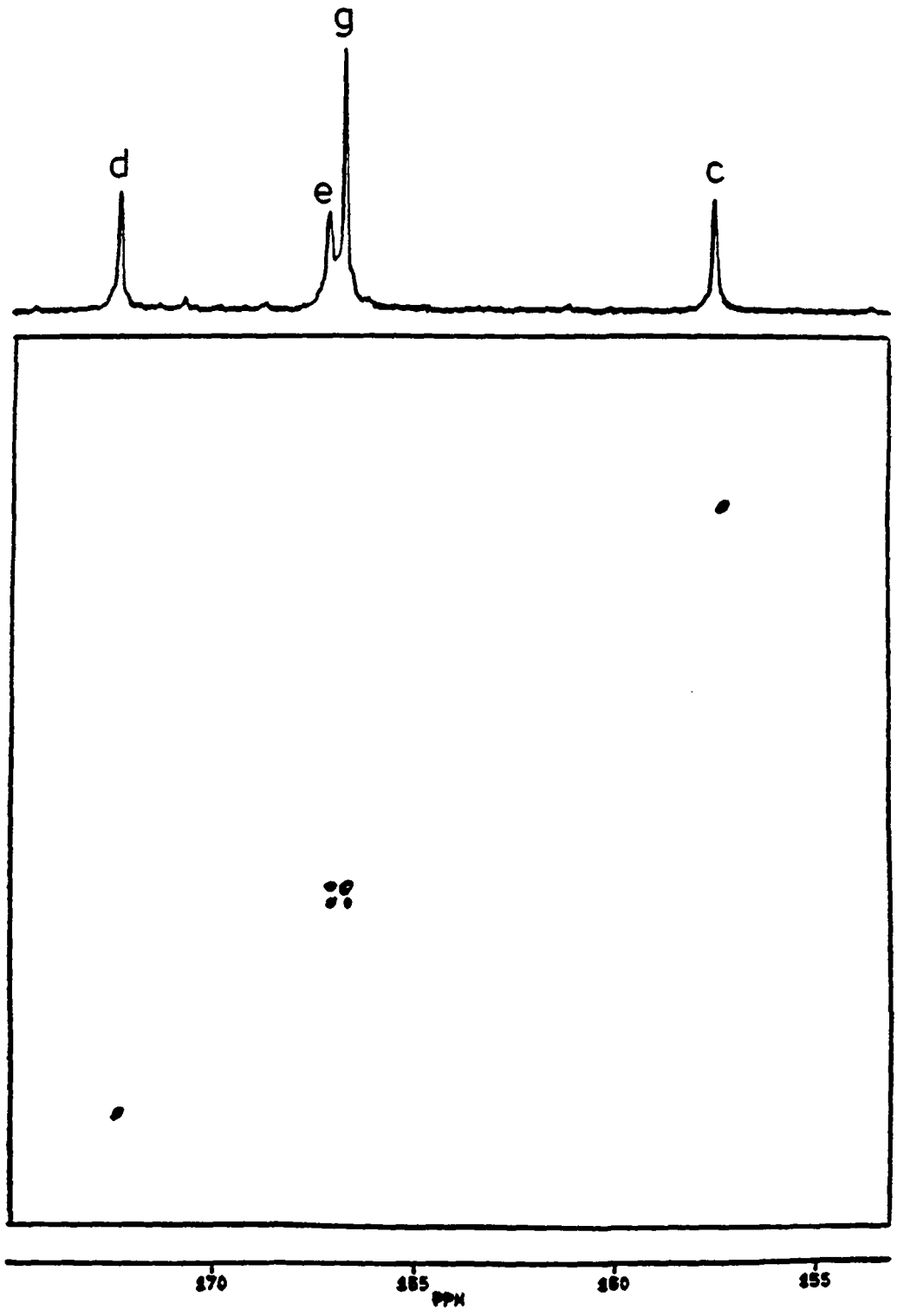


Fig. 5.33: Spectre 2D-NOESY de 29 à 200 K (MT = 150 ms)

Il s'agit de la *rotation des CO apicaux e* et *g*. Par conséquent, le signal à 157,2 ppm, qui ne participe pas à l'échange, peut être attribué au carbonyle *c* se trouvant en position axiale par rapport à la face basale. La résonance à 170,0 ppm est maintenant attribuée au carbonyle apical *e*. L'attribution inverse doit être exclue, car elle nécessiterait d'autres échanges que le seul observé.

Les résultats de la simulation des spectres que nous avons fait en utilisant les éléments matriciels suivants : (*e*, *g*) = $-k_1$; (*g*, *e*) = $k_1/2$ (*g*, *g*) = $-k_1/2$; (*e*, *e*) = $-k_1$ sont reportés dans le tableau suivant:

T [K]	k_1 *rotation des apicaux*
180	5 ± 1
185	32 ± 2
200	196 ± 13
210	447± 28
220	936 ± 30

$\Delta G^{\ddagger}$ = 43,9 ± 0,6 kJ/mol à 25°C pour *la rotation des CO apicaux*

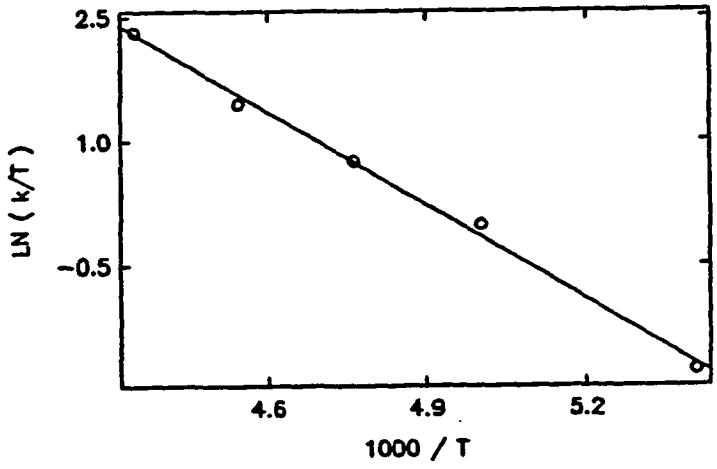


Fig. 5.34: Régression linéaire d'*Eyring* de la *rotation des CO apicaux* de **29**

$Ir_2Rh_2(CO)_8(COD)_2$ (30)

L'allure générale du spectre ^{13}C-RMN à basse température ainsi que l'attribution de ce dernier donne lieu à la même ambiguïté que nous avons rencontrée pour **29**:

δ 249,8 (t, J(C,Rh) = 31 Hz), *a*; 228,2 (d, J(C,Rh) = 30 Hz), *b*; 174,0 (s), *d*; 166,6 (s), *c* ou *e*; 166,1 (s), *g*; 160,1 ppm (s), *c* ou e.

Le comportement dynamique de **30** nous paraît être identique à celui de **29** et nous l'avons confirmé par une expérience 2D-NMR. Le spectre 2D-NOESY (Fig. 5.35) à 260 K avec un temps de mélange de 50 ms montre une seule connectivité 166,6 ppm (*c* ou *e*) ↔ *g*.

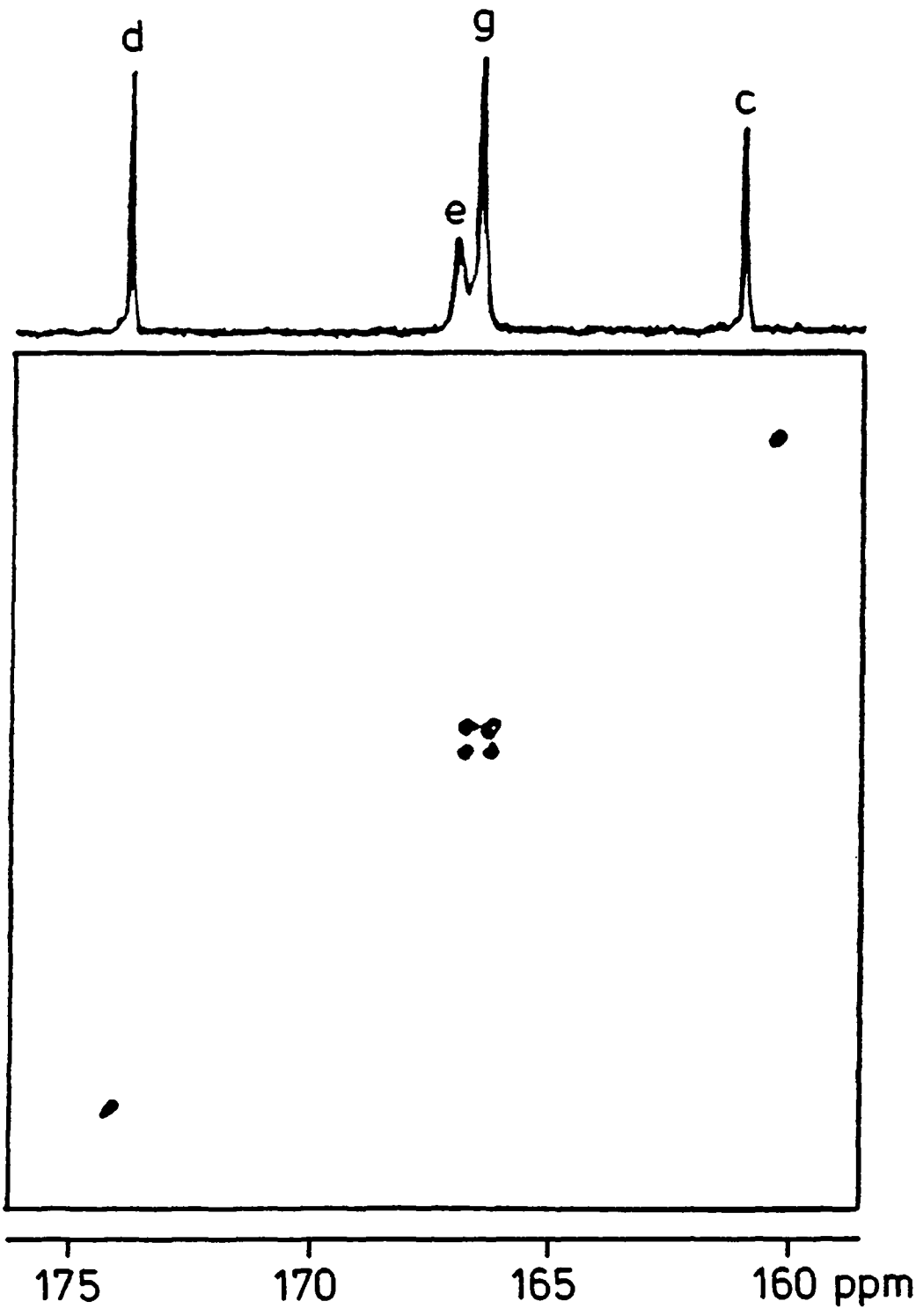


Fig. 5.35: Spectre 2D-NOESY de **30** à 260 K

L'enregistrement des spectres à température variable dans un intervalle allant de 250 à 300 K permet de conclure que la rotation des CO apicaux est le seul mécanisme responsable de la fluxionnalité de **30**. Nous pouvons ainsi attribuer le signal à 160,1 ppm au carbonyle axial *c* ne participant pas à cet échange. Par conséquent, la résonance à 166,6 ppm est due au carbonyle apical *e*.

Les résultats de la simulation des spectres, utilisant les même éléments matriciels que **29**, sont reportés dans le tableau suivant:

T [K]	k_1 *rotation des apicaux*
255	17± 1
260	29 ± 1
265	55 ± 3
270	86 ± 3
275	113± 5
280	165 ± 11
290	380 ± 23
300	871 ± 46

$\Delta G^{\ddagger}$ = 56,6 ± 0,4 kJ/mol à 25°C pour *la rotation des CO apicaux*

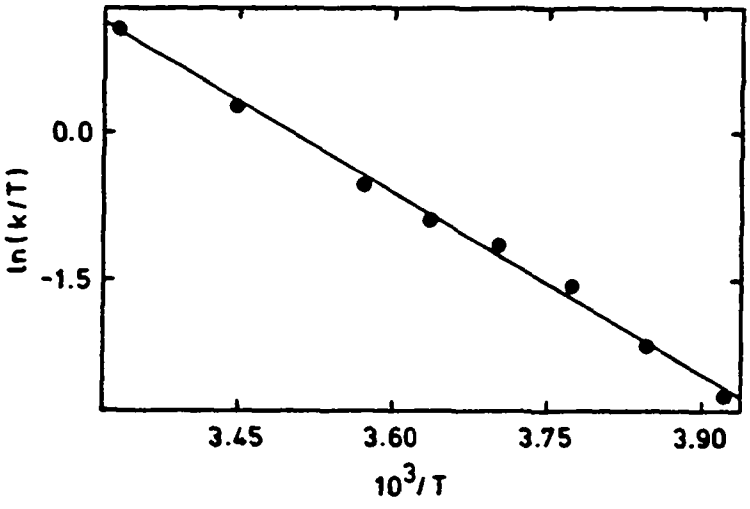


Fig. 5.36: Régression linéaire d'*Eyring* de la *rotation des CO apicaux* de **30**

$Ir_2Rh_2(CO)_8(COD)(NBD)$ (31)

Ce cluster présente également le même comportement dynamique que **29** et **30**. L'attribution est similaire et se présente ainsi:

δ 249,5 (t, J(C,Rh) = 31 Hz), *a*; 230,2 (d, J(C,Rh) = 29 Hz), *b ou b'*; 226,6 (d, J(C,Rh) = 29 Hz), *b* ou *b'*; 172,8 (s), *d*; 166,7 (s), *e*; 166,5 (s), *g ou g'*; 166,2 (s), *g ou g'*; 158,5 ppm (s), *c*.

Le spectre 2D-NMR (Fig. 5.37) montre à nouveau une seule connectivité: $g \leftrightarrow g' \leftrightarrow e$. Il s'agit à nouveau de *la rotation des carbonyles apicaux*.

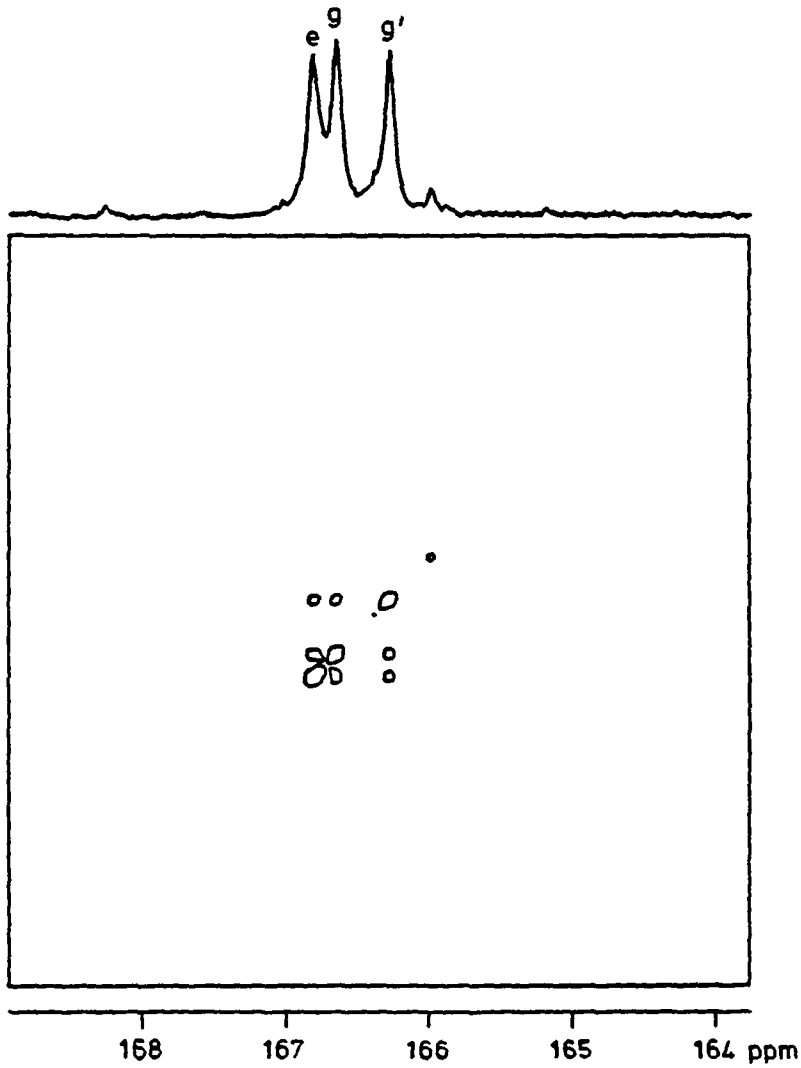


Fig. 5.37: Spectre 2D-RMN de **31** (MT = 100 ms) à 223 K

Les résultats de la simulation des spectres à variable température utilisant les éléments matriciels suivants : $(g, g) = (e, e) = (g', g') = -k_1$; $(g', g) = (g, e) = (e, g') = k_1$, sont reportés dans le tableau suivant:

T [K]	k_1 *rotation des apicaux*
190	8 ± 2
195	15 ± 2
200	30 ± 3
205	50 ± 4
210	71 ± 3
220	190± 14

$\Delta G^{\ddagger}$ = 46,7 ± 0,4 kJ/mol à 25°C pour *la rotation des CO apicaux* de **31**

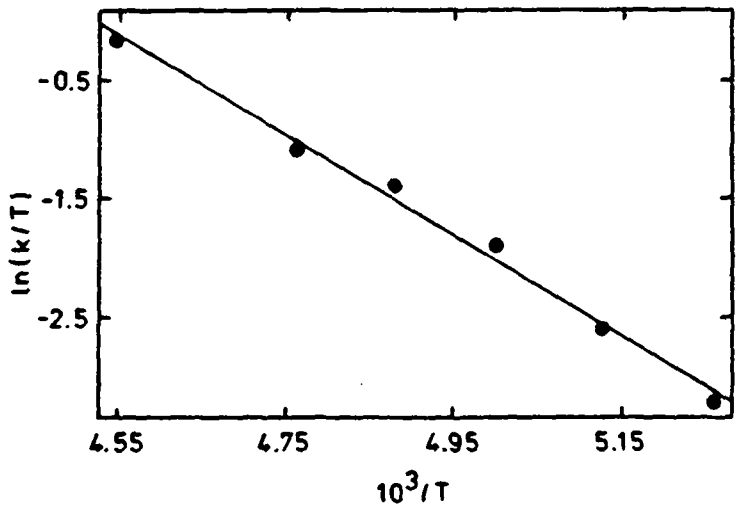


Fig. 5.39: Régression linéaire d'*Eyring* de la *rotation des CO apicaux* de **31**

Les conclusions concernant les trois dérivés tétrasubstitués de **23** avec le norbornadiène et le cyclooctadiène, peuvent se résumer ainsi:

1.- La présence de deux dioléfines chélatant deux atomes métalliques de la face basale a pour conséquence d'empêcher le *merry-go-round* et tout *changement de face*. Pour que ce dernier puisse s'accomplir, deux situations devraient se réaliser:

   a) la nouvelle face pontée contiendrait l'iridium porteur des carbonyles radiaux (*d*) et axiaux (*c*). Le changement de face conduit à l'obtention d'un cluster portant la dioléfine en position apicale ! Ce type de géométrie n'a jamais été observé.

   b) Aucun mécanisme satisfaisant la règle des 18 électrons ne permet de réaliser un changement de face dont la nouvelle face basale serait celle contenant les deux ligands dioléfiniques.

2.- Dans ces conditions, le seul mécanisme fluxionnel que nous observons pour **16**, **17** et **18** est la rotation des apicaux.

3.- Le tableau suivant résume les valeurs d'énergie d'activation en kJ/mol que nous avons obtenues:

Cluster	Ligands	$\Delta G^{\ddagger}_{rotation\ des\ apicaux}$
29	(NBD)(NBD)	43,9 ± 0,6
31	(NBD)(COD)	46,7 ± 0,4
30	(COD)(COD)	56,6 ± 0,4

A nouveau, on observe une augmentation significative de l'énergie d'activation du processus par remplacement d'un ligand norbornadiène par un cyclooctadiène. L'ensemble de ces résultats sera discuté dans la partie conclusive de ce travail.

6. DISCUSSION ET CONCLUSION

Nous avons réalisé la synthèse de $Ir_3Rh(CO)_{12}$ ainsi que de 18 dérivés. D'autre part, nous avons élargi le domaine de recherche aux dérivés analogues de $Ir_4(CO)_{12}$ et $Ir_2Rh_2(CO)_{12}$. De ce fait, une quarantaine de clusters ont été synthétisés et caractérisés. Les différents types de processus dynamiques peuvent se classer dans deux catégories bien distinctes:

A) Le premier type de processus est dû à la migration de plusieurs carbonyles autour du squelette métallique du cluster. A ce type de processus appartiennent tous les clusters étudiés. En effet, contrairement à quelques dérivés de $Ir_4(CO)_{12}$, tel que $Ir_4(CO)_9$(triphos) [91.4], tous nos complexes sont fluxionnels à température ambiante. Pour ce type d'étude nous avons procédé comme suit:

Synthèse optimalisée du cluster

Caractérisation: nous avons employé les techniques suivantes: c.c.m comparative, ^{1}H-, ^{31}P-, ^{13}C-RMN; IR; MS; A. E.; structure par diffraction des rayons X.; fluorescence des RX et microsonde électronique.

