



UNIVERSITÉ DE STRASBOURG



ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Institut de Chimie – UMR 7177

THÈSE

présentée par

Gilles SCHNEE

soutenue le : **15 novembre 2012**

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Strasbourg

Discipline / Spécialité : CHIMIE

**Synthèse et réactivité de nouveaux complexes
des métaux du groupe 13 portés par des
ligands Carbènes *N*-Hétérocycliques.**

THÈSE dirigée par :

M. DAGORNE Samuel

Dr., Université de Strasbourg

RAPPORTEURS :

M. CESAR Vincent

Dr., Université Paul Sabatier (Toulouse)

M. DARCEL Christophe

Prof., Université de Rennes I

MEMBRES DU JURY :

M. PFEFFER Michel

Dr., Université de Strasbourg

M. CESAR Vincent

Dr., Université Paul Sabatier (Toulouse)

M. DARCEL Christophe

Prof., Université de Rennes I

M. DAGORNE Samuel

Dr., Université de Strasbourg

Remerciements

Un grand à merci Samuel Dagorne pour sa disponibilité, ses conseils avisés, ainsi que son enthousiasme indispensable à la réalisation de ce projet.

Je tiens aussi à remercier les membres du jury, Dr. Vincent Cesar, Prof. Christophe Darcel et Dr. Michel Pfeffer pour avoir pris la peine de juger ce travail.

Je remercie également Richard Welter, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et surtout pour ces compétences en cristallographie, ainsi que Mohamedally Kurmoo pour ses conseils scientifiques, sa gentillesse et pour l'instauration des « Whiskey Fridays ». Un grand merci à Stéphane Bellemin-Laponnaz pour les échanges scientifiques et autres (ski, montagne...) que nous avons pu avoir ensemble, mais également pour m'avoir donné la possibilité de faire des GC-MS à l'IPCMS.

J'aimerais remercier également toutes les personnes des services communs, Lydia et Corinne des « RX » et surtout Jean-Daniel, Bruno, Maurice et Lionel de la RMN, femmes et hommes « de l'ombre » de cette thèse.

En tant que moniteur pendant cette thèse, je tiens à remercier toutes les personnes avec lesquelles j'ai eu l'occasion de travailler, en particulier Aline Maise-François et Christophe Jeandon pour leurs précieux conseils et leurs expériences partagées. J'espère que les étudiants qui sont passés entre mes mains en garderont un bon souvenir.

Un grand merci à tous les membres de l'équipe, dans le désordre Laurine, Khaled, David (pour les écouteurs), Guylène, Nirvana, Georges, Stéphanie, Tim, Oli, Antoine, Morgane, Yannick, P'tit Fred, Alexis, Vitor, Florian et Jean-Thomas, qui ont su créer une ambiance chaleureuse au laboratoire. Je tiens à remercier plus particulièrement Charles et Édith, qui étaient toujours disponibles et également à Johnny avec qui j'ai pris un plaisir énorme à travailler durant ces 3 années.

J'aimerais remercier tous « les chimistes » que j'ai côtoyés durant toutes ces années, Sophie, Mélanie, Paco, l'autre Johnny, Laure, Amandine, Pauline, Christophe (P6), Anna, Nico K., Nico C., Roberto, la Meuf, Florian, les B6 en générale, Juju, PDF, Mathieu, les membres d'Alcanes et surtout le meilleur boys band de tous les temps, les Rotavaps (Greg, Faboutch, Fabele et une nouvelle fois Paco). Un grand merci à Christophe (le Chef) pour m'avoir formé « à la paillasse » pendant le Master et avec qui j'ai eu la chance de travailler. Merci également au « Colmariens », qui m'ont permis de penser à autre chose que la chimie.

Je finirais par remercier ceux sans qui je n'aurai jamais pu en arriver là, ma famille, en particulier mes parents pour leur confiance et leur soutien inconditionnel (moral et financier) et mes frangins (merci Sylvain pour la relecture). Enfin, Nanou, merci de m'avoir soutenu et supporté pendant tous ces moments, j'ai passé trois belles années grâce à toi.

Encore merci à vous tous et bonne lecture !

Abréviations et représentations

%V _{occ}	% du volume occupé par le ligand NHC
aNHCs	abnormal <i>N</i> -Heterocyclic Carbenes
Ar	Aryl
CAAC	Cyclic Alkyl Amino Carbène
DEL	Diodes ElectroLuminescentes
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
DFT	Density Functional Theory
Dipp	2,6-diisopropylphényl
équiv.	Équivalent
Et	Éthyl
FLPs	Frustrated Lewis Pairs
GCMS	Gaz Chromatography-Mass Spectrometry
GPC	Gel Permeation Chromatography
h	Heures
HMPA	Hexamethylphosphoramide
ⁱ Bu	<i>iso</i> -Butyl
IDipp	1,3-bis(2,6-diisopropylphényl)imidazol-2-ylidene
IMes	1,3-bis(2,4,6-triméthylphényl)imidazol-2-ylidene
I ^t Bu	1,3-bis(<i>tert</i> butyl)imidazol-2-ylidene
ITO	Indium Tin Oxyde
KHMDS	Potassium hexaméthylidisilazane
M	Molaire
Me	Méthyl
Mes	Mésityl = 2,4,6-triméthylphényl
M _n	Moyenne numérique de la masse molaire du polymère
MPa	MégaPascal
ⁿ BuLi	<i>n</i> Butyllithium
NHCs	<i>N</i> -Heterocyclic Carbenes
NHDCs	<i>N</i> -Heterocyclic Di-Carbenes
OTf	Triflate
P(Cy) ₃	Tricyclohexylphosphine

PCL	Polycaprolactone
PDI	Polydispersité
PLA	Poly lactide
ppb	Partie par billion
PPG	Polypropylène glycol
rac-LA	rac-Lactide = (D,L)-Lactide = 3,6-Diméthyl-1,4-dioxanne-2,5-dione
Rdt	Rendement
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
Salen	N,N'-bis(salicylaldehydo)ethylenediamine
SI ^t Bu	1,3-bis(<i>tert</i> butyl)imidazol-2-ynylidene
t.a.	Température ambiante
^t Bu	<i>tert</i> -Butyl
Temp	Température
THF	Tétrahydrofurane
Tibal	triisobutylaluminium
vDW	van Der Waals

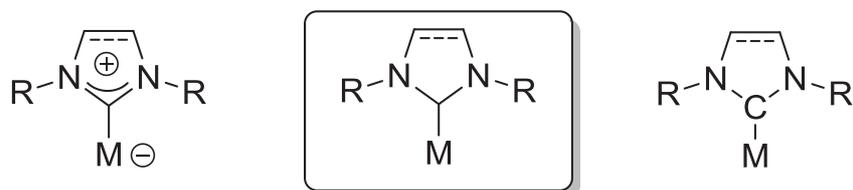


Figure I : Représentations formelles de la liaison métal-carbène (la représentation choisie pour cette thèse est entourée)

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre 1 Synthèse et structure de complexes « normaux » et « anormaux » du groupe 13 : influence cruciale de l'encombrement stérique.	35
Chapitre 2 Réactivités de complexes NHC/Métaux du groupe 13 : nouveaux motifs structuraux.	82
Chapitre 3 Nouveaux complexes polynucléaires anioniques d'aluminium : des analogues au réactif de Tebbe.	114
Conclusion	141
Experimental section	147

Introduction générale

I.	Propriétés et applications des métaux du groupe 13 et des dérivés organométalliques simples associés	3
1.	Introduction	3
a.	<u>Historique</u>	3
b.	<u>Production</u>	3
2.	Propriétés générales des métaux du groupe 13	4
3.	Synthèse des précurseurs des métaux du groupe 13	5
4.	Applications générales	6
5.	Applications des métaux du groupe 13 en médiation de réactions organiques	7
a.	<u>Aluminium</u>	7
b.	<u>Gallium</u>	9
c.	<u>Indium</u>	10
6.	Applications des métaux du groupe 13 en polymérisation	12
7.	Les complexes cationiques des métaux du groupe 13	13
II.	Les ligands carbènes <i>N</i> -Hétérocycliques (NHCs)	15
1.	Caractéristiques générales	16
2.	Caractéristiques électroniques	17
3.	Propriétés stériques	18
4.	Synthèse des complexes métalliques supportés par des ligands NHCs	19
III.	Les carbènes <i>N</i> -hétérocycliques et les métaux du groupe 13	20
1.	Composés hydrures et halogénures	21
2.	Composés organométalliques	25
IV.	Objectif de la thèse	27

I. Propriétés et applications des métaux du groupe 13 et des dérivés organométalliques simples associés

1. Introduction

Ces vingt dernières années, la chimie des métaux du groupe 13 a connu un fort développement en raison de leurs applications possibles pour la formation de matériaux semi-conducteurs¹ ou encore dans le domaine médical (chimio-thérapie).² L'utilité des dérivés du groupe 13 est également importante en catalyse homogène et en polymérisation (catalyseur du type Ziegler-Natta).³ Cinq éléments font partie de la colonne du groupe 13 : le bore (B), l'aluminium (Al), le gallium (Ga), l'indium (In) et enfin le thallium (Tl). Le bore, ne possédant pas les propriétés caractéristiques d'un métal, ne sera pas traité lors de cette introduction. En raison de sa forte toxicité, le thallium n'a pas été étudié lors de ces travaux de thèse et la présente introduction n'inclut pas ces dérivés.

a. Historique

En 1807, Humphry Davy, un physicien et chimiste anglais, découvre la présence d'un métal inconnu jusqu'ici dans la composition de l'alun ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), qu'il baptisera aluminium. Il faudra attendre 20 ans pour que Friedrich Wöhler isole l'aluminium sous forme pure et qu'il mette en évidence les propriétés chimiques et physiques de l'aluminium.

Le gallium a été découvert un demi-siècle plus tard par le chimiste français Paul-Émile Lecoq de Boisbaudran qui donne ce nom à l'élément « en l'honneur de la France ».

En 1863, Ferdinand Reich et Hieronimus Theodor Richter, en cherchant du thallium dans des minerais de zinc, découvrent l'indium, nom donné pour la ligne indigo de son spectre atomique. Quatre ans plus tard, Richter réussit à isoler ce métal.

b. Production

Les métaux du groupe 13 sont des métaux relativement abondants, en particulier l'aluminium, qui est le troisième élément le plus abondant après l'oxygène et le silicium dans la composition de l'écorce terrestre.⁴ Effectivement, il représente en moyenne 8 % de la masse des matériaux de la surface solide de notre planète. C'est pourquoi, l'aluminium est un métal peu coûteux (**Tableau 1**). Son principal minerai est la bauxite, dans lequel l'aluminium se présente sous forme d'oxyde hydraté. Le procédé Bayer a rendu possible la transformation de ces

oxydes en alumine (Al_2O_3). L'électrolyse de cette alumine, selon le procédé Hall-Héroult, permet ensuite de fabriquer de l'aluminium sous sa forme métallique.

	Aluminium	Gallium	Indium
Abondance (ppb)	10.2×10^7	1.8×10^4	2.5×10^2
Minéraux ou sources	Bauxite (Al_2O_3), 269 autres minéraux	Sous-produit lors du raffinement du Zinc et de l'Aluminium	Sous-produit lors du raffinement du Zinc et du Plomb
Production mondiale (Tonnes/an)	4×10^7	100	450
Prix⁵	140€/kg (99.9%)	700€/50g (99.99%)	230\$/50g (99.9%)

Tableau 1 : Ressources naturelles des métaux du groupe 13.⁴

Le gallium et l'indium sont largement moins abondants sur terre (**Tableau 1**), raison pour laquelle leur prix est nettement plus élevé. Lors du procédé Bayer permettant la production d'alumine, le gallium est respectivement extrait à partir d'une solution d'hydroxyde d'aluminium par électrolyse dans des cellules de mercure. Une hydrolyse suivie d'une seconde électrolyse permettra d'obtenir du gallium métallique pur.

L'indium, sous forme métallique, est obtenu par un procédé beaucoup plus compliqué (opérations combinées de lixiviation, cémentation et électro-raffinage).

2. Propriétés générales des métaux du groupe 13

Les métaux du groupe 13 ont une configuration électronique de type $ns^2 np^1$. Ces éléments sont généralement plus stables lorsque leurs degrés d'oxydation est de +III, même si des composés ont été isolés avec des degrés d'oxydation plus bas (+I, +II).⁴ Dans leur degré d'oxydation usuel (+III), ce sont des métaux électropositifs, oxophiles et très acides de Lewis. Le tableau suivant (**Tableau 2**) résume les propriétés générales de chaque métal. Certaines discontinuités présentes dans ce tableau (électronégativité) soulignent le fait que, malgré des caractéristiques générales assez proches, chaque élément possède des propriétés qui lui sont propres.

	Aluminium	Gallium	Indium
Nombre atomique	13	31	49
Masse atomique (g.mol ⁻¹)	26.98	69.72	114.82
Configuration électronique	[He]3s ² 3p ¹	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ¹	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ¹
Electronégativité (échelle de Pauling)	1.61	1.81	1.78
Rayon ionique M ³⁺ (Å)	0.535	0.620	0.800

Tableau 2 : Propriétés générales des métaux du groupe 13.

3. Synthèse des précurseurs des métaux du groupe 13

À ce stade, les différents procédés pour obtenir les éléments du groupe 13 sous leur forme métallique pure sont connus. Toutefois, il serait intéressant de comprendre comment sont synthétisés les différents précurseurs organométalliques utilisés pendant ces travaux de thèse.