Attribution des résonances du spectres ^{13}C-RMN. Nous avons eu recours à l'observation des transferts de magnétisation par 2D-COSY.

Etude à température variable des spectres ^{1}H-, ^{31}P-, ^{13}C-RMN.

Après avoir choisi un temps de mélange et une température appropriée, nous avons effectué des mesures 2D-NOESY.

Proposition d'un mécanisme et calcul des paramètres d'activation. Pour cette dernière opération nous avons simulé les spectres RMN par les programmes EXCHANGE [91.2] et ANASPEC dérivé d'ITERAT [91.3]

B) Le deuxième type de processus est dû à la mobilité du ligand L ayant substitué un CO. Ce processus qui est aussi intramoléculaire concerne uniquement les monodérivés de $Ir_3Rh(CO)_{12}$ et $Ir_2Rh_2(CO)_{12}$ (**5**, **6**, **24**, **25**) avec la triphénylphosphine. Pour cette étude, nous avons procédé de la même manière que pour A) mais nous avons ensuite déterminé les constantes d'équilibre et les constantes de vitesse à température variable, ainsi que le volume d'activation dans un cas.

Nous allons discuter séparément ces deux types de processus.

6.1 DYNAMIQUE D'ECHANGE INTRAMOLECULAIRE DES CARBONYLES

a) Les clusters dodécacarbonyles

$Ir_4(CO)_{12}$ et $Ir_3Rh(CO)_{12}$ ne sont pas suffisamment solubles pour une étude de leur fluxionnalité par RMN. Les études effectuées sur $Ir_2Rh_2(CO)_{12}$ (**23**) et $Co_3Rh(CO)_{12}$ [74.3] montrent que les douze carbonyles participent aux processus d'échange. Le *changement de face basale* est le mécanisme de plus basse énergie d'activation (51,2 ± 0,4 kJ/mol dans le cas de **23**). D'après les observations effectuées par *K. Besançon* et *T. Lumini*, $IrRh_3(CO)_{12}$ est moins fluxionnel que **23** et l'énergie d'activation du processus correspondant vaut environ 58 kJ/mol. Bien que la fluxionnalité de $Rh_4(CO)_{12}$ n'ait pas encore été éxaminée en détail, un spectre ^{13}C-RMN à 200 K d'un mélange de $Rh_4(CO)_{12}$, $IrRh_3(CO)_{12}$ et $Ir_2Rh_2(CO)_{12}$ a montré un échange entre les résonances des CO apicaux et basals du premier cluster, alors que les résonances des deux clusters mixtes correspondaient à un spectre bloqué. $Rh_4(CO)_{12}$ est donc plus fluxionnel que les deux autres. D'après ces observations nous pouvons conclure:

1.- L'absence d'un ligand pluridenté, tel q'une dioléfine, permet à tous les carbonyles de changer de site par passage d'un mode de coordination à l'autre (μ_2-CO à μ_1-CO et inversement).

2.- La substitution d'un atome d'iridium par le rhodium dans le squelette métallique a pour effet d'augmenter considérablement l'énergie d'activation du *merry-go-round* des CO de la face basale des clusters dodécacarbonyles. Ceci est vraisemblablement dû à l'acidité de *Lewis* plus grande du rhodium qui tend à lui faire conserver des CO pontés (dans $Ir_4(CO)_{12}$ tous les CO sont terminaux, alors que $Rh_4(CO)_{12}$ a trois CO pontés).

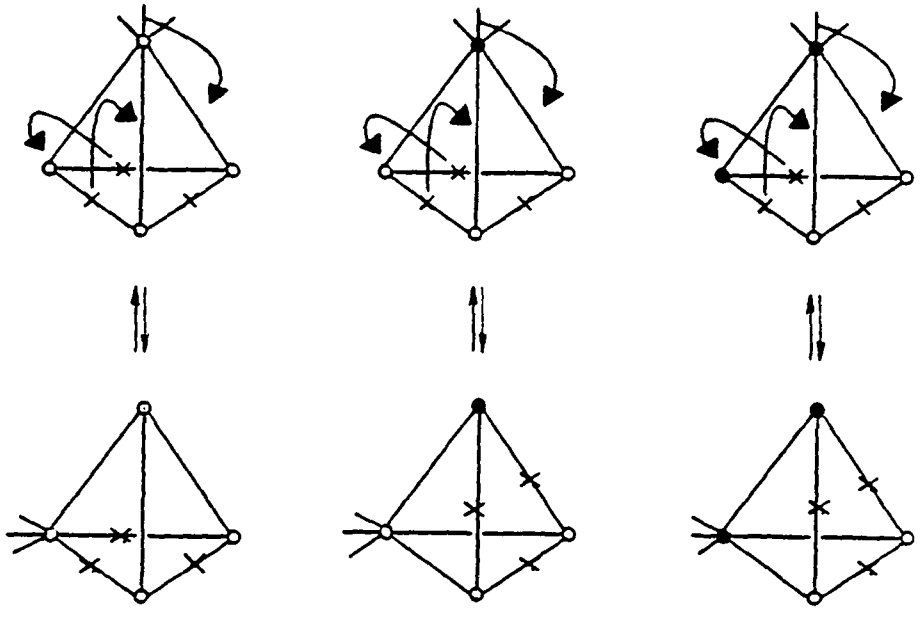


Fig. 6.1: Le *changement de face basale* dans $Rh_4(CO)_{12}$, $IrRh_3(CO)_{12}$ et $Ir_2Rh_2(CO)_{12}$
x = μ_2-CO ; O = Rh ; ● = Ir

3. Le processus d'échange de plus basse énergie d'activation est le *changement de face basale*. Ce processus fait intervenir les 4 atomes métalliques. Son énergie d'activation augmente selon la séquence $Rh_4(CO)_{12}$ < $Ir_2Rh_2(CO)_{12}$ < $IrRh_3(CO)_{12}$. Ceci peut s'expliquer par l'équivalence ou non entre le groupe ponctuel de symétrie de l'état fondamental et celui de la conformation obtenue après un changement de face basale (Fig. 6.1). Dans le cas de $Rh_4(CO)_{12}$ (C_{3v}), un seul changement de face suffit pour passer de la géométrie initiale à une géométrie équivalente et il y a trois faces disponibles (les trois faces contenant l'atome de rhodium apical). Dans $Ir_2Rh_2(CO)_{12}$ (C_{2v}), le squelette Ir_2Rh_2 possède un axe de symétrie C_2 et un seul changement de face permet également d'obtenir une géométrie équivalente à l'état fondamental. Cependant, il n'y a plus qu'une face disponible, ce qui est statistiquement défavorable par rapport à $Rh_4(CO)_{12}$. Quant à $IrRh_3(CO)_{12}$ (C_{3v}), un changement de face donne une géométrie C_s où un atome de rhodium devient apical, donc deux changements de face successifs sont nécessaires pour revenir à la géométrie initiale, ce qui est défavorable par rapport à $Ir_2Rh_2(CO)_{12}$ puisque les déplacements atomiques seront plus importants.

b) Les dérivés substitués par un ou plusiers ligands terminaux

Les dérivés monosubstitués de **1** dont nous avons étudié le comportement dynamique forment deux groupes distincts. Le premier est constitué par $NEt_4[Ir_3RhBr(CO)_{11}]$ (**2**), $NEt_4[Ir_3RhI(CO)_{11}]$ (**3**) et $Ir_3Rh(CO)_{11}(NBN)$ (**4**) et les dérivés correspondants de $Ir_4(CO)_{12}$ et $Ir_2Rh_2(CO)_{12}$.

Nous avons observé au chapitre 3 le même comportement dynamique pour **2** et **3**: il s'agit du *merry-go-round* des CO de la face basale, suivi de *changements de face basale*. Ce type de processus a été également observé pour les dérivés analogues $NEt_4[Ir_4Br(CO)_{11}]$ (**I**) et $NEt_4[Ir_4I(CO)_{11}]$ (**II**). Nous pouvons maintenant comparer les valeurs d'énergie d'activation obtenues pour les processus correspondants de chaque dérivé, y compris $NEt_4[Ir_2Rh_2Br(CO)_{11}]$ (**V**) et $NEt_4[Ir_2Rh_2I(CO)_{11}](CO)_{12}$ (**VI**).:

Cluster	$\Delta G^{\ddagger}_{changement\ de\ face}$	$\Delta G^{\ddagger}_{merry\text{-}go\text{-}round}$	$\Delta G^{\ddagger}_{rotation\ CO\ apicaux}$
I	35,0 ± 0,8	37,0 ± 1,2	-
II	36,8 ± 0,3	38,6 ± 0,3	-
2	51,7 ± 0.4	51,7 ± 0,5	-
3	51,6 ± 0,6	52,4 ± 0,6	-
V	-	-	58,8 ± 0,5
VI		-	54,6 ± 0,7

Une augmentation d'environ 15 kJ/mol est observée lorsqu'on remplace un atome d'iridium par un atome de *rhodium dans le squelette métallique*. Nous pouvons supposer pour **V** et **VI** une même augmentation pour la substitution par un deuxième atome de rhodium, ce qui donne une valeur d'au moins 66 kJ/mol pour l'énergie d'activation de ces processus. De ce fait, ces processus n'ont pas été observés en RMN pour les dérivés halogénés de $Ir_2Rh_2(CO)_{12}$. *La rotation des CO apicaux* est dans ce cas le mécanisme de plus basse énergie d'activation. Les paramètres d'activation du changement de face basale et du *merry-go-round* de $Ir_3Rh(CO)_{11}(NBN)$ (**4**) valent respectivement 56,8 ± 0,8 kJ/mol et 53,4 ± 0,8 kJ/mol et sont du même ordre de grandeur que ceux de **2** et **3**. Aucune influence sur la basicité du ligand halogéné n'a été constatée.

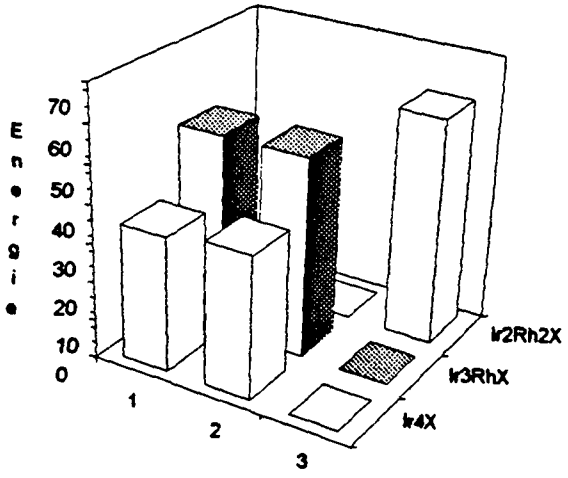


Fig. 6.2: Valeurs de $\Delta G^{\ddagger}$ pour le *merry-go-round* (1), le changement de face (2) et la rotation des CO apicaux (3); X = Br.

Le deuxième groupe de complexes comportant un ou plusieurs ligands terminaux est celui des dérivés carbéniques $Ir_3Rh(CO)_{11}(\overbrace{COCH_2CH_2O}^{})$ (**7**), $Ir_4(CO)_{11}(\overbrace{COCH_2CH_2O}^{})$ (**19b, 19u**), $Ir_4(CO)_{10}(\overbrace{COCH_2CH_2O}^{})_2$ (**VI**) [91.4] et $Ir_4(CO)_{10}(\overbrace{COCH_2CH_2O}^{})_3$ (**20**). La dynamique de **7** n'a pas pu être élucidée, alors que le *merry-go-round* et la *rotation des CO apicaux* sont les processus responsables de la fluxionnalité des trois autres. La plus grande affinité du rhodium de s'entourer de carbonyles pontés explique la géométrie C_s de **7**, alors qu'à température ambiante $Ir_4(CO)_{11}(\overbrace{COCH_2CH_2O}^{})$ (**19u**) n'a que des carbonyles terminaux et qu'à plus basse température deux isomères sont présents avec et sans CO pontés (**19b, 19u**). La présence d'un deuxième (et d'un troisième) ligand carbénique a comme conséquence d'augmenter la densité électronique dans le squelette métallique et les μ_2-CO dans **VI** et **20** permettent donc une meilleure distribution des charges négatives. Les valeurs des énergies d'activation en kJ/mol des processus sont données dans le tableau qui suit:

$Ir_4(CO)_{11}(\overbrace{COCH_2CH_2O}^{})$	42,3 ± 1,0	*1er-merry-go-round*
	48,7 ± 1,5	*2ème-merry-go-round*
	55,2 ± 0,6	*rotation de 3 CO*
$Ir_4(CO)_{10}(\overbrace{COCH_2CH_2O}^{})_2$	40,5 ± 0,8	*merry-go-round*
$Ir_4(CO)_9(\overbrace{COCH_2CH_2O}^{})_3$	53,6 ± 0,6	*merry-go-round*

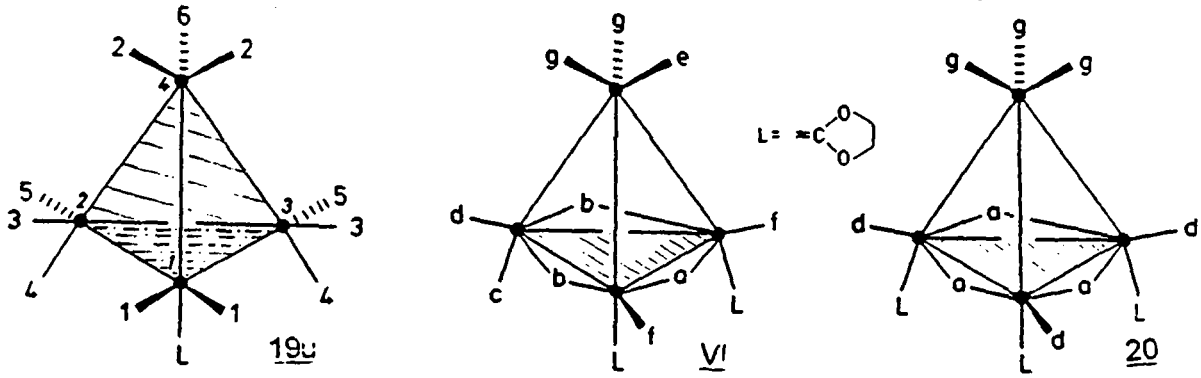


Fig. 6.3: Faces disponibles (hachurées) pour le *merry-go-round* dans **19u**, **VI** et **20**.

L'existence de deux *merry-go-round* pour **19u** vient de la présence de deux faces disponibles et non-équivalentes (Fig. 6.3), alors que la présence de CO pontés dans **VI** et **20** réduit le *merry-go-round* aux 6 CO de la base. L'énergie d'activation plus basse (42,3 kJ/mol) pour le premier *merry-go-round* de **19u** vient vraisemblablement du fait qu'elle a lieu sur la face contenant les trois atomes d'iridium non substitués. Le comportement fluxionnel de **19u** est donc similaire à celui de $Ir_4(CO)_{11}(Bu^tNC)$, dont la géométrie à l'état fondamental est identique.

L'augmentation de l'énergie d'activation du *merry-go-round* d'environ 13 kJ/mol lorsqu'on ajoute un troisième ligand carbénique peut être attribuée à un effet d'encombrement stérique dûs aux groupes -O-CH_2- des ligands. La non-observation du processus de changement de face basale pour **VI** et **20** est due au fait qu'il amène le ligand L en position radiale. En effet, une telle géométrie doit être fortement déstabilisée puisqu'elle correspond à l'isomère mineur des dérivés $Ir_4(\mu_2\text{-}CO)_3(CO)_8L$, quel que soit le ligand L. Enfin, la rotation des CO apicaux de **20** ne peut être observée en RMN, car ces derniers sont équivalents par symétrie.

c) Les dérivés substitués par un ligand chélatant

Nous allons tout d'abord considérer la dynamique intramoléculaire de trois composés analogues: $Ir_3Rh(CO)_{10}$(diars) (**9**), $Ir_2Rh_2(CO)_{10}$(diars) (**28**) $Ir_4(CO)_{10}$(diars) (**VIII**). Le même processus de *changement de face basale* a été observé pour ces trois complexes. Les énergies d'activation en kJ/mol et à 25°C sont présentées dans le tableau suivant:

Cluster	VIII	28	9
$\Delta G^{\ddagger}$	29,8 ± 0,6	46,9 ± 0,6	52,3 ± 0,6

Comme nous l'avons déjà observé pour les dérivés dodécacarbonyles, la substitution d'un atome d'iridium par le rhodium dans le squelette métallique a pour effet d'augmenter les paramètres d'activation des processus. Il est à remarquer que la présence de la diarsine qui chélate un atome de la face basale du cluster empêche le *merry-go-round* par la présence d'un atome As non labile en position radiale; d'autre part, la *rotation des CO apicaux* est probablement gênée par la présence des deux groupes méthyles liés à l'arsenic en position radiale.

Passons aux dérivés similaires, mais avec une dioléfine au lieu d'une diarsine du type $Ir_{4-n}Rh_n(CO)_{10}$(diène) (n = 0, 1, 2; diène = COD, NBD) . Comme nous avons pu le constater, le *changement de face basale* pour ce type de composés diffère de celui observé pour $Ir_{4-n}Rh_n(CO)_{10}$(diars) (n = 0, 1, 2), car il se fait en passant par un intermédiaire déponté. D'après *A. Strawczynski,* $Ir_4(CO)_{10}$(diars) (**VIII**) présente des carbonyles pontés asymétriques du fait que l'atome d'iridium lié à l'arsenic est électroniquement plus riche. Ce dernier tend à diminuer cette densité électronique par formation de liaisons plus fortes (plus courtes selon la structure cristalline qui montre que les μ_2-CO sont asymétriques) avec les carbonyles qui l'entourent. Le dépontage des liaisons courtes n'a pas lieu et le changement de face se fait de façon synchrone. Dans le cas des six dérivés $Ir_4(CO)_{10}$(NBD) (**IX**), $Ir_4(CO)_{10}$(COD) (**XI**), $Ir_3Rh(CO)_{10}$(NBD) (**10**), $Ir_3Rh(CO)_{10}$(COD) (**11**), $Ir_2Rh_2(CO)_{10}$(NBD) (**26**) et $Ir_2Rh_2(CO)_{10}$(COD) (**27**) l'apport électronique de la dioléfine au métal est moins important et le processus faisant intervenir un intermédiaire déponté, postulé par *Cotton,* est observé dans les six cas. D'autre part, l'encombrement stérique des diènes est inférieur à celui de la diarsine puisque la *rotation des CO apicaux* est observée dans certains cas. Le tableau et la figure 6.5 résument les résultats obtenus:

Cluster	$\Delta G^{\ddagger}_{changement\ de\ face}$	$\Delta G^{\ddagger}_{rotation\ CO\ apicaux}$
$Ir_4(CO)_{10}$(NBD) (**IX**)	36,3 ± 0,8	53*
$Ir_4(CO)_{10}$(COD) (**XI**)	43,8 ± 0,4	-
$Ir_3Rh(CO)_{10}$(NBD) (**10**)	52,8 ± 0,8	49,4 ± 0,6
$Ir_3Rh(CO)_{10}$(COD) (**11**)	-	-
$Ir_2Rh_2(CO)_{10}$(NBD) (**26**)	57,1 ± 0,5	46,6 ± 0,6
$Ir_2Rh_2(CO)_{10}$(COD) (**27**)	-	-

* valeur extrapolée

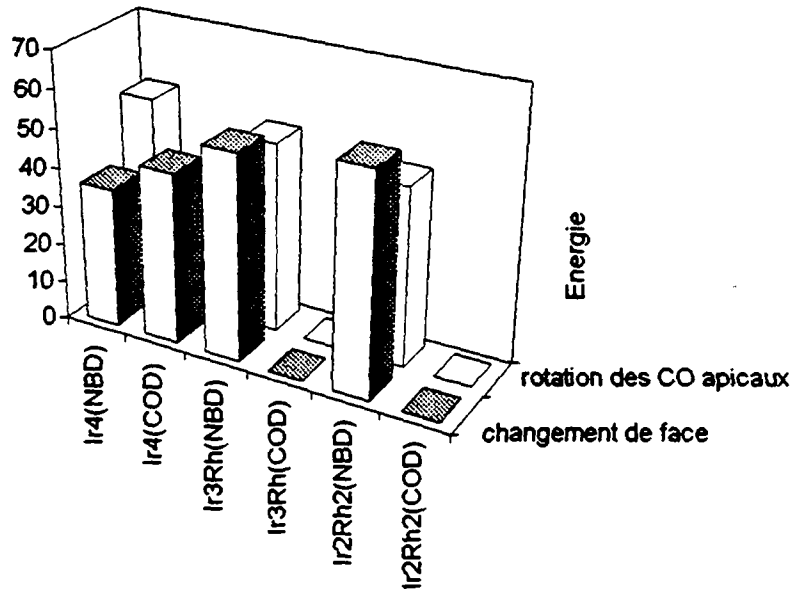


Fig. 6.4: Valeurs de $\Delta G^{\ddagger}$ pour le *merry-go-round* et la rotation des CO apicaux de **IX**, **XI**, **10**, **11** et **26** et **27**.

La détermination des paramètres d'activation des processus dynamiques confirme que, pour les dérivés avec le NBD **10** et **26**, la *rotation des CO apicaux* a une énergie d'activation plus petite que le *changement de face*. Au contraire, la *rotation des CO apicaux* n'est pas le processus des dérivés avec le cyclooctadiène possédant l'énergie d'activation la plus petite. En effet, l'encombrement stérique du COD peut gêner davantage la rotation des trois carbonyles autour du centre métallique. De ce fait, la rotation des CO apicaux et le changement de face de **27** ont des paramètres d'activation très proches, alors que pour **XI**, **IX** et **11** ce dernier processus n'a pas pu être visualisé. En effet, si nous extrapolons l'énergie d'activation de la *rotation des CO apicaux* de **IX** aurait une valeur d'environ 53 kJ/mol. Ce mécanisme a lieu bien après le *changement de face* et de ce fait il est difficile de le visualiser. La simulation des protons oléfiniques, qui comme nous l'avons vu coalescent, permet de faire abstraction de ce problème et de déterminer de façon correcte les paramètres d'activation du *changement de face* .

En conclusion de ce paragraphe nous allons discuter de la fluxionnalité des dérivés tétrasubstitués et de $Ir_4(CO)_7(NBD)_2(PMePh_2)$ (**XVI**) qui est le seul produit pentasubstitué que nous ayons obtenu. Les 9 dérivés tétrasubstitués sont: $Ir_3Rh(CO)_8(NBD)_2$ (**16**), $Ir_3Rh(CO)_8(COD)_2$ (**17**), $Ir_3Rh(CO)_8(COD)(NBD)$ (**18**), $Ir_2Rh_2(CO)_8(NBD)_2$ (**29**), $Ir_2Rh_2(CO)_8(COD)_2$ (**30**), $Ir_2Rh_2(CO)_8(COD)(NBD)$ (**31**), $Ir_4(CO)_8(NBD)_2$ (**X**), $Ir_4(CO)_8(COD)_2$ (**XII**) et $Ir_4(CO)_8(COD)(NBD)$ (**22**).

La présence de deux dioléfines chélatantes sur deux atomes métalliques de la face basale (2 doubles liaisons C,C occupent 2 positions radiales) empêche le *merry-go-round* et le *changement de face basale* (puisqu'il n'y a pas de face disponible contenant les 2

atomes métalliques substitués); cependant, ces 9 clusters sont fluxionnels puisqu'on observe la rotation des carbonyles apicaux. Les énergies d'activation sont reportées dans le tableau suivant et la figure 6.5 montre que la nature du métal n'influence pas les valeurs des processus dynamiques.

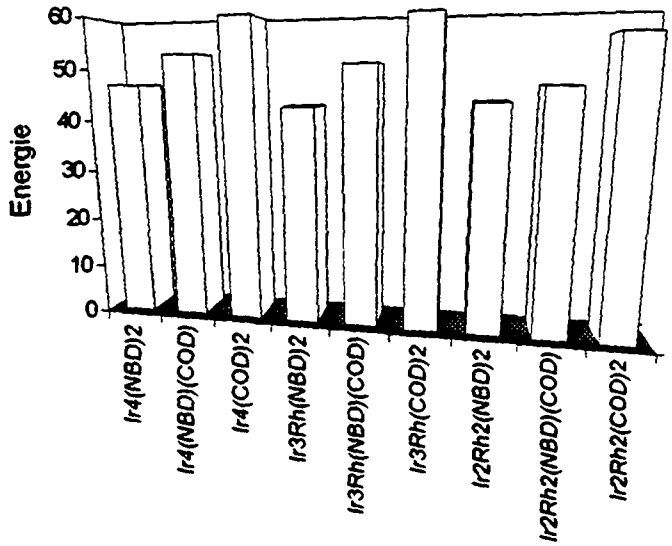


Fig. 6.5: Valeurs de $\Delta G^{\ddagger}$ (kJ/mol) pour *la rotation des CO apicaux* des dérivés tétrasubstitués.

Cluster	Ligands	$\Delta G^{\ddagger}$ *rotation des CO apicaux*
29	(NBD)(NBD)	43,9 ± 0,6
31	(NBD)(COD)	46,7 ± 0,3
30	(COD)(COD)	56,6 ± 0,3
16	(NBD)(NBD)	42,9 ± 0,3
18	(NBD)(COD)	50,5 ± 0,2
17	(COD)(COD)	59,9 ± 0,3
X	(NBD)(NBD)	46,7 ± 0,6
22	(NBD)(COD)	53,2 ± 0,2
XII	(COD)(COD)	62,2 ± 0,1

On constate que pour les trois séries de complexes analogues, la nature des atomes métalliques de la face basale n'a guère d'influence sur les $\Delta G^{\ddagger}$. Ceci confirme que le processus impliqué ne concerne que l'atome apical et, d'une façon plus générale, que l'on peut effectivement distinguer des processus impliquant un seul ou plusieurs centres métalliques. On observe une augmentation d'environ 8 kJ/mol lors du remplacement d'un

ligand norbornadiène par un cyclooctadiène. On peut expliquer cette différence par les tailles relatives des deux ligands. En effet, le cyclooctadiène est plus grand, ce qui donne lieu à un encombrement stérique plus important que le norbornadiène. La tension cyclique relative des deux ligands est éventuellement à prendre en considération. En effet, *A. Strawczynski* avait constaté que $Ir_4(CO)_{10}$(dppm) est beaucoup plus fluxionnel que $Ir_4(CO)_{10}$(dppp), le ligand dppm ayant une tension cyclique plus importante que le dppp. Dans le cas présent, le norbornadiène qui est une dioléfine-1,4 doit avoir une tension cyclique plus forte que le cycloocta-1,5-diène et les dérivés avec le NBD sont effectivement plus fluxionnels.

Comme nous l'avons vu au chapitre 4.1, $Ir_4(CO)_7(NBD)_2(PMePh_2)$ (**XVI**) présente en solution deux isomères. Malgré le fait que ce cluster est encombré par la présence de 3 ligands dont deux bidentés, ce cluster a une dynamique intramoléculaire. Le seul processus observé est la *rotation des carbonyles apicaux* que l'on observe *indépendamment* pour les deux isomères. Par conséquent, l'interconversion des deux isomères **XVIa** et **XVIr** ($PMePh_2$ en position axiale dans **XVIa**, radiale dans **XVIr**) n'a pas lieu en solution dans le domaine de température examiné. A nouveau, la différence de $\Delta G^{\ddagger}$. entre les deux isomères est faible mais significative (50,2 ± 0,4 kJ/mol pour **XVIa**, 54,2 ± 0,5 kJ/mol pour **XVIr**) et peut s'expliquer par l'encombrement stérique provoquée par la phosphine. En effet, la rotation des CO apicaux est davantage gênée par la proximité d'un ligand encombrant si la phosphine se trouve en position radiale.

d) Les dérivés substitués par un ligand pontant

A ce groupe appartiennent tous les autres dérivés contenant un ou plusieurs ligands bidentés ou tridentés.

Le seul composé bidenté de **1** que nous avons synthétisé est $Ir_3Rh(CO)_{10}$(dppm) (**8i**, **8r**), alors que les dérivés analogues $Ir_4(CO)_{10}$(dppm) et $Ir_2Rh_2(CO)_{10}$(dppm) ont été étudiés au sein de notre groupe de recherche. Il est intéressant de noter que des trois dérivés analogues, seul $Ir_3Rh(CO)_{10}$(dppm) présente en solution deux isomères, puisque dans le cas de $Ir_2Rh_2(CO)_{10}$(dppm) seul l'isomère portant la diphosphine liée (en position bis-axiale) à un atome de rhodium et à un atome d'iridium est observé. Comme nous l'avons déjà signalé au chapitre 5, il est donc possible que ce dernier cluster présente le même phénomène d'isomérisation que celui observé pour **5**, **6**, **24** et **25**.

D'une façon générale, la dynamique d'échange des carbonyles de ce type de composés est complexe et les efforts effectués n'ont cependant jamais permis d'avoir une connaissance complète concernant la nature exacte des mécanismes d'échange. A l'heure actuelle, nos résultats concernant $Ir_3Rh(CO)_{10}$(dppm) (**8i**,**8r**) sont similaires à ceux obtenus

par *A. Strawczynski* sur le dérivé analogue de $Ir_4(CO)_{12}$. Le tableau suivant donne une vue globale de la nature des processus déterminés et estimés de cette catégorie de composés.

Cluster	Mécanismes	Preuve à l'appui
$Ir_4(CO)_{10}$(dppm)	*merry-go-round (•)* *rotation des 3 CO* *rotation des CO apicaux*	Simulation des spectres V.T-^{13}C-RMN
$Ir_3Rh(CO)_{10}$(dppm) (**8i**)	*rotation des CO apicaux* et *merry-go-round (•)* *changement de face (?)*	Spectre 2D-NOESY et spectres V.T-^{13}C-RMN
$Ir_2Rh_2(CO)_{10}$(dppm)	*changement de face (?) (•)*	Spectre 2D-NOESY et spectres V.T-^{13}C-RMN

(•) mécanisme(s) de plus basse énergie d'activation
(?) ou plusieurs processus simultanés

Les six dérivés de $Ir_4(CO)_{12}$, $Ir_3Rh(CO)_2$ et $Ir_2Rh_2(CO)_{12}$ avec le tripod et le trithiane sont connus. Comme nous l'avons vu au chapitre 3, $Ir_3Rh(CO)_9$(trithiane) (**12**) et $Ir_3Rh(CO)_9$(tripod) (**13**) ont un comportement dynamique presque identique. On observe en effet le *merry-go-round* et la rotation des CO apicaux comme processus de plus basse énergie d'activation. Les énergies d'activation sont données dans le tableau suivant:

Cluster	$\Delta G^{\ddagger}_{merry\text{-}go\text{-}round}$	$\Delta G^{\ddagger}_{rotation\ CO\ apicaux}$
✹$Ir_2Rh_2(CO)_9$(trithiane)(**XVIII**)	42,0 ± 0,6	pas observé
$Ir_3Rh(CO)_9$(trithiane) (**12**)	51,8 ± 0,4	46,6 ± 0,8
✹$Ir_4(CO)_9$(trithiane) (**XIII**)	38,0 ± 0,5	pas observable
✹$Ir_2Rh_2(CO)_9$(tripod) (**XIX**)	41,0 ± 0,5	pas observé
$Ir_3Rh(CO)_9$(tripod) (**13**)	48,4 ± 0,5	44,6 ± 0,8
✹ $Ir_4(CO)_9$(tripod) (**XIV**)	43,3 ± 0,4	pas observable

Les $\Delta G^{\ddagger}$ des complexes indiqués par (✹) ont été déterminés par *G. Suardi* lors de son travail de doctorat, alors que les résultas et les structures des deux isomères observés pour $Ir_4(CO)_9$(trithiane) ont fait l'objet d'une publication au sein de notre groupe de recherche. Contrairement aux clusters avec d'autres ligands, ce sont les dérivés de $Ir_2Rh_2(CO)_{12}$ qui sont plus fluxionnels que ceux de $Ir_3Rh(CO)_{12}$, en ce qui concerne le *merry-go-round*. Dans

le cas de $Ir_4(CO)_9$(trithiane), *A. Orlandi et al.* [92.5] ont prouvé par la mesure du volume d'activation que le *merry-go-round* passait par un intermédiare déponté. L'anomalie relevée ici est peut-être due au fait que pour $Ir_2Rh_2(CO)_{12}$, les μ_2-CO sont asymétriques comme dans $[Ir_4Br(CO)_{11}]^-$ et que le *merry-go-round* ne passe pas par un intermédiaire déponté, comme c'est le cas pour le bromocomplexe [88.3]. Il est intéressant de remarquer que les 9 carbonyles participent à la fluxionnalité des deux dérivés de $Ir_3Rh(CO)_{12}$ par deux processus distincts, l'un faisant intervenir 3 atomes métalliques et le second un seul. Ceci justifie *a posteriori* l'hypothèse implicite adoptée au départ: les clusters tétraédriques peuvent être le siège de processus intramoléculaires d'échange *localisés*. L'hypothèse de *B. F. G. Johnson* [80.7] est d'attribuer la dynamique intramoléculaire à la rotation du squelette tétraédrique à l'intérieur d'un dodécaèdre de carbonyles. Elle ne paraît valable pour aucun des dérivés des dodécacarbonyles.

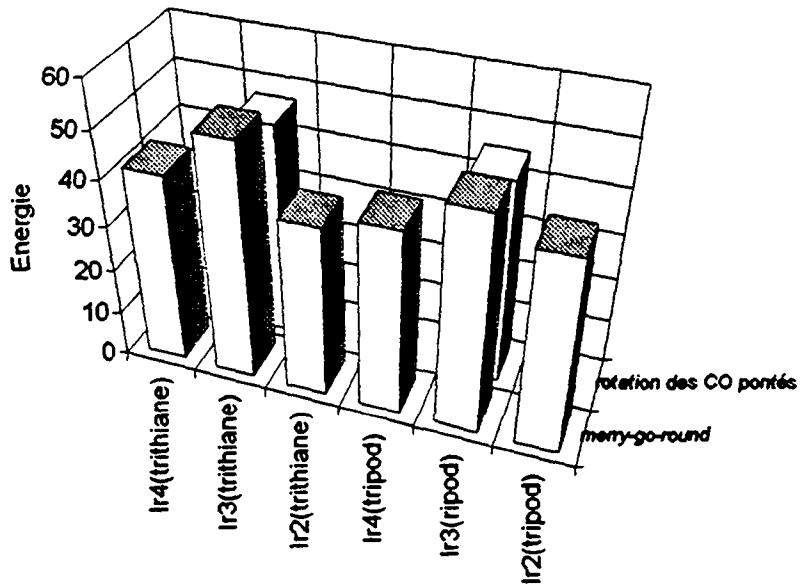


Fig. 6.6: Valeurs de $\Delta G^{\ddagger}$ pour le *merry-go-round* et la *rotation des CO apicaux* des dérivés trisubstitués.

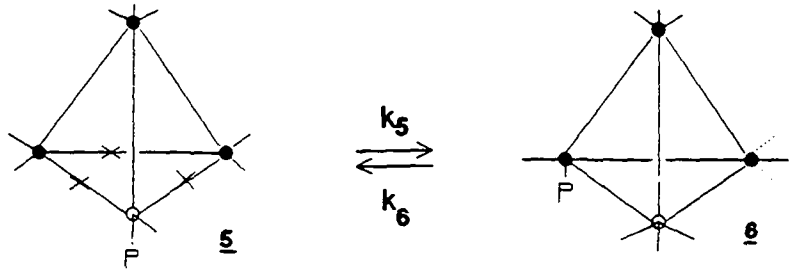
6.2 FLUXIONNALITE A TEMPERATURE AMBIANTE

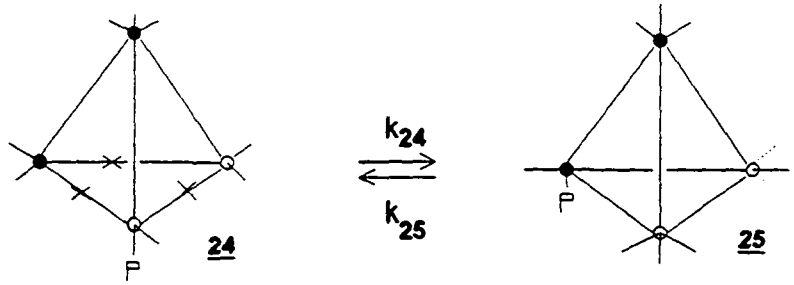
A basse température, tous les clusters étudiés à ce jour ont une dynamique intramoléculaire due à l'échange de sites des carbonyles. Dans le cas unique de $[Ir_4(CO)_{11}H]^-$, l'hydrure participe également à un des processus fluxionnels [92.3]. Les ligands mobiles sont donc ceux ayant deux modes de coordination possible: pontant deux atomes métalliques ou terminal sur un atome métallique.

A température plus élevée (qui comprend le plus souvent la température ambiante), la coalescence des résonances des carbonyles ne permet plus de mettre en évidence d'éventuels processus différents par RMN. Dès lors, les chercheurs travaillant sur la

dynamique des clusters ont implicitement admis que les ligands, tels qu'une phosphine tertiaire, formant des liaisons plus fortes avec un métal que CO (on ne peut pas substituer la phosphine de $Ir_4(CO)_{11}PPh_3$ par CO par voie thermique) ne participent pas aux processus d'échange. De plus, le seul mode de coordination d'une phosphine observé dans les clusters est le mode terminal (jamais μ_2). Il n'y avait donc aucune raison de penser qu'une phosphine (par exemple) pouvait migrer d'un atome métallique à l'autre dans un cluster.

Nous avons découvert en collaboration avec G. Laurenczy, qu'une phosphine peut effectivement migrer d'un site à l'autre dans un cluster. En synthétisant $Ir_3Rh(CO)_{11}(PPh_3)$ et $Ir_2Rh_2(CO)_{11}(PPh_3)$ à partir des dodécacarbonyles correspondants, nous avons constaté dans les deux cas que le produit cinétiquement formé avait la phosphine coordinée au rhodium (complexe **5** et **24**, respectivement) et qu'il isomérisait lentement pour donner l'isomère avec la phosphine coordinée à un atome d'iridium (complexes **6** et **25**, respectivement). Il était donc logique d'examiner cette isomérisation en l'absence de phosphine libre par ^{31}P-RMN. Comme les spectres à température variable ne présentaient aucune autre résonance que celles des deux isomères, nous avons pu par intégration des signaux, déterminer les paramètres thermodynamiques et cinétiques des isomérisations de **5** $\rightleftarrows$ **6** (Tableau 3.1, page 76) et **24** $\rightleftarrows$ **25**.(Tableau 5.9, page 201).





En tenant compte des facteurs statistiques, les rapports $2k_5/3k_{24} \cong 8$ et $k_6/2k_{25} \cong 7$ indiquent que la vitesse de migration de la phosphine dans $Ir_3Rh(CO)_{11}(PPh_3)$ est environ 8 fois celle de $Ir_2Rh_2(CO)_{11}(PPh_3)$. Quant au mécanisme de cette migration, on ne peut guère se baser sur les entropies d'activation calculées (Tableau 3.1 et 5.9) car les systèmes ont trop de degrés de liberté.

Ces complexes sont par contre moléculaires (sans charge électrique nette), le signe du volume d'activation devrait par conséquent donner une indication précieuse sur le type de mécanisme (associatif, dissociatif ou concerté).

Nous avons effectué les mesures ^{31}P-RMN à pression variable en collaboration avec *G. Laurenczy* et avec *B. Moullet* du groupe du Prof. *A. Merbach* pour déterminer les volumes d'activation de l'isomérisation **24** $\rightleftharpoons$ **25** (Tableau 5.10). Ces derniers sont positifs (env. 13 cm^3/mol) et donc le mode d'activation de ce nouveau type de migration est *dissociatif* (Fig. 6.6). Une raison qui pourrait expliquer la stabilité relative d'un état de transition coordinativement insaturé est que la déficience électronique (moins de 18 électrons par atome métallique) est répartie sur les quatre atomes du squelette métallique du fait de la très grande vitesse d'échange de sites des carbonyles à ces températures.

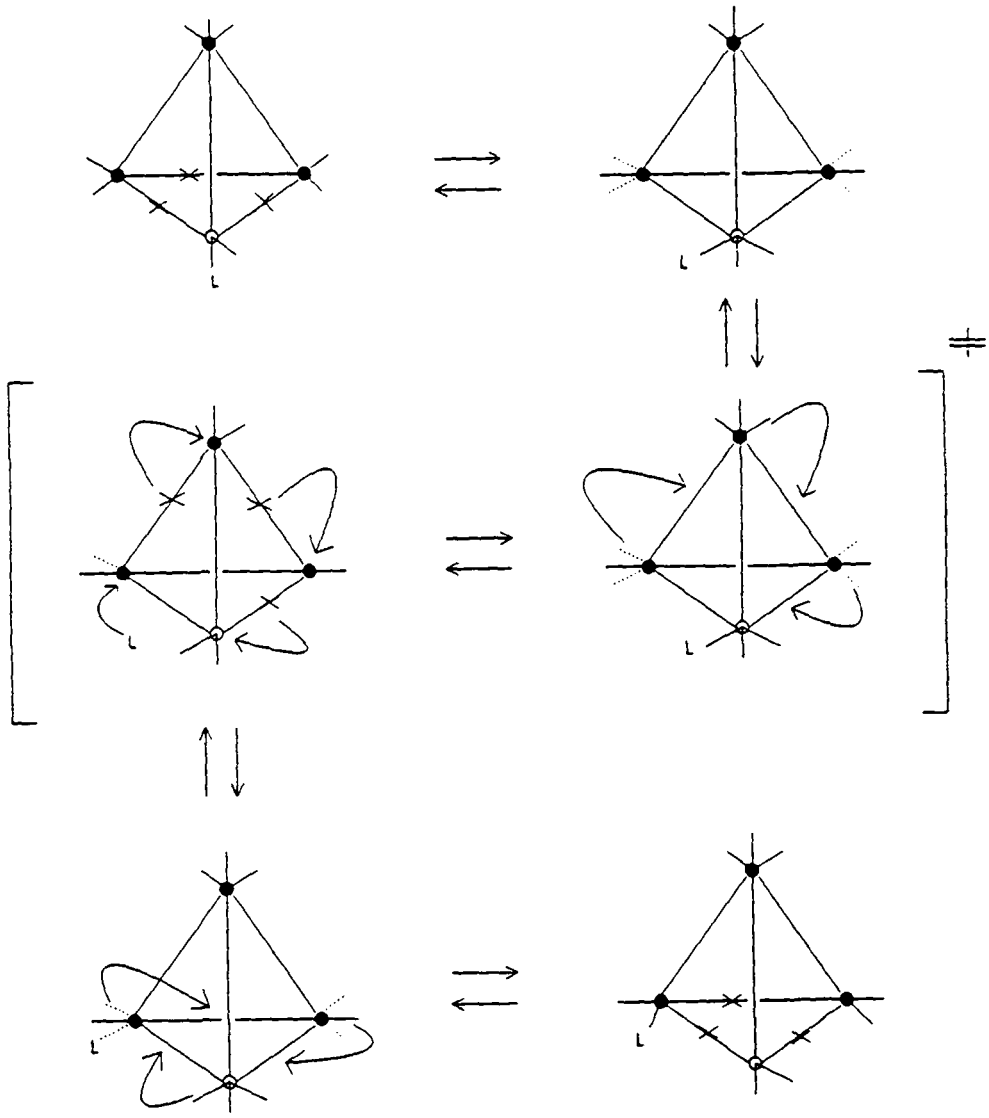


Fig. 6.7: Modèle de la migration d'un ligand L (différent d'un carbonyle) dans un cluster tétraédrique (X = μ_2-CO)

Au vu de ce résultat important, on peut se demander si ce nouveau type de migration n'a pas également lieu dans les clusters homométalliques. Le complexe analogue $Ir_4(CO_{11})(PPh_3)$ n'est évidemment pas adéquat pour une observation par RMN.