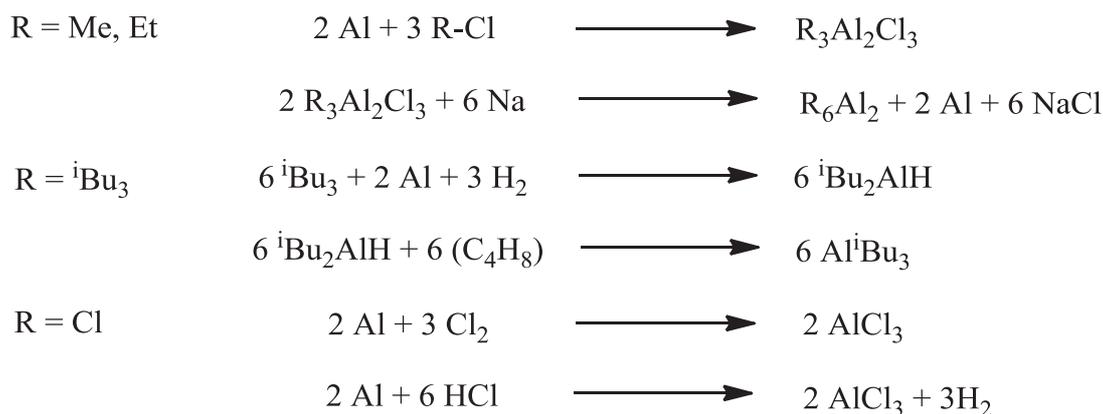
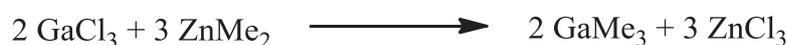
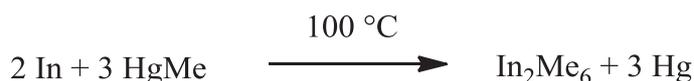
Les organoaluminiques AlMe₃ et AlEt₃ sont synthétisés en deux étapes, en commençant par l'alkylation oxydante de l'aluminium, suivie de la réduction à l'aide de sodium métallique (**Schéma 1**).⁶ Ces composés sont tous deux des dimères.

Le Triisobutylaluminium ou Tibal (AlⁱBu₃) est synthétisé différemment de ces analogues éthyl et méthyl (**Schéma 1**). La première étape fait réagir de l'isobutane et de l'aluminium métallique en présence de dihydrogène pour former de l'hydrure de diisobutylaluminium. Le Tibal est formé par réaction de HAlⁱBu₂ avec de l'isobutène (insertion dans la liaison Al-H).

Le trichlorure d'aluminium peut être préparé de deux manières différentes : en faisant réagir de l'aluminium métallique avec du chlore ou de l'acide chlorhydrique. La première approche est privilégiée car moins exothermique.

Le triméthylgallium (GaMe₃) peut être obtenu par réaction de diméthylzinc (ZnMe₂) avec du GaCl₃ (**Schéma 1**).⁷ Une autre voie de synthèse consiste en la préparation de l'adduit GaMe₃-OEt₂ par réaction de GaCl₃ avec 3 équivalents de MeMgCl dans une solution d'éther.⁷

L'action de l'indium sur du méthylmercure (MeHg) à 100 °C permet l'obtention de triméthylindium (InMe₃), également sous la forme d'un dimère (**Schéma 1**).

Précurseurs d'aluminium:**Triméthylgallium:****Triméthylindium:****Schéma 1** : Synthèse des précurseurs d'Aluminium, Gallium et Indium.

À noter que les précurseurs organo-métalliques d'Al(III), Ga(III) et In(III) sont fortement pyrophoriques et doivent donc être manipulés sous atmosphère inerte.

4. Applications générales

Grâce à son prix, sa résistance à la corrosion (fine couche protectrice d'alumine) et sa remarquable légèreté, l'aluminium est un produit industriel important, sous forme pure ou alliée, notamment utilisé dans le domaine de l'aéronautique, des transports et de la construction. L'aluminium très pur (> 99,98%) peut être utilisé dans les technologies de pointe (électronique, astronomie).

Le gallium est surtout employé comme alliage avec l'arsenic. L'arséniure de gallium (GaAs) peut convertir de l'électricité en énergie lumineuse (diodes électroluminescentes, DEL) et, inversement, pour le photovoltaïsme (panneaux solaires). Un autre alliage, le nitrure de gallium (GaN) sert à fabriquer des DEL et des diodes à laser (également utilisé dans les circuits intégrés). Les dérivés du gallium(III) peuvent également être utilisés en imagerie médicale.

L'indium est surtout employé dans l'industrie électronique (écrans LCD, LED, *etc.*). En effet, l'oxyde d'indium-étain (ITO), utilisé sous forme de dépôts en couches minces, représente le matériau idéal pour réaliser les fines électrodes recouvrant un écran LCD. C'est pourquoi son prix a fortement augmenté ces dernières années. L'indium est également incorporé dans les batteries alcalines pour éviter la production d'hydrogène à l'intérieur de l'enveloppe fermée des batteries et ainsi que dans des applications telles que les semi-conducteurs (fibres optiques).

En outre, de par leur nature très réactive, les complexes des métaux du type MX_3 sont également utilisés dans l'industrie chimique et interviennent dans de nombreuses réactions en chimie organique et en catalyse homogène.

5. Applications des métaux du groupe 13 en médiation de réactions organiques

L'utilité des métaux du groupe 13 est en grande partie due à leur caractère acide de Lewis, permettant la coordination et l'activation des substrats organiques insaturés ou inorganiques. Leurs précurseurs métalliques présentent l'avantage d'être des composés bi-fonctionnels : ils peuvent être à la fois acides de Lewis de par la nature du métal, mais aussi nucléophiles par leurs substituants (hydrures, carbanions), car les liaisons Al-H et Al-C sont très polarisées. Par exemple, AlH_3 et AlMe_3 sont communément utilisés comme source d'hydrures et de méthylures respectivement. La réactivité de ces composés peut être modulée en faisant varier la nature du métal, car la nucléophilie des substituants dépendra du caractère acide de Lewis du métal. Ainsi, les dérivés aluminiques sont en général plus réactifs que leurs analogues de gallium et d'indium, car ce métal est plus électro-négatif que ces voisins et les liaisons sont donc plus polarisées.

a. Aluminium

Les transformations organiques catalysées par les composés aluminiques sont nombreuses et font l'objet de plusieurs revues et chapitres de livres.^{8,9,10} Par exemple, les réactions de type Diels-Alder,¹¹ réarrangements de Claisen,¹² réactions de Michael,¹³ réductions de Meerwein-Ponndorf-Verley¹⁴ sont catalysés par les dérivés de l'aluminium(III). L'objectif ici n'est pas de recenser toutes les réactions catalysées par de l'aluminium, ce qui serait trop imposant, mais de citer quelques réactions importantes et représentatives.

La réaction « historique » catalysée par des dérivés aluminiques (halogénure d'aluminium) est la réaction de Friedel-Crafts. Cette réaction permet de fonctionnaliser un cycle aromatique en présence d'halogénure d'alkyle (alkylation de Friedel-Crafts) ou d'halogénure d'acyle (acylation de Friedel-Crafts), selon un mécanisme de substitution électrophile aromatique. L'alkylation présente l'inconvénient de former un produit plus nucléophile que le réactif, il est donc difficile de limiter le nombre d'alkylation, sauf en utilisant des groupements stériquement encombrés (**Schéma 2**).¹⁵

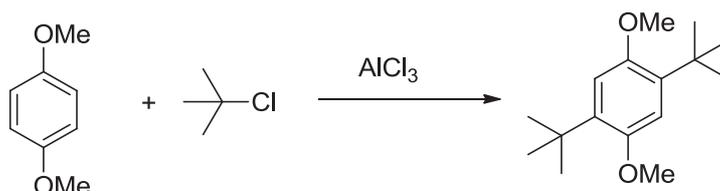


Schéma 2 : Alkylation contrôlée de Friedel-Crafts.