Par contre, le cluster trisubstitué $Ir_4(CO)_9(PPh_3)_3$, réputé non fluxionnel, devrait être examiné par ^{13}P-RMN à haute température (50-100°C, par exemple). En effet, sa géométrie est C_S avec 3 CO pontés, deux PPh_3 *en positions radiales* et une en position axiale par rapport à la face basale (ou l'inverse). Si une coalescence des signaux des deux types de phosphine est observé, cela voudra dire qu'il y a migration de la PPh_3 d'un atome d'iridium à l'autre. En effet, ni le *merry-go-round* des carbonyles, ni les *changements de face basale* dues à la migration des CO ne permettent de passer de la géométrie initiale à une géométrie équivalente. Cette expérience est actuellement tentée par *G. Laurenczy* dans notre groupe de recherche.

Enfin, le présent résultat pourrait avoir une importance théorique en catalyse hétérogène avec des métaux de transition tels que le rhodium. Les clusters tétraédriques peuvent servir de modèle local de polyèdre métallique au bord d'une dislocation le long d'une face cristallographique. On ne pourra alors plus supposer que seules les petites espèces telles que CO et H peuvent migrer d'un atome métallique à l'autre.

7. PARTIE EXPERIMENTALE

7.1 REMARQUES GENERALES

Toutes les réactions qui font intervenir des clusters ou d'autres composés sensibles à l'atmosphère ambiante sont effectuées sous azote de pureté 99,995 % selon les méthodes de *Schlenk*. La verrerie est chauffée à 100°C dans une étuve pendant 20 minutes puis le montage est rapidement fait. On le laisse refroidir sous vide, puis on le remplit immédiatement d'azote. Les rodages sont graissés avec de la graisse silicone type Rhodorsil 40-803, ASEOL (Berne).

La thermostatisation des mélanges réactionnels à basse température est assurée par des bains froids spécifiques: glace/eau à 0°C, glace/sel à -20°C, acétone/glace carbonique à -75°C. Un bain d'éthanol refroidi par un cryostat permet de travailler à une température ajustable entre -70 et -10°C. Les phases organiques sont séchées sur du sulfate de sodium anhydre. Le carbonate de calcium est utilisé pour sécher les substances sensibles aux acides.

Les séparations par chromatographie sur colonne sont effectuées à l'aide de gel de silice 60. La taille des particules est de 0,063 à 0,200 mm (70 à 230 mesh ASM). Les analyses de pureté par chromatographie sur couche mince (c.c.m.) ont été réalisées sauf indication contraire sur des plaques de gel de silice (*Merck* Kieselgel 60 F_{264}; épaisseur de la phase stationnaire 0,25 mm). Les séparations par chromatographie à pression moyenne (c.m.l.p) ont été réalisées à l'aide d'un appareil équipé d'une pompe *Duramat* (CFG Prominent) délivrant une pression maximale de 10 bar et d'une colonne de gel de silice (LiChroprep Si 60, 40-63 μm).

Les points de fusion (F.) sont corrigés selon une courbe d'étalonnage établie à l'aide de substances de référence (Signotherm) fournies par la maison *Merck*, 8029 Zürich. Lors de la mesure des températures d'ébullition (Eb.), la pression ambiante est de 725 ± 20 mmHg.

Les analyses élémentaires proviennent du laboratoire de *I. Beetz*, D-8640 Kronach et du laboratoire *Malissa* et *Reuter*, D-5270 Gummersbach. Les analyses concernent toutes les substances non encore décrites dans la littérature, à l'exception des substances instables.

D'autres abréviations utilisées dans la partie expérimentale sont: Rdt = rendement, i.c. = ionisation chimique, M = masse molaire (g / mol), h = heure.

Les produits qui sont décrits sans citation d'une référence n'ont pas encore été reportés dans la littérature. La recherche bibliographique à l'aide des ouvrages *Beilstein* et Chemical Abstracts couvre la période de 1920 à juin 1992.

7.2 APPAREILLAGE

Les spectres d'absorption infrarouge (I.R.) sont enregistrés sur un appareil *Perkin-Elmer* 883, étalonné au moyen des bandes d'absorption caractéristiques du polystyrène à 1601 et 1583 cm^{-1}. La position des bandes d'absorption est indiquée en cm^{-1}. La précision et la reproductibilité est de ± 2 cm^{-1}. Les abréviations utilisées pour caractériser l'intensité des absorptions sont: v = très, s = fort, m = moyen, w = faible, sh = épaule, br = bande (forte et large). Cet appareil est relié par le programme "Infra Red Data Manager" de *Perkin-Elmer* à une station de données IBM AT-compatible qui permet de stocker et de comparer les spectres.

Les spectres de résonance magnétique nucléaire ^{1}H- et ^{13}C-RMN sont enregistrés avec des appareils à cryoaimant *Bruker* AC-200 (200 MHz, à transformée de *Fourier*) et *Bruker* WH-360 (360 MHz, à transformée de *Fourier*) opérant pour le noyau ^{13}C respectivement à 50,32 et 90,55 MHz. Les spectres ^{31}P-RMN sont obtenus à l'aide de l'appareil *Bruker* AC-200, opérant à 80,89 MHz.

En général, une résolution de ±0,2 Hz (<0,001 ppm) a été assurée pour les spectres ^{1}H-RMN et ^{13}C-RMN enregistrés avec l'appareil *Bruker* WH-360. Dans ces deux cas, l'échelle de déplacement chimique (δ en ppm) est relative au tétraméthylsilane (δ = 0,0 ppm). Dans les cas où l'on a dû éviter l'adjonction de ce dernier, l'échelle a été déterminée par rapport au signal du solvant ou du solvant non deutéré résiduel (^{13}C-RMN: $CDCl_3$ = 77,7 ppm, $C_2D_2Cl_4$ = 74,0 ppm , acétone = 30,2/205,1 ppm; ^{1}H-RMN: $CDCl_3$ = 7,27 ppm, C_6D_5H = 7,15 ppm, CD_2Cl_2 = 5,32 ppm, acétone = 2,05 ppm, (D6)DMSO = 2,50 ppm, D(8)THF = 26,7/ 68,6 ppm). Dans le cas des spectres ^{31}P-RMN, l'échelle est relative à l'acide phosphorique (H_3PO_4 80 %, δ = 0,0 ppm, référence externe).

Les constantes de couplage sont données en Hz et la multiplicité des signaux est décrite par des abréviations: s = singulet, d = doublet, t = triplet, q = quadruplet, dq = doublet de quadruplet, m = multiplet.

Lors de l'enregistrement des spectres à température variable, cette dernière est stabilisée à l'aide d'une unité VT-1000 et d'un thermocouple cuivre-constantan. Le contrôle de la température se fait à l'aide d'un thermocouple Pt-100X calibré à 0°C avec un bain de glace.

Les spectromètres AC-200 et WH-360 utilisent respectivement un ordinateur ASPECT 3000 et ASPECT 2000, et sont reliés à un ordinateur AC-1000 pour le traitement des données. Le transfert des spectres à cet ordinateur est effectué par les programmes LIGHTNET et BRUKNET. La simulation des spectres à température variable et le calcul des paramètres d'activation ont été réalisés sur des ordinateurs NORSK ND-100, ND-560 et VAX-8550 utilisant les programmes suivant: EXCHANGE [93.4], EYRING-FIT (ITERAT) et ANASPEC (ITERAT) [93.5].

Les spectres 2D-NOESY et 2D-COSY ont été enregistrés à l'aide des programmes NOESYPH et COSY. Le premier programme enregistre un spectre NOESY dans un mode sensible en phase (TPPI), le second enregistre un spectre COSY-90 ou COSY-45. Nous n'avons enregistré que des spectres COSY-90, car le maximum de sensibilité a été obtenu avec une impulsion de 90°. Sauf indication contraire, les spectres 2D ont été enregistrés sur 2K avec 256 incréments t_1. Avant la transformation de *Fourier*, une fonction sinus carré déplacée, ainsi qu'un "zero-filling", on été appliqués. Dans le but d'éliminer le bruit de fond, nous avons effectué une symétrisation du spectre après avoir contrôlé qu'aucun pic croisé important n'était perdu lors de cette opération. Le traitement des spectres a été effectué sur une station satellite ASPECT 1000 équipée d'un processeur vectoriel. Le temps de mélange, la température et la largeur spectrale des spectres ont été donnés pour chaque produit dans les chapitres précédents.

Les analyses des poudres par microsonde électronique ont été effectué à l'institut de physique expérimentale par M. *G. Burri*.

Les spectres de masse (SM.) ont été effectués à l'aide des spectromètres *Finnigan* 4000 et *Nermag* R 10-10 C. Le potentiel d'ionisation en impact électronique est de 70 eV et la température de la source de 200°C. Le potentiel d'ionisation est de 95,3 eV en ionisation chimique ("i.c.") avec l'ammoniac et la température de la source de 100°C. Les chiffres indiqués entre parenthèses se réfèrent aux intensités des fragments relatives à celle du fragment le plus abondant.

7.3 SOLVANTS ET PRODUITS DE DEPART

a) Solvants

Tous les solvants utilisés proviennent du commerce (*Fluka* AG, CH-9470 Buchs; *Aldrich*, D-7924 Steinheim ou *Merck*, CH-8953 Dietikon). Les solvants sont séchés rigoureusement avant leur utilisation par 4 h de chauffage à reflux à l'aide du dessicant approprié, puis récoltés et transférés directement dans le ballon de réaction.

Le dichlorométhane est séché à l'aide de P_4O_{10}, la diméthylformamide (DMF) et le diméthylsulfoxyde (DMSO) sont séchés avec de l'hydrure de calcium, puis distillés et conservés sur du tamis moléculaire 4A activé par chauffage à 250°C pendant 15 h à 0,1 mmHg. Le tétrahydrofurane (THF) est distillé en présence de sodium et de benzophénone dès que la coloration bleue indique la présence de "cétyle". Le toluène est distillé sur de sodium pendant 12 h et le diéthyléther sur $LiAlH_4$. Le pentane, l'hexane et le cyclohexane sont distillés sur $LiAlH_4$ pendant 6 h. L'acétone, le méthanol, l'éthanol et le chloroforme sont dégazés sous vide et conservés sur tamis moléculaire 3A.

Les solvants RMN sont dégazés sous vide et conservés dans des tubes de *Schlenk*: (D6)acétone (*Ciba-Geigy* 99,8 % D); CD_2Cl_2 (*Ciba-Geigy* 99,9 % D); $CDCl_3$ (*Ciba-Geigy* 99,8 % D); (D6)DMSO (*Ciba-Geigy* 99,8 % D), D(8)-THF (*Armar* 99,5%).

b) Produits commerciaux

$IrCl_3 \cdot 3H_2O$ (51,75 % Ir, *Johnson Matthey*); $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ (40,82 % Rh, *Johnson Matthey*); Na (*Fluka*, pract.); KOH (*Merck*, pro analysis); $Ag[PF_6]$ (*Aldrich*, purum); $AgClO_4$ (*Fluka*, purum); chlorure de bis(triphénylphosphoranyl)idène ammonium = [PPN]Cl (*Aldrich*, puriss.); $[Et_4N]Br$, $[Et_4N]I$ (*Fluka*, puriss.); NaBr (*Merck*, pour analyse); bis(diphénylphosphino)méthane (*Aldrich*, pour analyse); tris(diphénylphosphino)méthane (*Aldrich*, purum); 1,3,5-trithiane (*Fluka*, purum); 2-bromoéthanol (*Fluka*, purum); 1,5-cyclo-octadiène (*Fluka*, purum); bicyclo[2.2.1]heptadiène (*Fluka*, purum); bicyclo[2.2.1]hepta-2-ène (*Fluka*, purum); triphénylphosphine (*Fluka*, puriss.); CO (*Carba*, >99,90 %); ^{13}CO (90 %, CIL Cambridge Isotope Laboratories); oxyde d'éthylène (*Fluka*, purum); célite (*Merck*).

c) Produits de départs

Les produits de départ ont été synthétisés dans nos laboratoires par Mlle *Evelyne Perrin* pendant son travail d'apprentissage de laborantine. Les rendements sont indiqués sur la moyenne des trois meilleurs essais.

$Ir_4(CO)_{12}$:	rdt = 91 % d'après [90.1]
$NEt_4[Ir_4I(CO)_{11}]$:	rdt = 96 % d'après [91.4]
$PPN[Ir(CO)_4]$:	rdt = 74 % d'après [82.3]
$PPN[Rh(CO)_4]$:	rdt = 50 % d'après [82.3]
$Ir_2(COD)_2Cl_2$:	rdt = 88 % d'après [74.5]
$Rh_2(CO)_4Cl_2$:	rdt = 59 % d'après [68.2]
$Rh_2(NBD)_2Cl_2$:	rdt = 94 % d'après [59.1]
$Rh_2(COD)_2Cl_2$:	rdt = 95 % d'après [79.3]

7.4 SYNTHESE DES DERIVES DE $Ir_3Rh(CO)_{12}$

$Ir_3Rh(CO)_{12}$ (1)

Solution A: dans un ballon à deux cols de 250 ml muni d'un barreau magnétique, d'un robinet d'entrée d'argon et d'un échappement, on dissout 1,7 g (2 mmoles) de $PPN[Ir(CO)_4]$ dans 100 ml de THF et 30 ml de n-pentane anhydres et saturés en argon.

Solution B: dans un tube de *Schlenk* de 50 ml muni d'un agitateur magnétique, on prépare $[Ir(COD)(THF)_2]^+$ et $[Rh(COD)(THF)_2]^+$ en faisant réagir respectivement 335,8 mg

(0,5 mmole) de $Ir_2(COD)_2Cl_2$ et 246,5 mg (0,5 mmole) de $Rh_2(COD)_2Cl_2$ avec 505,6 mg (2 mmoles) de $Ag[PF_6]$ dans 30 ml de THF anhydre et saturé en argon. Après 1 h à 0°C, on laisse décanter le précipité blanc (AgCl) de la solution orange.

A -50°C, on additionne goutte à goutte la solution B préalablement filtrée sur célite à la solution A pendant 1 h. On ajoute 50 ml de n-pentane au mélange réactionnel et on laisse revenir à température ambiante. Le mélange réactionnel est rapidement chromatographié sur gel de silice (éluant: pentane). On évapore les solvants et le résidu rouge foncé (990 mg, 88 %) est dissous dans un mélange de 80 ml de CH_2Cl_2 et hexane préalablement saturé en monoxyde de carbone. Après 12 h à 273 K et 1 atm de CO, le précipité jaune est filtré, lavé avec un minimum de Et_2O et séché sous vide. On récolte 315 mg (32 %) d'un solide cristallin identifié comme étant un mélange de $Ir_3Rh(CO)_{12}$ et $Ir_4(CO)_{12}$. Le filtrat est rapidement chromatographié sur gel de silice. Après évaporation des solvants, on obtient 150 mg (16 %) d'un solide microcristallin orange.
On traite ensuite les 315 mg du mélange de $Ir_3Rh(CO)_{12}$ et $Ir_4CO)_{12}$ avec 5 ml de NBD à reflux dans 50 ml de THF pendant 24 h. Après filtration du précipité jaune n'ayant pas réagi, soit 74 mg (7 %) de $Ir_4CO)_{12}$, on évapore le THF et dissout le précipité rouge dans 80 ml de CH_2Cl_2/hexane (1:1) saturés en CO. On récolte 180 mg (18 %) de $Ir_3Rh(CO)_{12}$ après 24 h d'agitation à 273 K et 1 atm de CO. Rendement global: 34 %.

Analyse élémentaire:	$C_{12}Ir_3O_{12}Rh$	(M = 1015,7)	
Calculé :	14,19 %C	66,91 % Ir+Rh	
Trouvé :	14,02 %C	66,65 % Ir+Rh	

$NEt_4[Ir_3RhBr(CO)_{11}]$ (2)

Dans un ballon à deux cols de 100 ml, on suspend 150 mg (0,13 mmole) de $Ir_3Rh(CO)_{12}$ et 300 mg (1,42 mmole) de $[NEt_4]Br$ dans 30 ml de THF. La suspension est refluée et agitée pendant 12 h sous un léger flux d'argon. La solution orange opaque est filtrée sur célite et le solvant est ensuite évaporé à froid. Le précipité est lavé avec 20 ml d'isopropanol froid et 20 ml de méthanol froid, puis recristallisé dans un mélange THF/MeOH. On obtient 109 mg (64 %) d'un produit orange très peu stable identifié comme étant $NEt_4[Ir_3RhBr(CO)_{11}]$.

Analyse élémentaire:	$C_{19}H_{20}BrIr_3NO_{11}Rh$	(M = 1197,8)	
Calculé :	19,05 % C	1,68 % H	1,17 % N
Trouvé :	19,14 % C	1,81% H	1,23 % N

$NEt_4[Ir_3RhI(CO)_{11}]$ (3)

Dans un ballon à deux cols de 100 ml, on suspend 365 mg (0,359 mmole) de $Ir_3Rh(CO)_{12}$ et 184,8 (0,719 mmole) de $[NEt_4]I$ dans 50 ml de THF. Le mélange réactionnel est chauffé à 313 K pendant 10 h. La solution passe du jaune au rouge. Après refroidissement jusqu'à 298 K, le résidu solide obtenu par évaporation du solvant à pression réduite est lavé plusieurs fois avec du MeOH. Les cristaux rouges sont obtenus par addition d'un mélange THF/MeOH et refroidissement à -25°C.

Analyse élémentaire: $C_{19}H_{20}IIr_3NO_{11}Rh$ (M = 1244,8)

Calculé :	18,33 % C	1,62 % H	1,13 % N
Trouvé :	18,45 % C	1,76 % H	1,23 % N

$Ir_3Rh(CO)_{11}$(NBN) (4)

Ce composé est thermiquement instable et n'a pas été isolé à l'état solide. La verrerie est chauffée à la flamme et la réaction est conduite sous flux constant d'argon. Dans un ballon à deux cols de 50 ml, on dissout *in situ* 311,2 mg (0,25 mmole) de $NEt_4[Ir_3RhI(CO)_{11}]$ dans 50 ml de CH_2Cl_2 et ajoute 23,5 mg (0,25 mmole) de bicyclo[2.2.1]hept-2-ène (NBN). Après refroidissement de la solution à -50°C, on ajoute par petites portions 207,32 mg (1,25 mmole) de $AgClO_4$ et on laisse évoluer la réaction à 0°C sous agitation modérée. La solution passe du rouge foncé au jaune canari. On filtre ensuite sur gel de silice préalablement refroidi afin d'éliminer le produit de départ n'ayant pas réagi ainsi que le sel d'argent, puis on évapore à froid la presque totalité du solvant. Le résidu est ensuite repris dans un tube RMN que l'on gèle et scelle à la flamme après dissolution dans 2 ml de CD_2Cl_2.

$Ir_3Rh(CO)_{11}(PPh_3)$ (5) (6)

Dans un ballon à deux cols, on dissout 560 mg (0,450 mmole) de $NEt_4[Ir_3RhI(CO)_{11}]$ dans 50 ml de THF et refroidit la solution rouge à 263 K. On introduit ensuite 94,1 mg (1 mmole) de bicyclo[2.2.1]hept-2-ène et 225,2 (1 mmole) de $AgClO_4 \cdot H_2O$. On laisse réagir 1 h à cette température, puis on filtre rapidement à froid le mélange réactionnel afin d'éliminer le sels d'argent. Le mélange est à nouveau refroidi à 263 K et traité avec 132 mg (0,5 mmole) de triphénylphosphine pendant 2 h. On évapore le solvant à froid et obtient 326 mg (58 %) de produit jaune canari après passage sur une colonne lobar de gel de

silice en éluant avec un mélange CH_2Cl_2/hexane (1:2) pour éliminer les traces des clusters disubstitués.

Analyse élémentaire: $C_{29}H_{15}Ir_3O_{11}PRh$ (M = 1250,0)

Calculé :	27,87 % C	1,21 % H	2,48 % P
Trouvé :	27,59 % C	1,34 % H	2,30 % P

$Ir_3Rh(CO)_9(NBD)(\overline{COCH_2CH_2O})$ (14) et $Ir_3Rh(CO)_{11}(\overline{COCH_2CH_2O})$ (7)

Dans un ballon à deux cols de 100 ml, on dissout 151 mg (0,143 mmole) de $Ir_3Rh(CO)_{11}(NBD)$ dans 50 ml d'oxirane et 2 ml de 2-bromoéthanol. Le mélange réactionnel est refroidi à -10°C et traité avec 103 mg (1 mmole) de NaBr sous agitation pendant 48 h. La réaction est suivie par c.c.m. (CH_2Cl_2/hexane 2:1). Les solvants sont évaporés sous pression réduite et le résidu, dissous dans un minimum de CH_2Cl_2, est chromatographié rapidement sur colonne lobar de gel de silice. Après évaporation des solvants, on obtient 11 mg (7%) du produit de départ n'ayant pas réagi et 95 mg (61 %) du solide rouge cristallin $Ir_3Rh(CO)_9(NBD)(\overline{COCH_2CH_2O})$.

Analyse élémentaire: $C_{19}H_{12}Ir_3O_{11}Rh$ (M = 1095,9)

Calculé :	20,82 % C	1,10 % H
Trouvé :	20,54 % C	1,23 % H

Dans un ballon à deux cols de 100 ml, on dissout 150 mg (0,14 mmole) de $Ir_3Rh(CO)_9(NBD)(\overline{COCH_2CH_2O})$ dans 50 ml de CH_2Cl_2. Après refroidissement à -50°C, on sature la solution en monoxyde de carbone et laisse évoluer jusqu'à 25°C. La solution passe du rouge au jaune canari. Après évaporation du solvant, on chromatographie sur colonne lobar (CH_2Cl_2/hexane 2:1) afin d'éliminer des traces de produit de départ ainsi que le NBD libéré. Le solide jaune-orange est recristallisé dans CH_2Cl_2/hexane. On obtient 134 mg (84 %) d' une poudre cristalline (aiguilles) de $Ir_3Rh(CO)_{11}(\overline{COCH_2CH_2O})$.

Analyse élémentaire: $C_{14}H_4Ir_3O_{13}Rh$ (M = 1059,7)

Calculé :	15,87 % C	0,38 % H
Trouvé :	16,03 % C	0,36 % H

$Ir_3Rh(CO)_{10}(dppm)$ (8)

On refroidit à -50°C une solution de 311 mg (0,25 mmole) de $NEt_4[Ir_3RhI(CO)_{11}]$ dans 50 ml de CH_2Cl_2 et ajoute 47 mg (0,50 mmole) de NBN, puis 104 mg (0,5 mmole) de $AgClO_4$. Après 1 h à 0°C, on filtre à froid à travers une petite colonne de gel de silice et

ajoute 96 mg (0,25 mmole) de dppm. On laisse évoluer à température ambiante pendant 2 h. La solution passe du jaune à l'orange. On évapore le solvant et chromatographie sur colonne (Lobar B, Lichroprep Si 60, 40-63 µm, CH_2Cl_2/hexane 1:1) afin d'éliminer les traces de produits secondaires. On obtient après recristallisation 187 mg (56 %) de cristaux oranges de $Ir_3Rh(CO)_{10}$(dppm).

Analyse élémentaire: $C_{35}H_{22}Ir_3O_{10}P_2Rh$ (M = 1344.1)

Calculé :	31,18 % C	1,65 % H	4,61 % P
Trouvé :	30,98 % C	1,54 % H	4,51 % P

$Ir_3Rh(CO)_{10}$(diars) (9)

On refroidit à 0°C, dans un ballon à deux cols de 100 ml, une suspension de 152 mg (0,15 mmole) de $Ir_3Rh(CO)_{12}$ dans 50 ml de CH_2Cl_2. On ajoute 43 µl (38 mg, 0,15 mmole) de diarsine et laisse réagir pendant 4 h en suivant la réaction par c.c.m. Après 6 h d'agitation à température ambiante, on évapore la presque totalité du solvant et chromatographie rapidement sur une petite colonne de gel de silice en éluant avec CH_2Cl_2. Le résidu rouge foncé obtenu après évaporation du solvant à pression réduite est à nouveau chromatographié sur colonne (Lobar B, Lichroprep Si 60, 40-63 µm, CH_2Cl_2/hexane 1:1). On obtient 104 mg (56 %) de **9** après recristallisation dans CH_2Cl_2/hexane.

Analyse élémentaire: $C_{20}H_{16}As_2Ir_3O_{10}Rh$ (M = 1245,7)

Calculé :	19,28 % C	1,29 % H	12,03 % As
Trouvé :	19,17 % C	1,20 % H	12,31 % As

$Ir_3Rh(CO)_{10}$(NBD) (10)

Dans un ballon à deux cols de 100 ml, on suspend 132 mg (0,13 mmole) de $Ir_3Rh(CO)_{12}$ dans 50 ml de CH_2Cl_2. On ajoute ensuite sous agitation vigoureuse 0,14 ml (1,3 mmole) de NBD et on chauffe à reflux pendant 4 h. On suit l'évolution de la réaction par c.c.m. (CH_2Cl_2/hexane 2:1); la couleur passe du jaune à l'orange. Après évaporation du solvant, le résidu solide est repris dans un minimum de CH_2Cl_2 et chromatographié sur colonne (Lobar B, Lichroprep Si 60, 40-63 µm, CH_2Cl_2/hexane 1:2). On obtient, après recristallisation dans CH_2Cl_2/hexane, 102 mg (75 %) de cristaux oranges de **10**.

Analyse élémentaire: $C_{17}H_8Ir_3O_{10}Rh$ (M = 1051,8)

Calculé :	19,41 % C	0,77 % H
Trouvé :	19,36 % C	0,81 % H

$Ir_3Rh(CO)_{10}(COD)$ (11)

Dans un ballon à deux cols de 100 ml, on suspend 130 mg (0,13 mmole) de $Ir_3Rh(CO)_{12}$ dans 50 ml de THF. On ajoute ensuite 22 µl (20 mg, 0,18 mmole) de COD et chauffe modérément à 40°C. On suit la réaction par c.c.m (CH_2Cl_2/hexane). Après 2 h, on laisse la solution, qui a passé du jaune au rouge foncé, revenir à température ambiante et le THF est évaporé à pression réduite. Le résidu récupéré dans un minimum de CH_2Cl_2 est chromatographié sur colonne (Lobar B, Lichroprep Si 60, 40- 63 µm, CH_2Cl_2/hexane 1:2). On obtient deux fractions: la première donne après recristallisation dans CH_2Cl_2/hexane 91 mg (65 %) de cristaux rouges de **11**; la seconde fraction donne 9 mg (6 %) d'un produit rouge foncé identifié comme étant $Ir_3Rh(CO)_8(COD)_2$ (**17**).

Analyse élémentaire de **11**: $C_{18}H_{12}Ir_3O_{10}Rh$ (M = 1067,8)

Calculé :	20,25 % C	1,13 % H	63,54 % Ir+Rh
Trouvé :	20,34 % C	1,08 % H	63,45 % Ir+Rh

$Ir_3Rh(CO)_9$(1,3,5-trithiane) (12)

Dans un ballon à deux cols de 50 ml, on dissout 201 mg (0,16 mmole) de $NEt_4[Ir_3RhI(CO)_{11}]$ dans 20 ml de THF. A -20°C, on ajoute sous agitation 35 mg (0,25 mmole) de 1,3,5-trithiacyclohexane et 62,3 mg (0,32 mmole) de $AgBF_4$. On laisse évoluer à température ambiante en suivant la réaction par c.c.m. (CH_2Cl_2). La solution qui a passé du rouge au jaune est ensuite filtrée sur une petite colonne de gel de silice (éluant: CH_2Cl_2). Après avoir évaporé les solvants, le résidu redissous dans 20 ml de THF est chauffé à reflux pendant 2 h. La solution passe du jaune au rouge. Le solvant est évaporé à pression réduite et le résidu est chromatographié sur colonne (Lobar B, Lichroprep Si 60, 40-63 µm, CH_2Cl_2). On obtient, après recristallisation dans CH_2Cl_2/pentane, deux fractions dont la seconde est majoritaire. La première fraction donne 14 mg (8 %) d'un produit jaune identifié comme étant $Ir_3Rh(CO)_{10}(\mu_2$-1,3,5-trithiane) et la deuxième donne 118 mg (69 %) de $Ir_3Rh(CO)_9(\mu_3$-1,3,5-trithiane).

Analyse élémentaire de **12**: $C_{12}H_6Ir_3O_9RhS_3$ (M = 1069,9)

Calculé :	13,47 % C	0,57 % H	8,99 % S
Trouvé :	13,69 % C	0,80 % H	8,95 % S

$Ir_3Rh(CO)_9$(tripod) (13)

Dans un ballon à deux cols de 50 ml, on dissout 186 mg (0,150 mmole) de $NEt_4[Ir_3RhI(CO)_{11}]$ et 136 mg (0,25 mmole) de tris(diphénylphosphino)méthane. Après

refroidissement à -15°C, on ajoute sous forte agitation 66 mg (0,30 mmole) de $AgClO_4$ et laisse réagir pendant 90 minutes. La solution passe du rouge au jaune. On filtre sur une petite colonne remplie de célite et évapore le solvant. Le résidu est repris dans 50 ml de toluène et chauffé à 60°C pendant 10 h. On contrôle l'évolution de la réaction par c.c.m. (CH_2Cl_2/hexane 1:1). Le solvant est évaporé et le résidu est chromatographié d'abord sur une petite colonne remplie de gel de silice (CH_2Cl_2) et ensuite par m.p.l.c. (Lobar B, Lichroprep Si 60, 40-63 µm, CH_2Cl_2/hexane 1:1). On obtient, après recristallisation dans CH_2Cl_2/pentane, deux fractions dont la seconde est majoritaire. La première donne environ 5 mg (<3 %) d'un produit orange non identifié et la deuxième donne 113 mg (50 %) de $Ir_3Rh(CO)_9$(tripod).

Analyse élémentaire: $C_{46}H_{31}Ir_3O_9P_3Rh$ (M = 1500,2)

Calculé :	36,83 % C	2,08 % H	6,19 % P
Trouvé :	35,59 % C	2,10 % H	5,95 % P

$Ir_3Rh(CO)_9(NBD)(PPh_3)$ (15)

Dans un ballon à deux cols de 100 ml, on dissout 160 mg (0,13 mmole) d'un mélange d'isomères de $Ir_3Rh(CO)_{11}(PPh_3)$ (**5** + **6**) et 28 µl (25 mg, 0,27 mmole) de norbornadiène dans 50 ml de CH_2Cl_2. Après 4 h à reflux la solution passe du jaune à l'orange. Le solvant est évaporé et le résidu chromatographié rapidement sur une petite colonne de gel de silice afin d'éliminer la décomposition. Après évaporation du solvant, le résidu rouge est chromatographié par m.p.l.c. (Lobar B, Lichroprep Si 60, 40-63 µm, CH_2Cl_2/hexane 1:4). On obtient deux fractions: la première d'environ 5 mg de produit de départ n'ayant pas réagi; la deuxième 77 mg (46 %) d'un produit rouge cristallin, recristallisé dans CH_2Cl_2/hexane (1:4) et identifié comme étant $Ir_3Rh(CO)_9(NBD)(PPh_3)$.

Analyse élémentaire: $C_{34}H_{23}Ir_3O_9PRh$ (M = 1286,1)

Calculé :	31,75 % C	1,80 % H	2,41 % P
Trouvé :	31,89 % C	1,71 % H	2,69 % P

$Ir_3Rh(CO)_8(NBD)_2$ (16)

Dans un ballon à deux cols de 100 ml, on introduit 106 mg (0,1 mmole) de $Ir_3Rh(CO)_{10}(NBD)$ et 108 µl (98 mg, 1,0 mmole) de norbornadiène dans 60 ml de THF. Le mélange réactionnel est refroidi à -10°C et on ajoute 105 mg de $(CH_3)_3NO.2H_2O$. On contrôle la disparition du produit de départ par c.c.m. (CH_2Cl_2/hexane 1:2). On laisse réagir pendant 2 h; la solution passe de l'orange au rouge. Toujours à froid, on filtre rapidement

sur une petite colonne de gel de silice afin d'éliminer la décomposition. Le résidu obtenu après évaporation du solvant est chromatographié sur colonne lobar (CH_2Cl_2/hexane 1:2) afin d'éliminer des traces de produit monosubstitué. Le produit obtenu est recristallisé dans un mélange CH_2Cl_2/hexane. On obtient 30 mg (28 %) de cristaux rouge foncé de $Ir_3Rh(CO)_8(NBD)_2$.

Analyse élémentaire: $C_{22}H_{16}Ir_3O_8Rh$ (M = 1087,9)

Calculé :	24,29 % C	1,48 % H
Trouvé :	24,10 % C	1,51 % H

$Ir_3Rh(CO)_8(COD)_2$ (17)

Dans un ballon à deux cols de 100 ml, on introduit 230 mg (0,23 mmole) de $Ir_3Rh(CO)_{12}$ et 1,0 ml (980 mg, 10,0 mmole) de COD dans 60 ml de THF. Le mélange réactionnel est chauffé à 50°C. On contrôle l'apparition du produit désiré par c.c.m. (CH_2Cl_2/hexane 1:2). On laisse réagir pendant 12 h; la solution passe du jaune à l'orange et ensuite au rouge foncé. A froid, on filtre rapidement sur une petite colonne de gel de silice afin d'éliminer les produits de décomposition. Le résidu obtenu après évaporation du solvant est chromatographié sur colonne lobar (CH_2Cl_2/hexane 1:2) afin d'éliminer des traces de produit monosubstitué. Le produit obtenu est recristallisé dans un mélange CH_2Cl_2/hexane. On obtient 94 mg (36 %) de cristaux rouge foncé de **17**.

Analyse élémentaire: $C_{24}H_{24}Ir_3O_8Rh$ (M = 1120,0)

Calculé :	25,74 % C	2,16 % H
Trouvé :	25,99 % C	2,04 % H

$Ir_3Rh(CO)_8(NBD)(COD)$ (18)

Solution A: dans un ballon à deux cols de 50 ml, on dissout 335 mg (0,5 mmole) de $Ir_2(COD)_2Cl_2$ et 230 mg (0,5 mmole) de $Rh_2(NBD)_2Cl_2$ dans 20 ml de THF. A -20°C, on ajoute sous agitation 506 mg (2 mmoles) de $AgPF_6$. La solution passe du rouge au jaune et se trouble. On laisse réagir pendant 1 h à cette température.

Solution B: dans un ballon à deux cols de 250 ml, on dissout 1,69 g (2 mmole) de PPN[$Ir(CO)_4$] dans 50 ml de THF et 20 ml de pentane. La solution est refroidie à -50°C et stockée dans un freezer.

A -50°C, on ajoute goutte à goutte pendant 30 minutes la solution A, préalablement filtrée sur célite, à la solution B. Après 1 h à -50°C, on laisse revenir à température ambiante. On ajoute ensuite 50 ml de pentane afin de précipiter entièrement le sel d'argent

et on chromatographie rapidement sur une petite colonne de gel de silice. La décomposition étant éliminée, le résidu rouge foncé est à nouveau chromatographié par m.p.l.c. (Lobar B, Lichroprep Si 60, 40-63 µm, CH_2Cl_2/hexane 1:3). Après recristallisation dans un mélange CH_2Cl_2/hexane on obtient trois fractions majoritaires:
Fraction 1: 82 mg (8 %) de $Ir_2Rh_2(CO)_8(NBD)_2$
Fraction 2: 134 mg (12 %) de $Ir_3Rh(CO)_8(NBD)(COD)$
Fraction 3: 40 mg (3 %) de $Ir_3Rh(CO)_8(COD)_2$

Analyse élémentaire de la fraction 2: $C_{23}H_{20}Ir_3O_8Rh$ (M = 1104,0)

Calculé :	25,02 % C	1,83 % H
Trouvé :	24,85 % C	1,97 % H

7.5 SYNTHESE DES DERIVES DE $Ir_4(CO)_{12}$

$Ir_4(CO)_{10}(NBD)$ (IX) et $Ir_4(CO)_8(NBD)_2$ (X)

Dans un ballon à deux cols de 250 ml, on dissout 570 mg (0,47 mmole) de $NEt_4[Ir_4I(CO)_{11}]$ et 2,5 ml (24,6 mmoles) de norbornadiène dans 60 ml de CH_2Cl_2. La solution est agitée vigoureusement à -30°C et traitée avec 105 mg (0,5 mmole) de $AgClO_4.H_2O$. Après 1 h, la solution est filtrée à froid sur une petite colonne de gel de silice afin d'éliminer le sel d'argent et les traces de produit de départ n'ayant pas réagi. La solution est à nouveau traitée à -30°C avec 156 mg (1,41 mmole) de $(CH_3)_3NO{\cdot}2H_2O$. On suit la réaction par c.c.m. pendant 4 h. La solution est à nouveau chromatographiée à froid sur une petite colonne de gel de silice. Aprés évaporation du solvant, le résidu est chomatographié sur colonne (Lobar B, Lichroprep Si 60, 40-63 µm, CH_2Cl_2/hexane 1:4). On obtient après recristallisation dans CH_2Cl_2/hexane deux fractions dont la première est majoritaire. La première fraction donne 134 mg (25 %) d'un produit jaune canari identifié comme étant $Ir_4(CO)_{10}(NBD)$ et la deuxième donne 91 mg (16 %) d'un produit orange identifié comme étant $Ir_4(CO)_8(NBD)_2$.

Analyse élémentaire de la fraction 1: $C_{17}H_8Ir_4O_{10}$ (M = 1141,1)

Calculé :	17,89 % C	0,71 % H
Trouvé :	18,19 % C	0,74 % H

Analyse élémentaire de la fraction 2: $C_{22}H_{16}Ir_4O_8$ (M = 1177,2)

Calculé :	22,45 % C	1,37 % H
Trouvé :	22,62 % C	1,43 % H

$Ir_4(CO)_{10}(COD)$ (XI) et $Ir_4(CO)_8(COD)_2$ (XII)

Solution A: dans un ballon à deux cols, on dissout 843 mg (1,00 mmole) de $PPN[Ir(CO)_4]$ dans 100 ml de THF/pentane (1:1). Après dissolution, la solution est refroidie à -50°C et conservée dans un freezer à -25°C.

Solution B: dans un tube de *Schlenk* de 100 ml, on dissout 335 mg (0,5 mmole) de $Ir_2(COD)_2Cl_2$ et 253 mg (1,0 mmole) de $AgPF_6$ dans 50 ml de THF à -20°C. On laisse réagir sous azote pendant 2 h. La solution passe de l'orange vif au jaune.

A -50°C, on ajoute goutte à goutte pendant 1 h la solution B, préalablement filtrée sur célite, à la solution A. On laisse le mélange réactionnel revenir à température ambiante et chromatographie rapidement sur gel de silice afin d'éliminer la décomposition. Après évaporation des solvants, le résidu solide, repris dans un minimum de CH_2Cl_2, est chromatographié par m.p.l.c. (Lobar C, Lichroprep Si 60, 40-63 μm, CH_2Cl_2/hexane 1:4). On obtient deux fractions:

Fraction 1: 49 mg (10 %) du cluster jaune-canari $Ir_4(CO)_{10}(COD)$

Fraction 2: 56 mg (9 %) du cluster orange $Ir_4(CO)_8(COD)_2$

Méthode B (donne un meilleur rendement de **XI**):

A -30°C, on dissout 667 mg (0,50 mmole) de $NEt_4[Ir_4I(CO)_{11}]$ et 3 ml (25,1 mmoles) de COD dans 100 ml de CH_2Cl_2. On ajoute ensuite 166 mg (0,75 mmole) de $AgClO_4.H_2O$. Après une heure, on filtre rapidement à froid le sel d'argent et on ajoute 55 mg (0,5 mmole) de $(CH_3)_3NO{\cdot}2H_2O$ et laisse réagir à -10°C, malgré une grande décomposition, pendant 24 h. La solution noire est rapidement filtrée sur une petite colonne de gel de silice (CH_2Cl_2) et le résidu orange obtenu après évaporation des solvants est chromatographié par m.p.l.c. (Lobar C, Lichroprep Si 60, 40-63 μm, CH_2Cl_2/hexane 1:4). On obtient deux fractions:

Fraction 1: 133 mg (25 %) de $Ir_4(CO)_{10}(COD)$

Fraction 2: 32 mg (5 %) de $Ir_4(CO)_8(COD)_2$

Analyse élémentaire de la fraction 1: $C_{18}H_{12}Ir_4O_{10}$ (M = 1157,1)

Calculé :	18,68 % C	1,05 % H
Trouvé :	18,86 % C	1,11 % H

Analyse élémentaire de la fraction 2: $C_{24}H_{24}Ir_4O_8$ (M = 1209,3)

Calculé :	23,84 % C	2,00 % H
Trouvé :	23,62 % C	1,92 % H

$Ir_4(CO)_{11}(\overline{COCH_2CH_2O})$ (19)

A) A partir de $Ir_4(CO)_{12}$: dans un ballon à deux cols de 100 ml, on introduit 420 mg (0,32 mmole) de $Ir_4(CO)_{12}$, 0,46 g (4,47 mmoles) de NaBr et 4,0 ml (56,3 mmoles) de bromo-2 éthanol. On condense ensuite 60 ml d'oxyde d'éthylène à 0°C. On laisse réagir pendant 90 h à 0°C. Le résidu jaune-orange est ensuite filtré sur une colonne de célite (2 x 2 cm) et lavé avec 40 ml de CH_2Cl_2 froid. La solution est agitée vigoureusement sous CO (1 atm) pendant 12 h. Après évaporation de la presque totalité du solvant, on chromatograhie rapidement sur une petite colonne de gel de silice et purifie le produit par chromatographie sur colonne (25 x 3 mm, CH_2Cl_2/hexane 1:1). On obtient, après recristallisation dans THF/hexane, 17 mg (3,9 %) d'un produit jaune identifié comme étant $Ir_4(CO)_{11}(\overline{COCH_2CH_2O})$; on élue ensuite avec CH_2Cl_2 et obtient 286 mg (63 %) d'un produit identifié comme étant $Ir_4(CO)_{10}(\overline{COCH_2CH_2O})_2$ (VI).