L'acylation de Friedel-Crafts ne présente pas ce désavantage, le produit étant plus électrophile dû à l'effet électroattracteur de la cétone. Ainsi, l'acylation peut se produire de façon régiosélective (**Schéma 3**).¹⁶

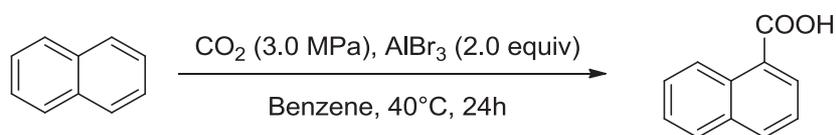


Schéma 3 : Carboxylation régiosélective.

Du fait de sa grande affinité avec le fluor (liaison Al-F = 675 kJ.mol⁻¹), l'aluminium est capable d'activer des liaisons C-F et de catalyser par la suite la formation de liaison C-C.¹⁷ Par exemple, en présence d'une quantité catalytique d'AlMe₃, les dérivés de type fluoroalcanes peuvent réagir avec un hémiaacétalsilylé pour former l'ester correspondant avec un bon rendement (**Schéma 4**). À noter, que cette réaction ne fonctionne pas avec les dérivés chlorés, mais peut être étendue aux alcynures d'aluminium (**Schéma 4**).

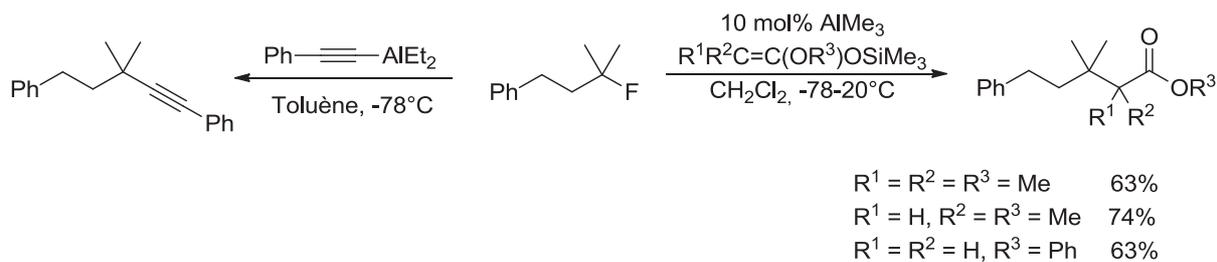


Schéma 4 : Activation C-F et Couplage C-C catalysés par des organoaluminiques.

Des réactions d'aldolisation peuvent être réalisées par l'activation du carbonyle avec le complexe binucléaire **1** (Schéma 5).¹⁸ Il est intéressant de noter que cette réaction ne fonctionne pas en utilisant le complexe mononucléaire **2**. En fait, une double activation du carbonyle est indispensable pour réaliser la réaction d'aldolisation. Une réactivité similaire de réduction de dérivés carbonyles est observée pour les complexes **1** et **2**.¹⁸

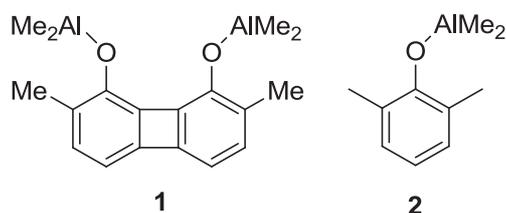
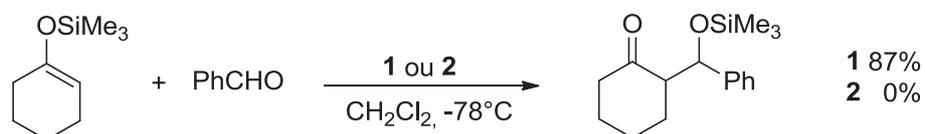


Schéma 5 : Réaction d'aldolisation catalysée par un complexe binucléaire d'aluminium.

b. Gallium

Comparés à leurs analogues aluminiques, les réactions catalysées par les dérivés du gallium ont moins été étudiées, principalement en raison de leur coût, mais aussi du fait de la moindre réactivité supposée (acidité de Lewis, nucléophilie des substituants).

Cependant, de récentes études ont mis en évidence que certains dérivés de gallium catalysent des réactions lorsque les autres métaux du groupe 13 sont inefficaces.¹⁹ Contrairement à l'aluminium, les dérivés du gallium sont connus pour activer des alcynes et des substrats aromatiques (via la formation de complexe π). Par exemple, de récents travaux au laboratoire ont mis en évidence que le complexe **3** catalyse l'hydroamination d'alcynes terminaux et non son analogue d'aluminium (Schéma 6).²⁰

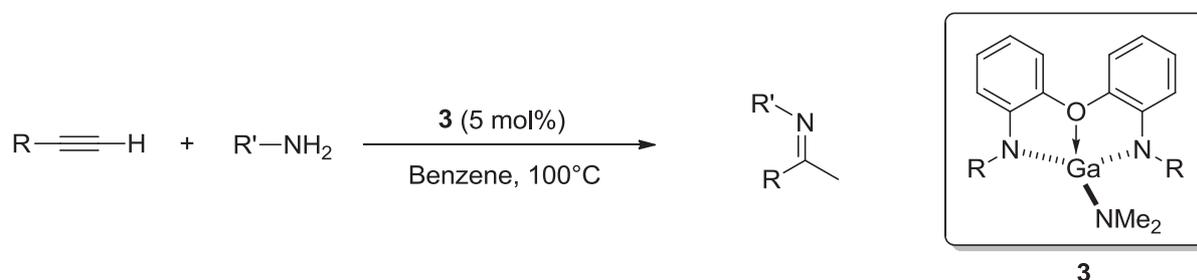


Schéma 6 : Hydroamination d'alcynes terminaux catalysée par un complexe de gallium.

Les halogénures de gallium sont également de puissants acides de Lewis, permettant l'activation de substrats insaturés.²¹ Par exemple, l'utilisation de GaCl₃ permet une réaction tandem impliquant une activation d'alcyne (cycloisomérisation) et une activation d'alcène (Friedel-Crafts) (**Schéma 7**).²²

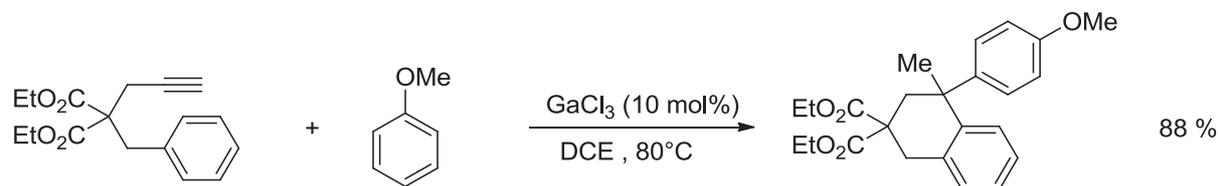


Schéma 7 : Réaction tandem catalysée par GaCl₃.