B) A partir de $NEt_4[Ir_4Br(CO)_{11}]$: dans un ballon à deux cols de 100 ml, on introduit 850 mg (0,66 mmole) de $NEt_4[Ir_4Br(CO)_{11}]$, 1,1 g (10,7 mmoles) de NaBr et 5,9 ml (83,1 mmoles) de bromo-2 éthanol. On condense ensuite 70 ml d'oxyde d'éthylène à -50°C. On laisse réagir pendant 78 h à 0°C en suivant la disparition du produit de départ par IR. Le résidu jaune-orange est ensuite filtré sur une colonne de célite (2 x 2 cm) et lavé avec 40 ml de CH_2Cl_2 froid. La solution est ensuite agitée vigoureusement sous CO (1 atm) pendant 12 h. La disparition de l'intermédiaire bromocarbénique, que nous n'avons malheureusement pas pu isoler, est à nouveau contrôlé par IR. Après évaporation de la presque totalité du solvant, on chromatograhie rapidement sur une petite colonne de gel de silice et purifie le produit par chromatographie sur colonne (25 x 3 mm, CH_2Cl_2/hexane 1:2). On obtient, après recristallisation dans CH_2Cl_2/heptane, 570 mg (75 %) du cluster $Ir_4(CO)_{11}(\overline{COCH_2CH_2O})$ (**19**); en éluant ensuite avec CH_2Cl_2, on obtient 81 mg (10,3 %) du cluster $Ir_4(CO)_{10}(\overline{COCH_2CH_2O})_2$ (**VI**).

Analyse élémentaire de **19** : $C_{14}H_4Ir_4O_{13}$ (M = 1149,1)

Calculé :	14,63 % C	0,35 % H
Trouvé :	14,52 % C	0,48 % H

Analyse élémentaire de **VI** : $C_{16}H_8Ir_4O_{14}$ (M = 1193,1)

Calculé :	16,10 % C	0,67 % H
Trouvé :	16,36 % C	0,79 % H

$Ir_4(CO)_9(\overline{COCH_2CH_2O})_3$ (20)

Dans un tube en pyrex de 100 ml, on refroidit à 0 °C une solution de 310 mg (0,27 mmole) de $Ir_4(CO)_{12}$, 1,0 g (0,99 mmole) de NaBr et 1,5 ml (21,1 mmoles) de bromo-2 éthanol. On condense ensuite 25 ml d'oxyde d'éthylène. Aprés avoir fermé l'autoclave, on purge à l'azote et on laisse réagir pendant 4 jours à 40°C. L' autoclave est par la suite refroidie à 0°C et dépressurisée. La suspension jaune est filtrée et lavée avec 4 x 10 ml de CH_2Cl_2, 3 x 5 ml d'eau et 2 x 10 ml de méthanol. Après recristallisation dans l'acétonitrile chaud, on obtient 249 mg d'un produit jaune cristallin très peu soluble identifié comme étant $Ir_4(CO)_9(\overline{COCH_2CH_2O})_3$ (**20**). Des eaux mères, on obtient après chromatographie sur colonne, 19 mg du cluster $Ir_4(CO)_{10}(\overline{COCH_2CH_2O})_2$ (**V**), ainsi que des traces de $Ir_4(CO)_{11}(COCH_2CH_2O)$ (**19**).

Analyse élémentaire de **20** : $C_{18}H_{12}Ir_4O_{15}$ (M = 1237,2)

Calculé :	17,48 % C	0,98 % H
Trouvé :	17,67 % C	1,07 % H

$Ir_4(CO)_9(COD)(\overline{COCH_2CH_2O})$ (21)

Dans un ballon à deux cols de 100 ml, on introduit 122 mg (0,105 mmole) de $Ir_4(CO)_{10}(COD)$, 550 mg (4,6 mmoles) de KBr et 3,0 ml (42,2 mmoles) de bromo-2 éthanol. A -50°C, on condense 70 ml d'oxyde d'éthylène et laisse réagir 35 h à 0°C en suivant la disparition du produit de départ par c.c.m. (CH_2Cl_2/hexane 3:2). On laisse revenir à température ambiante tout en évaporant le solvant. Le résidu huileux est ensuite chromatographié sur couche épaisse (20 x 20 x 1 mm, CH_2Cl_2/hexane). On obtient trois fractions dont la seconde est majoritaire. Après recristallisation dans CH_2Cl_2/hexane, la première fraction donne 5 mg (4 %) de $Ir_4(CO)_{10}(COD)$ n'ayant pas réagi, la deuxième 70 mg (56 %) du cluster orange $Ir_4(CO)_9(COD)(\overline{COCH_2CH_2O})$ et la troisième donne <5 mg d'un produit non identifié.

Analyse élémentaire : $C_{20}H_{16}Ir_4O_{11}$ (M = 1201,1)

Calculé :	20,00 % C	1,34 % H
Trouvé :	19,84 % C	1,30 % H

$Ir_4(CO)_9(NBD)(PMePh_2)$ (XV)

Dans un ballon à deux cols de 100 ml, on dissout 400 mg (0,31 mmole) de $Ir_4(CO)_{11}(PMePh_2)$ dans 50 ml de THF. A -5°C, on ajoute 3 ml (2,72 g, 0,03 moles) de NBD et 109 mg (0,98 mmole) de $Me_3NO.2H_2O$. Après 3 h, la solution est chromatographiée

rapidement sur une petite colonne de gel de silice en éluant avec CH_2Cl_2. On évapore ensuite les solvants à pression réduite. Le résidu huileux est repris dans un minimum de CH_2Cl_2 et chromatographié sur couche épaisse (20 x 20 x 2 mm, CH_2Cl_2/hexane 1:4). On obtient deux fractions, dont la première est majoritaire. La première donne 261 mg (63 %) du cluster jaune orange $Ir_4(CO)_9(NBD)(PMePh_2)$ après recristallisation dans CH_2Cl_2/MeOH et la deuxième donne 53 mg (12,5 %) du cluster orange $Ir_4(CO)_7(NBD)_2(PMePh_2)$ (**XVI**).

Analyse élémentaire de la fraction 1: $C_{29}H_{21}Ir_4O_9P$ (M = 1315,9)

Calculé :	26,44 % C	1,61 % H
Trouvé :	27,10 % C	1,69 % H

Analyse élémentaire de la fraction 2: $C_{34}H_{29}Ir_4O_7P$ (M = 1352,0)

Calculé :	30,18 % C	2,16 % H
Trouvé :	30,45 % C	2,33 % H

$Ir_4(CO)_8(COD)(NBD)$ (22)

Dans un ballon à deux cols de 100 ml, on dissout 93 mg (0,08 mmole) de $Ir_4(CO)_{10}(COD)$ dans 40 ml de THF et on ajoute 109 µl (1mmole) de norbornadiène. La solution est refroidie à -10°C et traitée avec 17 mg (1,6 mmoles) de $(CH_3)_3NO{\cdot}2H_2O$ pendant 6 h. On suit la disparition du produit de départ par c.c.m. (CH_2Cl_2/hexane 1:2), laisse revenir à température ambiante et après évaporation du THF, on chromatographie rapidement sur une petite colonne. On sèche sur $CaSO_4$ et purifie le produit par chromatographie sur colonne (Lobar B, Lichroprep Si 60, 40-63 µm, CH_2Cl_2/hexane 1:4). On obtient, après recristallisation dans CH_2Cl_2/hexane, 60 mg (63 %) du cluster orange $Ir_4(CO)_8(COD)(NBD)$.

Analyse élémentaire : $C_{23}H_{20}Ir_4O_8$ (M = 1193,2)

Calculé :	23,15 % C	1,69 % H
Trouvé :	22,94 % C	1,59 % H

7.6 SYNTHESE DES DERIVES DE $Ir_2Rh_2(CO)_{12}$

$Ir_2Rh_2(CO)_{12}$ (23)

Solution A: dans un ballon à deux cols de 250 ml muni d'un barreau magnétique, d'un robinet d'entrée d'argon et d'un échappement, on dissout 674 mg (0,8 mmole) de $PPN[Ir(CO)_4]$ dans 60 ml de THF et 20 ml de n-pentane anhydres et saturés en argon.

Solution B: dans un tube de *Schlenk* de 50 ml muni d'un barreau magnétique, on prépare 0,8 mmole de $PF_6[Rh(CO)_2(THF)_2]$ en faisant réagir 156 mg (0,4 mmole) de $Rh_2(CO)_4Cl_2$ avec 204 mg (0,8 mmole) de $AgPF_6$ dans 20 ml de THF anhydre et saturé en argon. Après 1 h à 0°C, on laisse décanter le précipité blanc (AgCl) de la solution devenue jaune clair.

A -50°C, on additionne goutte à goutte la solution B préalablement filtrée sur célite à la solution A pendant 1 h. On ajoute 50 ml de n-pentane et laisse revenir à température ambiante. Après chromatographie rapide sur gel de silice, on évapore les solvants et le résidu orange est recristallisé dans un mélange CH_2Cl_2/hexane. On obtient 227 mg (61 %) du cluster cristallin orange $Ir_2Rh_2(CO)_{12}$.

Analyse élémentaire: $C_{12}Ir_2O_{12}Rh_2$ (M = 926,4) Analyse par microsonde:

Calculé :	15,56 %C	Ir/Rh calculé :	1,87
Trouvé :	15,74 %C	Ir/Rh trouvé :	1,87

$Ir_2Rh_2(CO)_{11}(PPh_3)$ (24) (25)

Dans un ballon à deux cols de 100 ml, on dissout 241 mg (0,26 mmole) de $Ir_2Rh_2(CO)_{12}$ dans 50 ml de CH_2Cl_2. Après refroidissement à 0°C, on ajoute 68 mg (0,26 mmole) de PPh_3 dissous dans 5 ml de CH_2Cl_2. On laisse réagir sous agitation pendant 10 min. La solution passe de l'orange au rouge foncé. Le solvant est ensuite évaporé à froid et le solide résiduel est chromatographié sur colonne lobar type B (CH_2Cl_2/hexane 1:2) afin d'éliminer les traces de produits polysubstitués. On obtient, après recristallisation dans CH_2Cl_2/hexane, 210 mg (69 %) du cluster cristallin rouge-sang $Ir_2Rh_2(CO)_{11}(PPh_3)$.

Analyse élémentaire: $C_{29}H_{15}Ir_2O_{11}PRh_2$ (M = 1160,6)

Calculé :	30,01 %C	1,30 % H	2,67 % P
Trouvé :	30,05 % C	1,27 % H	2,64 % P

$Ir_2Rh_2(CO)_{10}$(NBD) (26)

Dans un ballon à deux cols de 50 ml, on dissout 100 mg (0,11 mmole) de $Ir_2Rh_2(CO)_{12}$ dans 30 ml de CH_2Cl_2 et 10 µl (0,12 mmole) de NBD. On chauffe ensuite modérément à 35°C en suivant la réaction par c.c.m. Après 2 h on laisse la réaction revenir à température ambiante; la solution passe de l'orange au rouge-sang. Le solvant est évaporé et le résidu chromatographié rapidement sur gel de silice (CH_2Cl_2/hexane 1:3). On évapore ensuite le solvant à pression réduite et le résidu, repris dans un minimum de CH_2Cl_2, est chromatographié sur colonne (Lobar B, Lichroprep Si 60, 40-63 µm, CH_2Cl_2/hexane 1:2). Après recristallisation dans un mélange CH_2Cl_2/hexane, on obtient trois fractions dont la deuxième est majoritaire. La première donne environ 3 mg (<5 %) de $Ir_2Rh_2(CO)_{12}$ n'ayant pas réagi, la deuxième donne 59 mg (55 %) d'un produit cristallin rouge pas très stable, identifié comme étant $Ir_2Rh_2(CO)_{10}$(NBD) et la troisième environ 4 mg (<4 %) de $Ir_2Rh_2(CO)_8(NBD)_2$

Analyse élémentaire de **26**: $C_{17}H_8Ir_2O_{10}Rh_2$ (M = 962,5)

Calculé :	21,21 % C	0,84 % H
Trouvé :	20,95 % C	0,80 % H

$Ir_2Rh_2(CO)_{10}$(COD) (27)

Dans un ballon à deux cols de 50 ml, on dissout 100 mg (0,11 mmole) de $Ir_2Rh_2(CO)_{12}$ dans 50 ml de CH_2Cl_2 et 13 µl (0,12 mmole) de COD. On chauffe à 35°C en suivant la réaction par c.c.m. Après 2 h, on laisse revenir à température ambiante. La solution passe de l'orange au rouge-sang. Le solvant est évaporé et le résidu chromatographié rapidement sur gel de silice (CH_2Cl_2/hexane 1:3). On évapore ensuite le solvant à pression réduite et le résidu, dissous dans un minimum de CH_2Cl_2, est chromatographié sur colonne (Lobar B, Lichroprep Si 60, 40-63 µm, CH_2Cl_2/hexane 1:2). Après recristallisation dans un mélange CH_2Cl_2/hexane, on obtient trois fractions dont la deuxième est majoritaire. La première donne environ 3 mg (3 %) de $Ir_2Rh_2(CO)_{12}$ n'ayant pas réagi, la deuxième donne 63 mg (60 %) du produit cristallin rouge peu stable, identifié comme étant $Ir_2Rh_2(CO)_{10}$(COD) et la troisième des traces d'un produit non identifié.

Analyse élémentaire : $C_{18}H_{12}Ir_2O_{10}Rh_2$ (M = 978,5)

Calculé :	22,09 % C	1,24 % H	60,32 % Ir + Rh
Trouvé :	21,84 % C	1,09 % H	60,05 % Ir + Rh

$Ir_2Rh_2(CO)_{10}$(diars) (28)

Dans un ballon à deux cols de 100 ml, on dissout 300 mg (0,324 mmole) de $Ir_2Rh_2(CO)_{12}$ dans 60 ml de CH_2Cl_2 dégazé. On ajoute ensuite 91 µl (80 mg, 0,283 mmole) de diars dissous dans 5 ml de CH_2Cl_2. Le mélange réactionnel rouge foncé est agité vigoureusement pendant 3 h. Après évaporation de la presque totalité du solvant, on chromatographie rapidement sur alumine neutre (CH_2Cl_2/hexane 1:2). Le produit majoritaire rouge foncé est cristallisé par évaporation du solvant. Après recristallisation dans CH_2Cl_2/hexane, on obtient 212 mg (65 %) du cluster rouge foncé $Ir_2Rh_2(CO)_8$(diars).

Analyse élémentaire : $C_{20}H_{16}As_2Ir_2O_{10}Rh_2$ (M = 1156,4)

Calculé :	20,77 % C	1,39 % H	12,96 % As
Trouvé :	20,78 % C	1,34 % H	12,85 % As

$Ir_2Rh_2(CO)_8(NBD)_2$ (29)

Solution A: dans un ballon à deux cols de 250 ml, on dissout sous azote 843 mg (1 mmole) de PPN[$Ir(CO)_4$] dans 50 ml de THF et 15 ml de pentane dégazés.

Solution B: dans un tube de *Schlenk* de 100 ml, on fait réagir 461 mg (0,5 mmole) de $Rh_2Cl_2(NBD)_2$ avec 252 mg (1 mmole) de $AgPF_6$ dans 25 ml de THF dégazé pendant 1 h à 0°C.

A - 50°C, la solution B préalablement filtrée est additionnée goutte à goutte pendant 30 minutes à la solution A sous forte agitation. On ajoute ensuite 50 ml de pentane et laisse revenir à température ambiante. Après chromatographie rapide sur gel de silice (pentane/CH_2Cl_2), on évapore les solvants et purifie le produit par chromatographie sur colonne (Lobar B, Lichroprep Si 60, 40-63 µm, CH_2Cl_2/hexane 1:3). On obtient, après cristallisation dans mélange CH_2Cl_2/hexane 220 mg (45 %) du cluster rouge cristallin $Ir_2Rh_2(CO)_8(NBD)_2$.

Analyse élémentaire : $C_{22}H_{16}O_8Ir_2Rh_2$ (M = 998,6)

Calculé :	26,46 % C	1,61 % H
Trouvé :	26,20 % C	1,58 % H

$Ir_2Rh_2(CO)_8(COD)_2$ (30)

Dans un ballon à deux cols de 100 ml, on dissout à température ambiante 580 mg (0,62 mmole) de $Ir_2Rh_2(CO)_{12}$ dans 50 ml de CH_2Cl_2 saturé en argon. On ajoute ensuite goutte à goutte sous forte agitation 0,38 ml (338 mg , 3,1 mmoles) de COD dissous dans 5 ml de CH_2Cl_2. Un flux d'azote emporte le CO libéré et la solution passe de l'orange au

rouge foncé après quelques minutes. Un bain chauffant permet ensuite de porter le mélange réactionnel à 50°C; le reflux est maintenu pendant 12 h et l'évolution de la réaction est suivie par c.c.m (CH_2Cl_2 /hexane 1:3). Après évaporation de la presque totalité du solvant, une première cristallisation (CH_2Cl_2 /hexane) permet d'éliminer le COD n'ayant pas réagi. Le résidu rouge foncé est chromatographié rapidement sur une petite colonne de gel de silice (CH_2Cl_2 comme éluant) et purifié sur colonne (Lobar C, Lichroprep Si 60, 40- 63 µm, CH_2Cl_2/hexane 1:3). On obtient 346 mg (54 %) du cluster cristallin rouge bordeau $Ir_2Rh_2(CO)_8(COD)_2$.

Analyse élémentaire : $C_{24}H_{24}Ir_2O_8Rh_2$ (M = 1030,7)

Calculé :	27,97 % C	2,35 % H	57,27 % Ir+Rh
Trouvé :	27,95 % C	2,30% H	57,12 % Ir+Rh

$Ir_2Rh_2(CO)_8(COD)(NBD)$ (31)

Solution A: dans un ballon à deux cols de 50 ml, on dissout 246,5 mg (0,5 mmole) de $Rh_2(COD)_2Cl_2$ et 230 mg (0,5 mmole) de $Rh_2(NBD)_2Cl_2$ dans 20 ml de THF. A -20°C, on ajoute sous agitation 506 mg (2 mmoles) de $AgPF_6$. La solution passe du rouge au jaune et se trouble. On laisse réagir pendant 1 h à cette température.

Solution B: dans un ballon à deux cols de 250 ml, on dissout 1,69 g (1 mmole) de PPN[$Ir(CO)_4$] dans 50 ml de THF et 20 ml de pentane. La solution est refroidie à -50 °C et stockée dans un freezer.

A -50°C on ajoute goutte à goutte pendant 30 minutes la solution A, préalablement filtrée sur célite, à la solution B. Après 1 h à -50°C, on laisse évoluer la réaction à température ambiante. On ajoute ensuite 50 ml de pentane afin de précipiter entièrement le sel d'argent et chromatographie rapidement sur une petite colonne de gel de silice. La décomposition étant éliminée, le résidu rouge foncé est chromatographié par m.p.l.c. (Lobar B, Lichroprep Si 60, 40-63 µm, CH_2Cl_2/hexane 1:3). Après recristallisation dans un mélange CH_2Cl_2/hexane on obtient trois fractions:

Fraction 1: 82 mg (8 %) de $Ir_2Rh_2(CO)_8(NBD)_2$
Fraction 2: 134 mg (12 %) de $Ir_2Rh_2(CO)_8(NBD)(COD)$
Fraction 3: 40 mg (3 %) de $Ir_2Rh_2(CO)_8(COD)_2$

Analyse élémentaire de la fraction 2 : $C_{23}H_{20}Ir_2O_8Rh_2$ (M = 1014,7)

Calculé :	27,22 % C	1,99 % H
Trouvé :	24,85 % C	1,97 % H

8. BIBLIOGRAPHIE

[10.1] Mond L., Hitz H., Cowan M.D., *J. Chem. Soc.*, **1910**, 798.

[43.1] Hieber W., Lagally H.Z., *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **1943**, 251, 96.

[54.1] Anderson P.W., *J. Phys. Soc. Japan*, **1954**, 9, 316.

[54.2] Kubo R., *J. Phys. Soc. Japan*, **1954**, 9, 888.

[58.1] McConnel H.M., *J. Chem. Phys.*, **1958**, 28, 430.

[58.2] Sack R.A., *Mol. Phys.*, **1958**, 1, 163.

[59.1] Abel E.W., Bennett M.A., Wikinson G., *J. Chem. Soc.*, **1959**, 3178.