Les dérivés d'organogallium sont des agents alkylants doux qui constituent une alternative possible aux réactifs classiques (organolithiens, réactifs de Grignard), dans certains cas trop réactifs. Cependant, l'utilisation de composés de type trialkylgallium reste limitée à cause de leurs coûts ; c'est pourquoi différents composés « hybrides » du type GaX₂R (X = halogènes, R = alkyls) ont été récemment synthétisés à partir de trihalogénure de gallium. Par exemple, la réaction de GaCl₃ avec un équivalent d'allylmagnésien pour former le réactif (allyl)GaCl₂ permet une réaction d'allylation en présence de para-cyanobenzaldéhyde (**Schéma 8**).²³

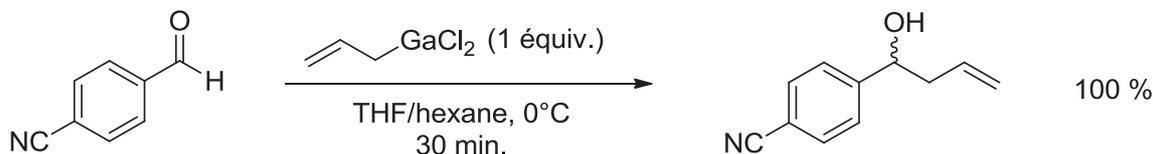


Schéma 8 : Réaction d'allylation.

c. Indium

Depuis 1988, date à laquelle l'équipe d'Araki a démontré que l'indium catalyse la réaction de Barbier,²⁴ ce métal connaît un intérêt grandissant pour la médiation de réactions organiques. Il y a deux raisons principales à cet engouement : tout d'abord, l'indium est très peu sensible à l'eau et à l'air, ce qui le rend bien plus facile à manipuler que les dérivés de l'aluminium ou même du gallium. Ensuite, il possède une réactivité originale de par sa plus faible affinité avec les hétéroatomes (oxygène, azote). Ainsi, l'indium a depuis lors démontré de bonnes dispositions en catalyse d'un bon nombre de réactions chimiques.^{8,9,10} Quelques exemples marquants sont résumés ci-dessous.

La réaction de Barbier est une réaction d'allylation d'un dérivé carbonyle, effectuée par un intermédiaire d'In(I) généré *in situ*. Cette réaction peut être conduite dans l'eau de manière chémosélective et stéréosélective (**Schéma 9**).²⁵

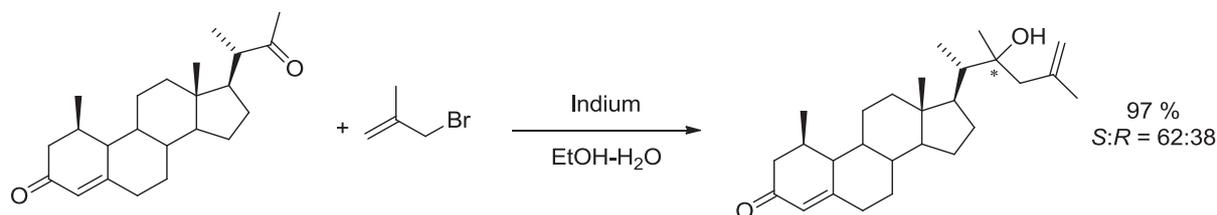


Schéma 9 : Réaction de Barbier chémo- et stéréo-sélective catalysée par de l'indium.

L'indium peut également catalyser la réaction de Reformatsky, méthode de choix pour synthétiser des composés hydroxyesters. Cette réaction met en jeu le traitement d'un α -halogénoester (bromo ou iodo) par un précurseur d'indium en présence d'un dérivé carbonyle (aldéhyde ou cétone). Différentes études ont montré que cette réaction était diastéréosélective et conduisait majoritairement à la formation du produit anti (**Schéma 10**).²⁶

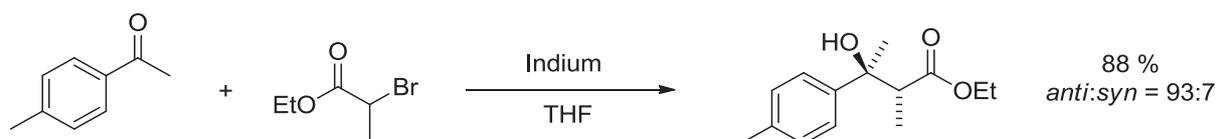


Schéma 10 : Réaction de Reformatsky diastéréosélective catalysée par de l'indium.

Les composés InR_3 (R = alkyles), facilement préparés à partir de InCl_3 et du réactif de Grignard approprié, peuvent également être utilisés lors de couplages croisés catalysés au palladium. Cette nouvelle méthode est très intéressante, car les dérivés de l'In(III) transfèrent efficacement tous leurs groupements organiques et cette réactivité fonctionne pour plusieurs couplages (**Schéma 11**).²⁷

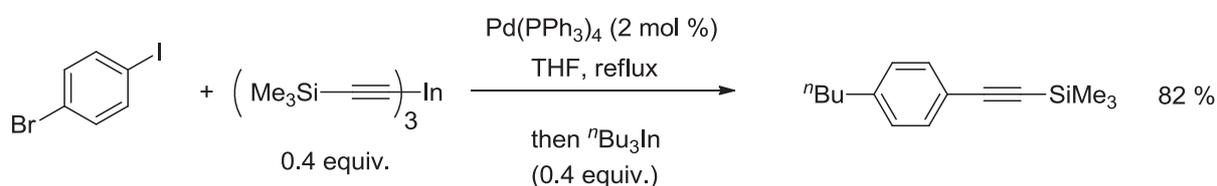


Schéma 11 : Couplages croisés avec des organoindiums.

6. Applications des métaux du groupe 13 en polymérisation

Jusqu'ici, nous avons vu que les dérivés du groupe 13 pouvaient activer un site électrophile d'une molécule organique, mais ces composés peuvent également activer des molécules organométalliques. L'exemple le plus marquant étant l'utilisation d'organoaluminique comme co-catalyseur pour la polymérisation de type Ziegler-Natta.³ En effet, sur les 75 millions de tonnes de polyoléfines produites annuellement, 60% sont issues de la polymérisation d'oléfines en utilisant ce système catalytique. Les catalyseurs Ziegler-Natta permettent de polymériser deux grandes familles de monomères: les α -oléfines et les 1,3-diènes (diènes conjugués). Même si le mécanisme fait encore débat, l'alkylation d'une espèce Ti(III) par traitement avec des alkylaluminiums est nécessaire pour initier la polymérisation (**Schéma 12**).²⁸ Il a également été établi que l'Al(III) joue le rôle d'acide de Lewis dans la polymérisation.

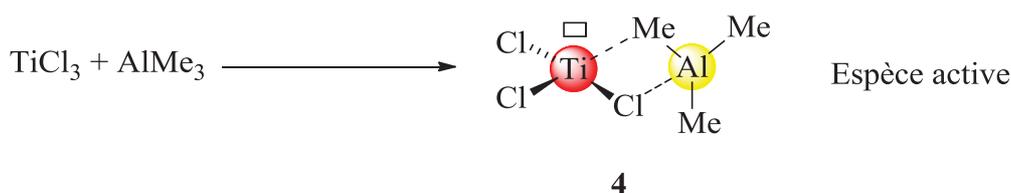


Schéma 12 : Formation de l'espèce active en polymérisation de type Ziegler-Natta.

Ainsi, les dérivés d'aluminium sont considérablement utilisés industriellement, comme co-catalyseur (Ziegler-Natta), mais également en tant qu'initiateurs de polymérisation de divers monomères. Par exemple, des polymères largement commercialisés comme le polyisobutylène (PIB) sont catalysés à l'échelle industrielle par un initiateur simple du type $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{O}$. (**Schéma 13**).²⁹ L'utilisation d'autres initiateurs simples, comme $\text{Me}_2\text{AlCl}/\text{R-Cl}$ ($\text{R} = \text{alkyls}$)³⁰ ou encore $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3/\text{H}_2\text{O}$ ³¹ permet la polymérisation contrôlée et vivante de l'isobutylène.

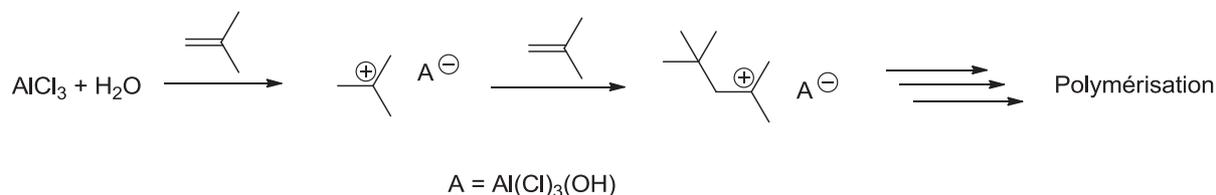


Schéma 13 : Polymérisation cationique initiée par AlCl_3 et H_2O .

Les dérivés du groupe 13 peuvent également catalyser la polymérisation d'époxydes³² et d'esters cycliques (lactide, ϵ -caprolactone).³³ Dans le cas des polyesters, l'intérêt des polymères obtenus réside dans leur biodégradabilité et/ou biocompatibilité.

7. Les complexes cationiques des métaux du groupe 13

Connue depuis les années 1930, la chimie des complexes cationiques du groupe 13 n'a pris son essor qu'avec la découverte de certains ligands chélatants, tel que les ligands Salen, permettant la stabilisation d'une grande variété de complexes cationiques d'aluminium.³⁴

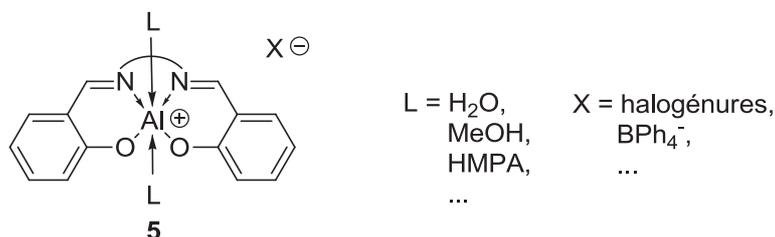


Schéma 14 : Structure générale des complexes cationiques Salen-AlL₂.

Le **Schéma 14** représente la structure générale des complexes cationiques d'aluminium supportés par des ligands tétradentates de type Salen, où l'on peut faire varier les ligands L (H₂O,³⁴ MeOH,^{35,36} HMPA)³⁷ et les contre-anions (halogénures, BPh₄⁻, *etc.*).

L'intérêt de synthétiser de telles molécules est d'augmenter l'acidité de Lewis du métal, par rapport à leurs analogues neutres et par conséquent d'améliorer les performances catalytiques via une plus forte activation de molécules organiques, notamment en polymérisation de monomères polaires.

En effet, l'augmentation de l'acidité du métal peut donner lieu à des réactivités originales. Par exemple, la réaction de l'acétone avec le complexe cationique d'aluminium **5** (stabilisé par un ligand aminotroponimate), permet la formation du complexe **6** selon un mécanisme de transfert β -H (**Schéma 15**).³⁸

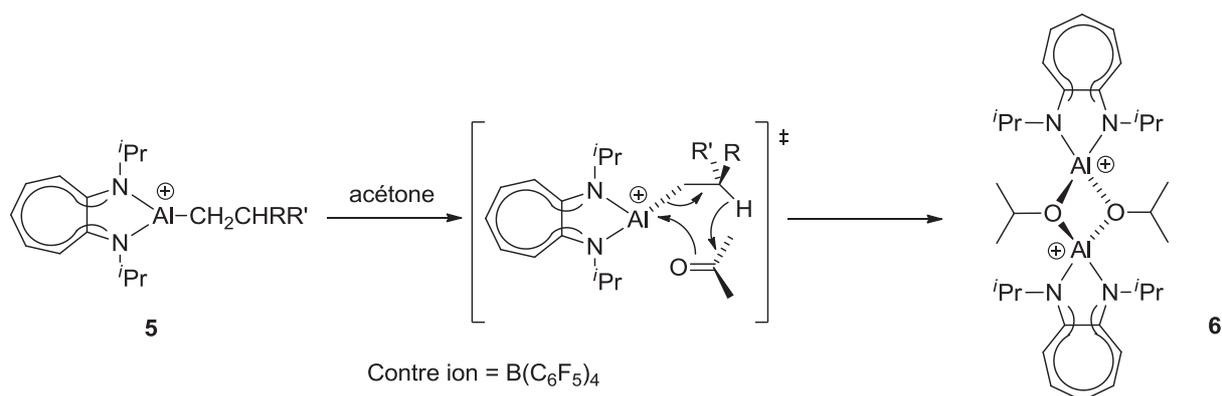


Schéma 15 : Réactivité d'une cétone avec un complexe cationique d'aluminium.