[61.1] Krüerke H., Hübel W., *Ber,* **1961**, 84, 2829.

[64.1] Pettit R., Emerson G.F., *Adv.. Organomet. Chem.,* **1964**, 1, 1.

[66.1] Cotton F.A., *Inorg. Chem.,* **1966**, 5, 1083.

[66.2] Wei C.H., Dahl L.F., *J. Am. Chem .Soc.*, **1966**, 88, 1821.

[67.1] Malatesta L., Caglio G., *Chem. Comm.*, **1967**, 420.

[67.2] Albano V., Bellon P.-L., Scatturin V., *Chem. Comm.*, **1967**, 730.

[68.1] Cetini G., Gambino O., Rossetti R., Stanghellini P. L., *Inorg. Chem.*, **1968**, 7, 2384.

[68.2] Powell J., Shaw B.L., *J. Chem. Soc., (A),* **1968**, 211.

[69.1] Wei C.H., *Inorg. Chem.*, **1969**, 8, 2384.

[69.2] Chaston S.H.H., Stone F.G.A., *J. Chem. Soc., (A),* **1969**, 500.

[69.3] Chini P., Martinengo S., *J. Chem. Soc., Chem. Comm.,* **1969**, 1092.

[70.1] Whyman R., *J. Chem. Soc.,Chem. Comm.*, **1970**, 230.

[71.1] Martinengo S., Chini P., Giordano G., *J. Organomet. Chem.*, **1971**, 27, 609.

[71.2] Booth B.L., Else M.J., Fields R., Haszeldine R.N., *J. Organomet. Chem.,* **1971**, 27, 119.

[72.1] Labroue D., Poilblanc R., *Inorg. Chim. Acta*, **1972**, 6, 387.

[72.2] Cotton F.A., Kruczynski L., Shapiro B.L., Johnson L.F., *J. Am. Chem. Soc.*,**1972**, 94, 6191.

[72.3] Whyman R., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1972**, 1375.

[73.1] Cotton F.A. , *J. Chem Soc., Chem. Comm.*, **1973**, 807.

[73.2] Martinengo S., Chini P., Albano V.G., Cariati F., Salvatori T., *J. Organomet. Chem.*, **1973**, 59, 379.

[73.3] Evans J., Johnson B.F.G., Lewis J., Norton J.R., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1973**, 807.

[73.4] Johnson C.S., Moreland C.G., *J. Chem. Ed.*, **1973**, 50, 477.

[74.1] Albano V.G., Ciani G., Martinengo S., *J. Organomet. Chem.*, **1974**, 78, 265.

[74.2] Kitamura T., Joh T., *J. Organomet. Chem.*, **1974**, 65, 235.

[74.3] Johnson B.F.G., Lewis J., Matheson T.W., *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1974**, 441.

[74.4] Karel K.J., Norton J.R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, 6812.

[74.5] Herde J.L., Lambert J.C., Senoff C.V., *Inorg. Synthesis*, **1974**, 218.

[75.1] Angoletta M., Malatesta L., Caglio G., *J. Organomet. Chem.*, **1975**. 94, 99.

[75.2] Heaton B.T., Towl A.D.C., Chini P., Fumagalli A., McCaffrey D.J.A., Martinengo S., *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1975**, 523.

[75.3] Jesson P.J., *"Dynamic Nuclear Magnetic Resonance"*, Eds. Jackman L.M., Cotton F. A., Academic Press, New York, **1975**, 45.

[76.1] Carré F.H., Cotton F.A., Frenz B.A., *Inorg. Chem.*, **1976**, 15, 380.

[76.2] Martinengo S., Fumagalli A., Chini P., Albano V.G., Ciani G., *J. Organomet. Chem.*, **1976**, 116, 333.

[76.3] Stuntz G.F., Shapley J.R., *Inorg. Chem.*, **1976**, 15, 1994.

[77.1] Stuntz G.F., Shapley J.R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 99, 607.

[77.2] Aime S., Milone L., Rossetti R., Stanghellini P.L., *Inorg. Chim. Acta*, **1977**, 25, 103.

[77.3] Tolman C.A., *Chem. Rev.* **1977**, 77, 313.

[78.1] Stuntz G.F., Shapley J.R., Pierpont C.G., *Inorg. Chem.*, **1978**, 17, 2596.

[78.2] Eshtiagh-Hosseini H., Nixon, J.F., *J. Organomet. Chem.*, **1978**, 150, 129.

[78.3] Evans J., Johnson B.F.G., Lewis J., Matheson T.W., Norton J.R., **1978**, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 626.

[78.4] Chini P., Ciani G., Garlaschelli L., Manassero M., Martinengo S., Sironi A., Canziani F., *J. Organomet. Chem.*, **1978**, 152, C35.

[78.5] Ciani G., Manassero M., Albano V.G., Canziani F., Giordano G., Martinengo S., Chini P., *J. Organomet. Chem.*, **1978**, 150, C17.

[78.6] Morris G. A., Freemann R., *J. Magn. Reson.*, **1978**, 29, 433.

[79.1] Shapley J.R., Stuntz G.F., Churchill M.R., Hutchinson J.P., *J. Am. Chem. Soc.*,**1979**, 101, 7425.

[79.2] Shapley J.R., Stuntz G.F., Churchill M.R., Hutchinson J.P., *J. Chem. Soc.,Chem. Comm.*, **1979**, 219.

[79.3] Aime S., Osella D., Hawkes G.E., Randall E.W., *J. Organomet. Chem.*, **1979**, 173, 171.

[79.4] Martinengo S., Ciani G., Sironi A., *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1979**, 1059.

[79.5] Meier B.H., Ernst R. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, 101, 6441.

[79.6] Giordano G., Crabtree R.H., *Inorg. Synthesis*, **1979**, 19, 218.

[79.7] Jongh de W. K., X-Ray Wavelengths and Two-ThetaTables, N.V. Philips, **1979**.

[80.1] Longoni G., Campanella S., Ceriotti A., Chini P., Albano V.G., Braga D., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1980**, 1816.

[80.2] Arduini A.A., Bahsoun A.A., Osbom J.A., Voelker C., *Angew. Chem.*, **1980**, 19, 1024.

[80.3] Labroue D., Queau R., Poilblanc R., *J. Organomet. Chem.*, **1980**, 186, 101.

[80.4] Heaton B.T., Longhetti L., Garlaschelli L., Sartorelli U., *J. Organomet. Chem.*,**1980**, 192, 431.

[80.5] Ciani G., Sironi A., Chini P., Ceriotti A., Martinengo S., *J. Organomet. Chem.*, **1980**, 192, C39.

[80.6] Osbom J. A., Stanley G.G., *Angew. Chem.*, **1980**, 19, 1025.

[80.7] Benfield R.E., Johnson B.F.G., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1980**, 1743.

[81.1] Heaton B.T., Longhetti L., Mingos M.P., Briant C.E., Minshall P.C., Theobald B.R.C., Garlaschelli L., Sartorelli U., *J. Organomet. Chem.*, **1981**, 213, 333.

[81.2] Churchill M.R., Hutchinson J.P., *Inorg. Chem.*, **1981**, 20, 4112.

[81.3] Aime S., Osella D., Milone L., Hawkes G.E., Randall E.W., *J. Am. Chem. Soc.*,**1981**, 103, 5920.

[81.4] Darensbourg D.J., Incorvia M.J., *Inorg. Chem.*, **1981**, 20, 1911.

[81.5] Darensbourg D.J., Baldwin-Zuschke B.J., *Inorg. Chem.*, **1981**, 20, 3846.

[81.6] Briant C.E., Theobald B.R.C., Mingos M.P., *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*,**1981**,

963.

[81.7] Stuntz G.F., Shapley J.R., *J. Organomet. Chem.*, **1981**, 213, 389.

[81.8] Demartin F., Manassero M., Sansoni M., Garlaschelli L., Sartorelli U. *J. Organomet. Chem.*, **1981**, 204, C10.

[81.9] Amman C, Thèse de doctorat N° 394, EPFL, **1981**.

[82.1] Labroue D., Queau R., Poilblanc R., *J. Organomet. Chem.*, **1982**, 233, 359.

[82.2] Churchill M.R., Bueno C., Hutchinson J.P., *Inorg. Chem.*, **1982**, 21, 1359.

[82.3] Garlaschelli L., Chini P., Martinengo S., *Gazz. Chim. Ital.*, **1982**, 112, 285.

[82.4] Foster D.F., Nicholls B.S., Smith A.K., *J. Organomet. Chem.*, **1982**, 236, 395.

[83.1] Heaton B.T., Strona L., Della Pergola R., Garlaschelli,L., Sartorelli U., Sadler I.H., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1983**, 173.

[83.2] Mann B.E., Spencer C.M., Smith A.K., *J. Organomet. Chem.*, **1983**, 244, C17.

[84.1] Darensbourg D.J., Zalewski D.J., Delord T., **1984**, *Organometallics*, 3, 1210.

[84.2] Ros R., Canziani F., Roulet R., *J. Organomet. Chem.*,**1984**, 267, C9.

[84.3] Bau R., Chiang M.Y., Wei C.-Y., Garlaschelli L., Martinengo S., Koetzle T.F., *Inorg. Chem.*, **1984**, 23, 4758.

[84.4] Luh T.-Y, Coord. Chem. Rev., **1984**, 28, 1.

[84.5] Crowte R.J., Evans J., Webster M., *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1984**, 1344.

[84.6] Culclas A.J., Harding M.M., Nicholls B.S., Smith, A.K., *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1984**, 319.

[85.1] Ros R., Braga D., Roulet R., *J .Organomet. Chem.*, **1985**, 286, C8.

[85.2] Fumagalli A., Demartin F., Sironi A., *J. Organomet. Chem.*, **1985**, 279, C33.

[85.3] Braga D., Ros R., Roulet R., *J. Organomet. Chem.*,**1985**, 286, C8.

[85.4] Singh M.M., Angelici, R.J., *Inorg. Chem. Acta*, **1985**, 100, 57.

[85.5] Albano G., Braga D., Ros R., Scrivanti A., *J. Chem. Soc., Chem. Com.*, **1985**, 866.

[86.1] Ros R., Scrivanti A., Roulet R., *J. Organomet. Chem.*, **1986**, 303, 273.

[86.2] Horvàth I.T., Zsolnai L., Huttner G., *Organometallics*, **1986**, 5, 180.

[86.3] Horvàth I.T., *Organometallics*, **1986**, 5, 2333.

[86.4] Allevi C., Heaton B.T., Strona L., Seregni C., Martinengo S., Chini P., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1986**, 1375.

[86.5] Ros R., Scrivanti A., Albano G., Braga D., Garlaschelli L., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1986**, 2411.

[86.6] Abel E.W., Coston T.P.J., Orell K.G., Sick V., Stephenson D., *J. Magn. Reson.*, **1986**, 70, 34.

[87.1] Braga D., Grepioni F., Guadalupi G., Scrivanti A., Ros R., Roulet R, *Organometallics*, **1987**, 6, 56.

[87.2] Giovanetti R., Tesi di Laurea, Università degli studi di Padova, **1987-88**.

[88.1] Bojczuk M., Heaton B.T., Johnson S., Ghilardi C.A., Orlandini A., *J. Organomet. Chem.*, **1988**, 341, 473.

[88.2] Strawczynski A., Thèse de doctorat, Université de Lausanne, **1988**.

[88.3] Strawczynski A., Ros R., Roulet R., *Helv. Chim. Acta*, **1988**, 71, 867.

[88.4] Anson C.E., Benfield R.E., Bott A.W., Johnson B.F.G., Braga D., Marseglia E.A., *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1988**, 889.

[88.5] Wang S., Miller L.L., Jacobson A., Angelici R.J., *Inorg. Chim. Acta* **1988**, 145, 129.

[88.6] Strawczynski A., Ros R., Roulet R., Grepioni F., Braga D., *Helv. Chim. Acta*, **1988**, 71, 1885.

[89.1] Kennedy J.R., Selz P., Rheingold A.L., Trogler,W.C., Basolo F., *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 3615.

[89.2] Perrin C.L., *J. Magn. Res.*, **1989**, 82, 619

[90.1] Pruchnik F.P., Wajda-Hermanowicz K., Koralewicz M., *J. Organomet. Chem.*, **1990**, 84, 81.

[90.2] Della Pergola R., Garlaschelli L., Demartin F., Manassero M., Masciocchi N., Sansoni M., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1990**, 127.

[90.3] Della Pergola R., Garlaschelli L., Martinengo S., Demartin F., Manassero M., Masciocchi N., Bau R., Zhao D., *J. Organomet. Chem.*, **1990**, 396, 385.

[90.4] Strawczynski A., Braga D., Gradella C.D., Grepioni F., Ros R., Roulet R., *Inorg. Chim. Acta*, **1990**, 170, 17.

[90.5] Suardi G., Strawczynski A., Braga D., Grepioni F., Ros R., Roulet R., *Helv. Chim. Acta*, **1990**, 73, 154.

[90.6] Frey U., Thèse de doctorat, Université de Lausanne, **1990**.

[91.1] Ojima I., Donovan R.J., Clos N., *Organometallics*, **1991**, 10, 2606.

[91.2] Lumini T., Thèse de doctorat, Université de Lausanne, **1991**.

[91.3] Moreno C., Macazaga M.J., Delgado S., *J. Organomet. Chem.*, **1991**, 407, 125.

[91.4] Suardi G., Thèse de doctorat, Université de Lausanne, **1991**.

[91.5] Ceriotti A., Della Pergola R., Garlaschelli L., Laschi F., Manassero M., Masciocchi N., Sansoni M., Zanello P., *Inorg. Chem.*, **1991**, 30, 3349.

[91.6] Brown D.T., Eguchi B.T., Heaton B.T., Iggo J.A., Whyman R., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*,**1991**, 677.

[91.7] Orlandi A., Ros R., Roulet R., *Helv. Chim. Acta*, **1991**, 74, 1464.

[91.8] Ragaini F., Porta F., Demartin F., *Organometallics,* **1991**, 10, 185.

[92.1] Braunstein P., Molecular Clusters and Ligands: A Powerful interplay, Williams A.F., Floriani C., Merbach A.E., Perspectives in Coordination Chemistry, *Helv. Chim. Acta*, **1992**, 67.

[92.2] Hoferkamp L., Rheinwald G., Stoeckli-Evans E., Süss-Fink,G., *Helv. Chim. Acta*, **1992**, 75, 2227.

[92.3] Davis M.J., Roulet R., *Inorg. Chim. Acta*, **1992**, 197, 15.

[92.4] Fantucci P., *Comments Inorg. Chem.*, **1992**, 13, 241.

[92.5] Orlandi A., Frey U., Suardi G., Merbach A.E., Roulet R., *Inorg. Chim.*, **1992**, 31, 1304.

[93.1] Céolin R., Les chemins de la science, Suppl. CNRS, *La Recherche*, **1993**, 251, S14.

[93.2] Duncan M., Rouvray D., *Pour la Science*, **1993**, 148, 64.

[93.3] Besançon K., Thèse de doctorat en préparation, Université de Lausanne, **1993**.

[93.4] EXCHANGE, Librairies de Programmes, Centre de calcul, Université de Lausanne

[93.5] ITERAT, Librairies de Programmes, Centre de calcul, Université de Lausanne

[93.6] ANASPEC dérivé de ITERAT, Librairies de Programmes, Centre de calcul, Université de Lausanne

9. RESUME

Le but de notre travail est la synthèse, l'étude de la réactivité et de la dynamique intramoléculaire du cluster mixte $Ir_3Rh(CO)_{12}$.

La synthèse de $Ir_3Rh(CO)_{12}$ et celles de 17 de ses dérivés avec des halogénures, des mono- et dioléfines, des diarsines, des ligands carbéniques, des ligands soufrés et des phosphines ont été réalisées. Nous avons également synthétisé 16 dérivés analogues de $Ir_4(CO)_{12}$ et $Ir_2Rh_2(CO)_{12}$ dans le but de déterminer l'effet de la substitution d'un métal d^9 par un autre sur la nature et l'énergie d'activation des processus dynamiques en solution. Une nouvelle méthode de synthèse de $Ir_2Rh_2(CO)_{12}$ est proposée.

La détermination de la structure d'un dérivé de chaque cluster dodécacarbonyle par diffraction des rayons X a servi de référence structurale pour les géométries des complexes en solution, établies sur la base des paramètres ^{13}C-, ^{13}C-2D-COSY-, ^{31}P-, ^{1}H-RMN et IR.

Des expériences ^{13}C-2D-NOESY, ainsi que la simulation des spectres RMN à température variable ont permis de déterminer dans la plupart des cas la nature des processus fluxionnels, les vitesses d'échange de sites et les paramètres d'activation.

La perspective générale de la dynamique en solution de cette classe de composés clusters est la suivante:

a) Tous les processus d'échange de sites sont intramoléculaires. A basse température (en général au dessous de la température ambiante), leur fluxionnalité est due uniquement à la mobilité des carbonyles qui peuvent passer du mode de coordination μ_1-CO à μ_2-CO et inversement. Trois types de processus peuvent être présents et opérer indépendamment l'un l'autre:
   - La rotation des CO apicaux autour d'un axe local de symétrie C_3 (processus localisé sur un centre métallique). L'énergie d'activation augmente avec l'augmentation de l'encombrement stérique des ligands en position radiale.
   - Le merry-go-round des 6 carbonyles de la base (processus localisé sur 3 centres métalliques). Ce processus passe par un intermédiaire déponté seulement si la symétrie du complexe est C_{3v}.
   - Le changement de face basale (processus faisant intervenir les 4 centres métalliques). Ce processus passe par un intermédiaire déponté seulement si les carbonyles pontant la face basale sont symétriques.

b) La substitution d'un ou plusieurs atomes d'iridium par le rhodium dans le squelette métallique a pour effet d'augmenter l'énergie d'activation des processus dynamiques si le nombre de substitutions diminue la symétrie du cluster.

c) Un nouveau type de processus dynamique a été découvert dans les clusters mixtes. Une étude par ^{31}P-RMN de $Ir_3Rh(CO)_{11}(PPh_3)$ et $Ir_2Rh_2(CO)_{11}(PPh_3)$ a montré que la triphénylphosphine migrait d'un atome de rhodium vers l'iridium. Ce processus prend place au dessus de la température ambiante et des mesures à pression variable ont montré que son mode d'activation est dissociatif. On ne peut dès lors plus assumer qu'un ligand réputé inerte dans un complexe monométallique, tel que PPh_3, l'est également dans un cluster métallique.

9. SUMMARY

The goal of our work was the synthesis and studies on the reactivity and intramolecular dynamics of new classes of mixed clusters of the type $Ir_3Rh(CO)_{12}$.

In total 17 derivatives of this compound have been synthesized, with ligands such as halogenides, mono- and diolefines, diarsines, carbenes, sulphur ligands and phosphines. Consecutively 16 derivatives of $Ir_4(CO)_{12}$ and $Ir_2Rh_2(CO)_{12}$ analogues have been prepared to determine the effect of d^9 metal substitution on the nature and activation energies of the fluxional processes in solution. We have considerably improved the reported synthesis of $Ir_2Rh_2(CO)_{12}$.

The X-ray structure determination of one derivative of each of the above three dodecacarbonyle clusters gave a structural reference for the solution structures, which were determined by ^{13}C-, ^{13}C-2D-COSY-, ^{31}P-, ^{1}H-NMR and IR.

^{13}C-2D-NOESY experiments and variable temperature NMR established the nature of the intramolecular site exchanges of the carbonyl ligands, as well as their rates and activation energies.

A general view of the fluxionality in solution of this class of cluster compounds is the following:

a) All exchange processes are intramolecular. At low temperature (in general below room temperature), the fluxionality is only due to the mobility of CO ligands which can adopt two coordination modes (μ_1-CO and μ_2-CO). Three types of site exchanges may be present and operate independently from each other:
   - The rotation of apical CO's around a local C_3 axis. This process is localised on one metal center. The energy of activation increases with the increase of steric hindrance of ligands in radial position.
   - The merry-go-round of six basal carbonyls. This process is localised on 3 metal centers and goes through an unbridged intermediate if the symmetry of the complex is C_{3v}.
   - The change of basal face which involves all 4 metal centers. This process goes through an unbridged intermediate only if the bridging carbonyls are symmetrical.

b) The substitution of one or several Ir-atoms by rhodium results in an increase of the activation energy of the dynamic processes if the degree of substitution lowers the symmetry of the cluster.

c) A new type of dynamic process has been found in mixed clusters. A ^{31}P-NMR study of $Ir_3Rh(CO)_{11}(PPh_3)$ and $Ir_2Rh_2(CO)_{11}(PPh_3)$ has shown that the PPh_3 ligand migrates from an Rh-atom to iridium. This process is effective above room temperature. Variable pressure measurements have shown that the mode of activation is dissociative. It is now suggested that a ligand reputedly inert in a monometallic complex, such as PPh_3, cannot be assumed to be inert in a polymetallic cluster.

10. ANNEXE

TABLES DES DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES

Tableau 10.1: Paramètres du cristal, conditions de mesure et affinement pour le complexe $Ir_3Rh(CO)_8(COD)_2$ (**17**) et $Ir_2Rh_2(CO)_{10}(NBD)$ (**29**)

	17	**29**
Formula	$C_{24}H_{24}Ir_3O_8Rh_1$	$C_{22}H_{16}Ir_2O_8Rh_2$
M_r	1120.0	998.6
Crystal size (mm)	0.12x0.14x0.10	0.10x0.12x0.15
System	orthorhombic	orthorhombic
Space group	Pnma	$P2_12_12_1$
a (Å)	11.132(7)	11.11(1)
b (Å)	15.042(2)	12.189(3)
c (Å)	15.444(3)	17.196(2)
U ($Å^3$)	2586.1	2328.7
Z	4	4
F(000)	2032	1824
D_{calcd}(g cm^{-3})	2.88	2.85
λ(Mokα) (Å)	0.71069	0.71069
μ(Mokα) (cm^{-1})	176.3	122.9
ϑ range (°)	2.5-25	2.5-25
ω-scan width (°)	0.7	0.9
Requested counting $\sigma(I)/I$	0.01	0.01
Prescan rate (deg min^{-1})	5	5
Prescan acceptance $\sigma(I)/I$	0.5	0.5
Maximum scan time (s)	100	100
Octants explored	+h,+k,+l	+h,+k,+l
Measured reflections	2579	2155
Unique observed reflections used in the refinement $[I_o>2\sigma(I_o)]$	1995	1978
Absorption correction (min. and max. correction)	0.64-1.00	0.68-1.00
R, R_w,[a] S	0.060,0.064,0.80	0.046,0.050,5.20
K, g[a]	1.0, 0.011	3.9, 0.00035

a) $R_w = \Sigma[(F_o-F_c)w^{\frac{1}{2}}]/\Sigma F_o w^{\frac{1}{2}})$, where $w=k/[\sigma(F)+|g|F^2]$.

Tableau 10.2: Coordonnées atomiques de $Ir_3Rh(CO)_8(COD)_2$ (17)

ATOM	X	Y	Z
IR(1)	0.36850(8)	0.21553(8)	0.23934(5)
IR(2)	0.12497(8)	0.22814(8)	0.25430(5)
RH(1)	0.23894(16)	0.34941(14)	0.14510(10)
RH(2)	0.22427(16)	0.12513(14)	0.13069(10)
C(1)	0.3889(33)	0.0754(30)	0.2854(18)
O(1)	0.4043(20)	-0.0125(20)	0.3089(13)
C(2)	0.4056(26)	0.3225(29)	0.3142(19)
O(2)	0.4364(23)	0.3940(23)	0.3552(15)
C(3)	0.5061(23)	0.2239(27)	0.1758(13)
O(3)	0.5920(19)	0.2188(20)	0.1384(12)
C(4)	0.0999(21)	0.2164(23)	0.3618(15)
O(4)	0.0799(18)	0.2123(18)	0.4257(10)
C(5)	-0.0377(28)	0.2427(23)	0.2193(14)
O(5)	-0.1289(23)	0.2411(20)	0.1905(13)
C(6)	0.1454(22)	0.0675(25)	0.2378(13)
O(6)	0.1310(21)	-0.0216(14)	0.2623(11)
C(7)	0.3134(19)	0.2368(19)	0.0654(12)
O(7)	0.3716(16)	0.2426(16)	0.0095(9)
C(8)	0.1650(24)	0.3952(21)	0.2553(14)
O(8)	0.1605(19)	0.4733(16)	0.2930(12)
C(9)	0.3456(25)	0.4681(21)	0.0798(17)
C(10)	0.3008(25)	0.5213(21)	0.1471(17)
C(11)	0.1905(27)	0.5760(24)	0.1170(17)
C(12)	0.1040(23)	0.4730(22)	0.1032(15)
C(13)	0.1539(23)	0.4225(20)	0.0356(14)
C(14)	0.2521(36)	0.4904(23)	0.0122(16)
C(15)	0.2153(29)	0.6084(23)	0.0360(17)
C(16)	0.2613(26)	-0.0536(18)	0.1114(15)
C(17)	0.3119(22)	0.0035(18)	0.0519(14)
C(18)	0.2254(27)	0.0163(18)	-0.0156(15)
C(19)	0.1261(24)	0.0889(21)	0.0219(16)
C(20)	0.0739(24)	0.0361(20)	0.0796(16)
C(21)	0.1392(26)	-0.0812(20)	0.0792(15)
C(22)	0.1605(26)	-0.0966(21)	-0.0058(15)

Tableau 10.3: Coordonnées atomiques de $Ir_2Rh_2(CO)_8(COD)_2$ (29)

ATOM	X	Y	Z
IR(1)	0.39760(6)	0.75	0.95323(4)
IR(2)	0.15580(7)	0.75	0.93797(4)
IRRH	0.26297(7)	0.65619(5)	1.06704(4)
C(1)	0.5410(15)	0.75	1.0212(12)
O(1)	0.6208(20)	0.75	1.0624(12)
C(2)	0.4255(11)	0.8471(8)	0.8743(8)
O(2)	0.4402(11)	0.9024(6)	0.8276(7)
C(3)	0.1482(29)	0.75	0.8145(14)
O(3)	0.1444(25)	0.75	0.7413(12)
C(4)	-0.0112(24)	0.75	0.9688(22)
O(4)	-0.1080(16)	0.75	0.9904(23)
C(5)	0.1866(13)	0.8877(9)	0.9516(7)
O(5)	0.1690(10)	0.9500(7)	0.9158(6)
C(6)	0.3453(16)	0.7500	1.1494(12)
O(6)	0.4105(11)	0.7500	1.2083(8)
C(8)	0.1536(12)	0.6241(8)	1.1854(8)
C(9)	0.2359(12)	0.5933(9)	1.2574(9)
C(10)	0.3492(13)	0.5476(10)	1.2301(9)
C(11)	0.3902(12)	0.5693(8)	1.1393(8)
C(12)	0.3483(13)	0.5252(8)	1.0648(8)
C(13)	0.2581(13)	0.4509(9)	1.0687(11)
C(14)	0.1440(15)	0.4705(8)	1.1124(10)
C(7)	0.1130(12)	0.5724(8)	1.1178(9)

Tableau 10.4: Paramètres du cristal, conditions de mesure et affinement pour le complexe $Ir_4(CO)_{11}(COCH_2CH_2O)$ (**19u**)

Empirical Formula	$C_{14}\ H_4\ Ir_4\ O_{13}$
Color; Habit	yellow,prismatic
Crystal size (mm)	0.9x0.7x0.6
Crystal System, Space Group	Monoclinic, $P2_1/c$
Unit Cell Dimensions	$\underline{a}$ = 9.490(2) Å
	$\underline{b}$ = 9.746(2) Å
	$\underline{c}$ = 23.432(5) Å
	β = 98.90(3)°
Volume	2141.1(8) $Å^3$
Z	4
Formula weight	1149.0
Density(calc.)	3.564 Mg/m^3
Absorption Coefficient	24.845 mm^{-1}
Radiation	MoKα (λ = 0.71073 Å)
2θ Range	2.0 to 55.0°
Scan Type	2θ-θ
Reflections Collected	7565
Independent Reflections	4892 (R_{int} = 6.79%)
Observed Reflections	3350 ($F > 5.0\sigma(F)$)
Weighting Scheme	$w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0010F^2$
Number of Parameters Refined	281
Final R Indices (obs. data)	R = 6.34 %, wR = 7.44 %
R Indices (all data)	R = 9.13 %, wR = 8.24 %

Tableau 10.5: Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) et paramètres isotropiques ($Å^2 \times 10^4$) $Ir_4(CO)_{11}(COCH_2CH_2O)$ (**19u**)

	x	y	z	U(eq)
Ir(1)	3368(1)	4154(1)	1020(1)	26(1)
Ir(2)	3743(1)	1645(1)	586(1)	30(1)
Ir(3)	3220(1)	1920(1)	1671(1)	30(1)
Ir(4)	1148(1)	2426(1)	787(1)	29(1)
C(1)	2261(30)	2644(25)	2281(15)	59(11)
C(2)	1950(47)	4065(36)	3060(15)	89(17)
C(3)	1026(50)	2825(46)	3023(17)	97(20)
O(1)	1289(22)	2099(24)	2536(9)	65(8)
O(2)	2837(27)	3708(22)	2639(9)	72(9)
C(11)	2377(24)	5378(24)	1442(10)	33(7)
O(11)	1702(21)	6043(19)	1686(9)	54(7)
C(12)	5283(27)	4644(26)	1375(13)	43(9)
O(12)	6360(24)	4984(27)	1594(12)	87(11)
C(13)	3164(27)	5101(27)	293(14)	49(10)
O(13)	3126(30)	5669(23)	-127(10)	83(11)
C(21)	3498(28)	2165(27)	-207(12)	43(9)
O(21)	3504(33)	2387(33)	-684(10)	100(13)
C(22)	3302(30)	-252(40)	552(15)	65(13)
O(22)	3003(32)	-1387(23)	491(14)	98(13)
C(23)	5744(29)	1585(27)	767(13)	46(9)
O(23)	6941(21)	1500(29)	897(10)	76(10)
C(31)	2735(47)	167(29)	1817(16)	78(15)
O(31)	2416(48)	-1022(23)	1862(14)	145(20)
C(32)	5135(30)	1989(33)	2041(14)	56(11)
O(32)	6278(28)	1961(29)	2259(12)	93(11)
C(41)	-78(28)	3286(35)	1234(13)	54(11)
O(41)	-781(28)	3951(33)	1470(13)	113(14)
C(42)	235(27)	723(33)	786(11)	48(10)
O(42)	-299(23)	-359(21)	785(10)	66(8)
C(43)	537(28)	3118(30)	28(12)	46(9)
O(43)	147(28)	3518(25)	-425(10)	84(10)

Tableau 10.6: Coordonnées atomiques des hydrogènes ($\times 10^4$) et paramètres isotropiques ($Å^2 \times 10^4$) $Ir_4(CO)_{11}(COCH_2CH_2O)$ (**19u**)

	x	y	z	U
H(2A)	2489	4195	3438	110
H(2B)	1400	4874	2947	110
H(3A)	36	3072	2985	110
H(3B)	1269	2281	3365	110

Tableau 10.7: Paramètres thermiques anisotropiques ($Å^2 \times 10^3$) de $Ir_4(CO)_{11}(COCH_2CH_2O)$ (**19u**)

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ir(1)	32(1)	18(1)	29(1)	0(1)	9(1)	0(1)
Ir(2)	36(1)	26(1)	32(1)	6(1)	15(1)	-6(1)
Ir(3)	46(1)	21(1)	24(1)	-1(1)	7(1)	1(1)
Ir(4)	28(1)	26(1)	33(1)	0(1)	8(1)	-8(1)
C(1)	55(16)	23(12)	105(23)	-24(12)	30(16)	13(13)
C(2)	162(39)	68(23)	55(21)	-13(25)	79(24)	-28(18)
C(3)	125(36)	118(37)	63(25)	30(30)	58(25)	11(25)
O(1)	61(13)	77(16)	61(14)	6(12)	22(11)	-24(12)
O(2)	128(20)	57(13)	41(12)	-42(14)	44(12)	-29(10)
C(11)	32(12)	35(12)	28(12)	-1(10)	-8(9)	1(10)
O(11)	70(13)	39(10)	56(12)	10(10)	18(10)	-33(10)
C(12)	39(14)	27(12)	69(20)	0(11)	24(13)	-14(13)
O(12)	47(13)	87(19)	119(23)	-11(13)	-12(13)	-27(17)
C(13)	33(13)	29(13)	79(22)	-4(10)	-9(13)	-10(14)
O(13)	143(24)	55(14)	57(15)	6(14)	39(15)	38(12)
C(21)	42(14)	39(14)	45(16)	4(12)	1(12)	-1(12)
O(21)	131(24)	129(26)	48(15)	33(20)	41(15)	20(16)
C(22)	35(14)	89(26)	78(24)	-10(16)	26(15)	-30(21)
O(22)	128(24)	31(12)	142(27)	-16(14)	43(20)	-28(15)
C(23)	44(15)	35(14)	61(18)	-7(12)	15(13)	-25(13)
O(23)	36(11)	119(22)	75(17)	2(13)	14(11)	13(16)
C(31)	144(36)	27(15)	63(22)	1(19)	12(23)	8(15)
O(31)	310(51)	30(13)	107(24)	-50(22)	73(28)	4(15)
C(32)	39(15)	61(19)	67(20)	13(14)	4(14)	-10(17)
O(32)	74(17)	95(20)	93(20)	27(15)	-38(15)	-8(17)
C(41)	34(13)	85(23)	41(16)	10(15)	3(11)	-2(16)
O(41)	89(18)	144(27)	123(25)	-36(19)	68(18)	-101(23)
C(42)	32(13)	79(22)	32(14)	3(14)	4(10)	-21(14)
O(42)	77(15)	43(11)	78(16)	-42(11)	12(12)	-6(11)
C(43)	41(14)	51(16)	48(16)	-18(13)	16(12)	-12(14)
O(43)	105(20)	66(16)	67(16)	13(15)	-35(14)	15(13)

The anisotropic displacement exponent takes the form:

$-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + \ldots + 2hka^*b^*U_{12})$

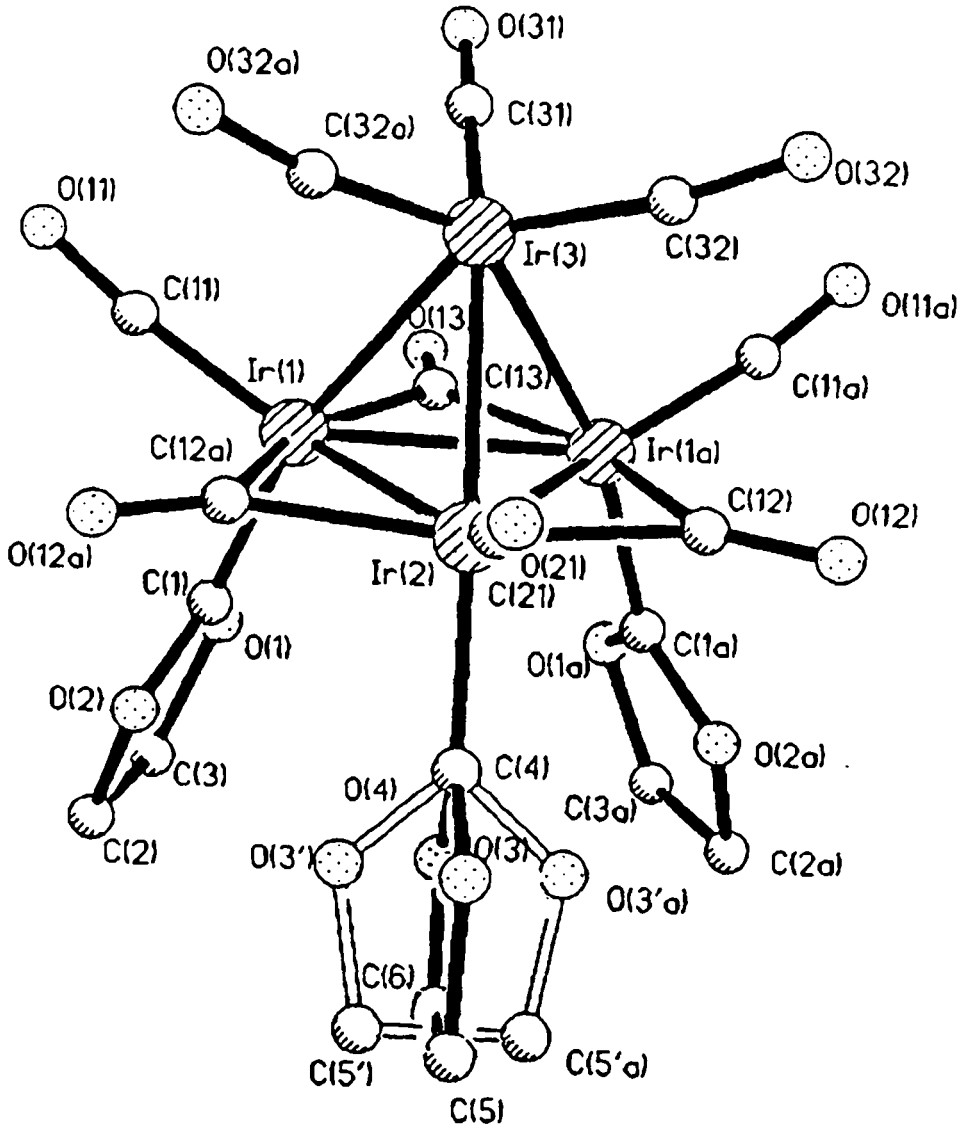


Fig. 10.1: Structure cristalline de **20** (Vue en perspective)

CURRICULUM VITAE

Nom:	Bondietti
Prénom:	Giacomo Luca Mario
Date de naissance:	11 février 1960
Nationalité:	Suisse
Lieu de naissance:	Avegno (Tessin)
Lieu d'origine:	Avegno (Tessin)
Etat civil:	Célibataire
Religion:	Catholique
Situation militaire:	Soldat (cp. Im. pes.30)
Adresse privée:	Chemin du Risoux 9 1004 Lausanne (Tél: 021/24.24.58)
Adresse prof.:	Institut de Chimie Minérale et Analytique place du Château 3 1005 Lausanne (Tél: 021/316.37.63)
Langues:	Italien (langue maternelle), usage courant du français et connaissance approfondie de l'anglais. Bonnes connaissances de l'allemand.
Ecoles suivies:	Ecole primaire Avegno (Tessin),1966 - 1971 Collège privé Papio Ascona (TI), 1971 - 1977 Gymnase cantonal scientifique C Locarno (TI), 1977 - 1980
Etudes supérieures:	Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 1980 - 1987
Titres obtenus:	Maturité Fédérale Scientifique (type C), 1980. Diplôme d'Ingénieur Chimiste Diplomé, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 1987. Docteur ès sciences, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, avril 1993.

Titre de la thèse:	Synthèse et dynamique intramoleculaire du cluster dodécacarbonyle triiridiumrhodium et de ses dérivés
Travail actuel:	Assistant de cours de Chimie Générale du Prof. R. Roulet. Travail en tant que collaborateur scientifique à l'institut de chimie minérale et analytique sous la direction du professeur R. Roulet.
Sports et Loisirs:	Membre du Ski-Club-Avegno, V.T.T, cinéma, théâtre, musique .
Informatiques:	Connaissances systèmes UNIX-SUN, VMS-VAX, PC-DOS. Connaissances approfondies des traitements de texte WORD5 et WINWORD. Connaissances de traitement de données EXCEL anisi que MDRAW et SHAKAL pour les applications chimiques.
Stages :	Génie chimique III (EPFL), stage de trois mois, 1985 Prof.A.Renken. Chimie Organique (UNIL), stage de deux mois, 1985 Prof.M.Schlosser.
Assistanat:	Assistant pour les étudiants en Chimie-UNI et Chimie-EPFL de première année (travaux pratiques de chimie générale et analytique), de 1987 à 1992. Assistant de cours de Chimie Générale du Prof. R. Roulet 1992-1993. De 1989 à 1991, responsable de la formation pratique d'une apprentie laborantine.
Références:	Professeur R. Roulet Institut de Chimie Minérale et Analytique Place du Château 3 CH-1005 Lausanne Tél: 021/316.37.81 Dr. G. Laurenczy Institut de Chimie Minérale et Analytique Place du Château 3 CH-1005 Lausanne Tél: 021/316.37.68

Publications:

Articles:

Preliminary Studies of:
1-(triphenylmethyl)allyl potassium: *conformational preference and* [1,2]-Rearrangement
E.Moret, J.Fürrer and M. Schlosser
Tetrahedron Vol. 44, No 12 , 1988, 3539-3550

G. Bondietti, G. Suardi, D. Braga, R. Ros, R. Roulet
Synthesis and Dynamic Behaviour of the Mixed Metal $Ir_2Rh_2(CO)_{12}$.
Helv.Chem. Acta, *in press.*

G. Bondietti, D. Braga, R. Ros, R. Roulet
Synthesis and Dynamic Behaviour of the Mixed Metal $Ir_3Rh(CO)_{12}$.
J. Organomet. Chem., Comm. in press.

G. Laurenczy, G. Bondietti, R. Roulet
Intramolecular PPh_3 site exchange in Ir_2Rh_2 et Ir_3Rh carbonyl clusters
Helv.Chem. Acta, in press.

G. Bondietti, R.Ros, G. Gervasio, R. Roulet
Carbene derivatives of $[Ir_4(CO)_{12}]$. Crystal structure of $[Ir_4(CO)_{11}(COCH_2CH_2O)]$
Helv.Chem. Acta, in press.

Résumés de communications sous forme de posters:

G. Bondietti, R. Ros, R. Roulet
Nouvelle synthèses de $Ir_2Rh_2(CO)_{12}$ et $Ir_3Rh(CO)_{12}$
F.Grepioni, D. Braga
40126 Bologna (Italia)
Assemblée d'Automne de la Société Suisse de Chimie, octobre 1990

G. Bondietti, A. Orlandi, R. Ros, R. Roulet
Intramolecular dynamics of Ir_4 and mixed Ir-Rh carbonyl cluster compounds in solution.
29th International Conference on Coordination Chemistry
Lausanne july 19-24, 1992; Abstract no. 415, page 120

G. Laurenczy, G. Bondietti, R. Roulet
Intramolecular PPh_3 site exchange in Ir_2Rh_2 carbonyl clusters
Assemblée d'Automne de la Société Suisse de Chimie, octobre 1992