Un complexe analogue à **5** catalyse la dimérisation d'alcynes terminaux avec une sélectivité supérieure à 90% (**Schéma 16**). Tout d'abord, deux équivalents d'alcyne sont nécessaires à l'obtention du complexe alkynyl **8**. Par la suite, l'insertion du premier équivalent d'alcyne dans la liaison aluminium-carbone et la métathèse de la liaison- σ du deuxième équivalent permet la formation du dimère.^{38,39}

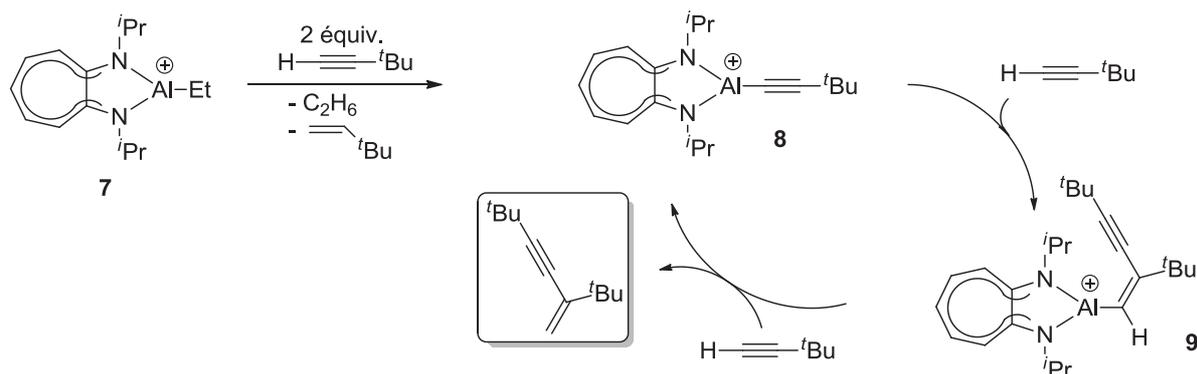


Schéma 16 : Réactivité d'alcynes avec un complexe cationique d'aluminium.

Au-delà de leurs réactivités originales avec des molécules organiques simples, la forte acidité de Lewis des complexes cationiques permet également de catalyser la polymérisation d'oxyde de propylène avec d'excellentes activités.³⁹ Récemment, au laboratoire, des complexes cationiques d'aluminium supportés par des ligands aminophénolates se sont révélés être très actifs en polymérisation d'esters cycliques comme la ϵ -caprolactone (**Schéma 17**).⁴⁰

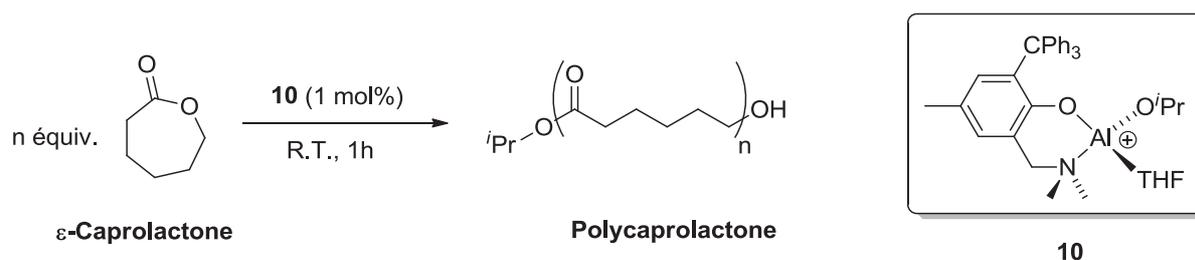


Schéma 17 : Polymérisation d'ε-caprolactone catalysée par un complexe cationique d'aluminium.

En résumé, les dérivés du groupe 13 (Al, Ga et In) catalysent un bon nombre de réactions organiques, grâce à la bifonctionnalité de leurs précurseurs (acidité de Lewis du métal et nucléophilie des substituants). Cependant, il existe une limite importante à cette chimie : les précurseurs métalliques utilisés sont pour la plupart instables à l'air et très sensibles à l'hydrolyse : en conséquence une utilisation de 10 à 20 % de catalyseur est souvent nécessaire.

Pour pallier à cet inconvénient, il est envisageable de stabiliser de tels précurseurs métalliques à l'aide de ligands appropriés. La présence de ligands particulièrement encombrants est indispensable en chimie du groupe 13, étant donné leur forte tendance à la formation d'agrégats. De nombreuses études ont montré que les métaux M(III) du groupe 13 pouvaient être stabilisés par des ligands σ -donneurs (amines ou phosphines) sans pour autant inhiber la réactivité des complexes formés.⁷ Récemment, une nouvelle catégorie de ligand fortement σ -donneurs, les carbènes *N*-Hétérocycliques (NHCs), a émergé dont les complexes organométalliques (M-NHC) peuvent être d'une stabilité exceptionnelle.

II. Les ligands carbènes *N*-Hétérocycliques (NHCs)

Historiquement, Öfele et Wanzlick ont été les premiers à synthétiser des complexes carbènes *N*-hétérocycliques en 1968,^{41,42} mais ce n'est que depuis l'isolement du premier NHC libre par Arduengo⁴³ en 1991 que l'étude de cette nouvelle classe de ligands a pris son essor. Cet engouement s'explique par la capacité de ces ligands à former des liaisons fortes avec la plupart des métaux de transition, que ce soit à bas ou à haut degré d'oxydation, ce qui rend les complexes formés généralement moins sensibles à la décomposition et accroît leurs performances catalytiques.

Ces différentes propriétés, en particulier leur fort caractère σ -donneur, expliquent pourquoi ces ligands sont considérés comme une alternative intéressante aux phosphines. Par exemple, entre la première (**11**) et la deuxième génération (**12**) de catalyseur de Grubbs,⁴⁴ l'échange d'une phosphine (PCy₃) par une carbène *N*-hétérocycliques (SIMes) permet d'améliorer le système catalytique (**Schéma 18**). De plus, les sels d'imidazolium, précurseurs des ligands carbènes, présentent l'avantage d'être stables à l'air contrairement aux phosphines, facilement oxydables.

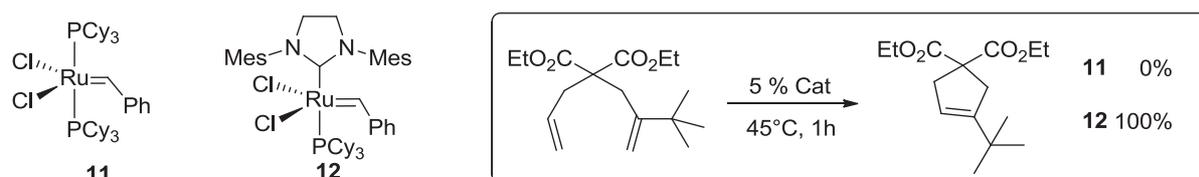


Schéma 18 : Catalyseur de Grubbs de première et de deuxième génération **11** et **12** et leur activité en métathèse d'oléfines par fermeture de cycle.

Depuis l'isolement du premier NHC, le nombre de réactions catalysées par des complexes organométalliques coordonnés par une entité carbène *N*-hétérocyclique a considérablement augmenté : leurs synthèse et leurs applications en catalyse homogène ont fait l'objet d'un grand nombre de revues.⁴⁵ Cependant, il serait réducteur de limiter l'utilisation de cette nouvelle classe de ligands à la catalyse. En effet, les complexes M-NHC formés présentent non seulement, des propriétés luminescentes intéressantes, mais également des applications médicales. Ils peuvent aussi entrer dans la composition de matériaux conducteurs.⁴⁶

1. Caractéristiques générales

Les carbènes *N*-hétérocycliques ou NHCs sont des composés neutres cycliques comportant un atome de carbone divalent à 6 électrons de valence et au moins d'un atome d'azote. Il existe plusieurs familles de ligands NHCs dont la plus courante est celle dérivée de l'imidazolium où le carbène (ou diaminocarbène) est entouré de deux atomes d'azote (**Schéma 19**).

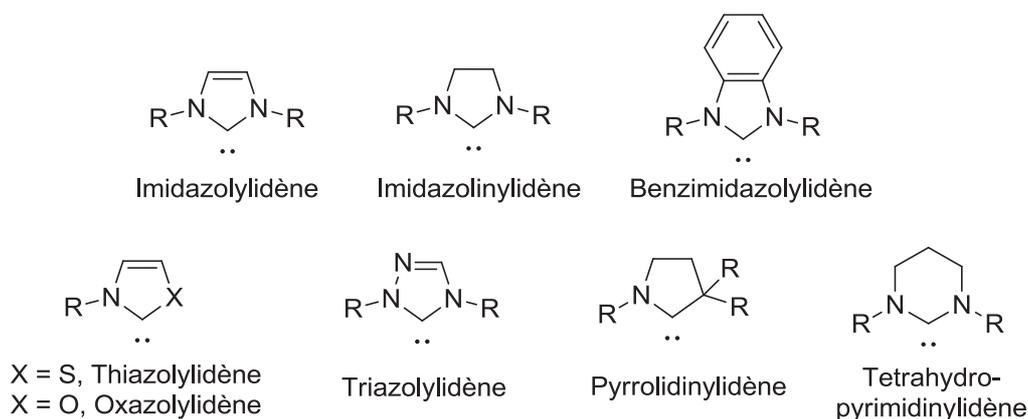


Schéma 19 : Les principales familles de carbènes *N*-hétérocycliques.

Afin de moduler les propriétés électroniques et stériques de ces ligands, des variations sont possibles au niveau des groupements R portés par les atomes d'azote. D'autre part, le remplacement de l'un des atomes d'azote par un atome de soufre⁴⁷ ou d'oxygène⁴⁸ au niveau de l'hétérocycle permet également de moduler les propriétés électroniques des NHCs. Enfin, on dénombre également quelques exemples récents de carbènes cycliques à quatre,⁴⁹ six,⁵⁰ ou sept chaînons,⁵¹ ainsi que des diaminocarbènes acycliques.⁵²

2. Caractéristiques électroniques

Les carbènes *N*-hétérocycliques sont des ligands neutres, riches en électrons et ont un très fort caractère σ -donneur. Ces différentes propriétés s'expliquent par la présence des deux azotes adjacents aux carbènes. En effet, les azotes apportent une contribution de type π -donneur et σ -accepteur permettant de stabiliser le carbène et de conserver son électroneutralité (**Schéma 20**). C'est pourquoi, selon le modèle covalent ou formalisme de Green, les NHCs sont considérés comme des ligands de type L.

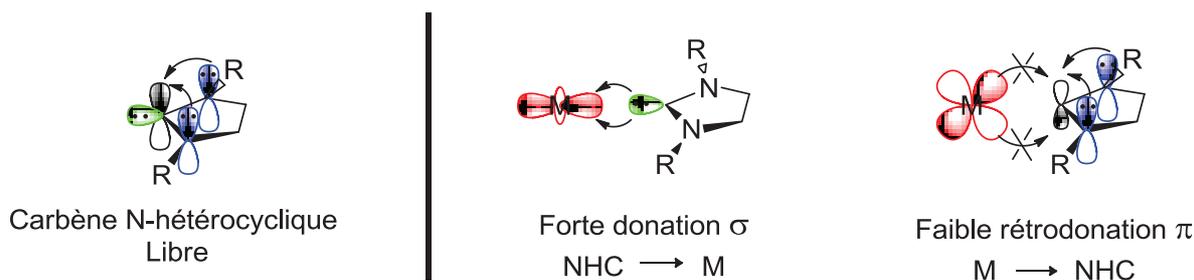


Schéma 20 : Représentation des interactions orbitales dans un NHC « nu » et leur mode de coordination.

Cette famille de ligands a donc un caractère fortement σ -donneur, la classant ainsi dans la famille des ligands ancillaires. Le pouvoir σ -donneur des NHCs peut être quantifié par comparaison des fréquences de vibration des carbonyles dans les complexes $\text{RhCl}(\text{CO})_2(\text{NHC})$, $\text{IrCl}(\text{CO})_2(\text{NHC})$ et $\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{NHC})$ (**Schéma 21**).^{45c} Il a été mis en évidence que les NHCs étaient de meilleurs σ -donneurs par rapport aux phosphines.^{45c}

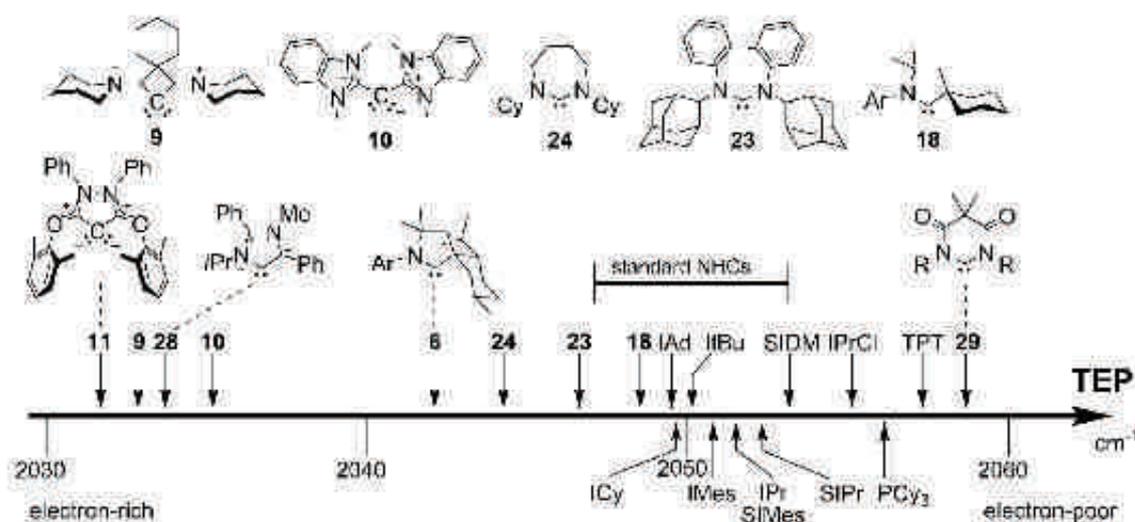


Schéma 21 : Echelle de valeurs de la donation σ des principaux NHCs.^{45f}

Du fait de la donation π des azotes dans l'orbitale vide du carbène, ces ligands sont faiblement π -accepteurs (**Schéma 20**). Néanmoins, de récentes études avec des complexes de nickel riches en électrons ont mis en évidence que l'interaction π peut atteindre 43% de l'énergie totale d'interaction des orbitales.^{45a} Ces propriétés électroniques uniques^{45a} peuvent être modulées par la nature des substituants portés par les atomes d'azote, de même que les propriétés stériques de ces ligands.

3. Propriétés stériques

D'un point de vue géométrique, l'encombrement stérique autour du métal est déterminé essentiellement par la nature des substituants des deux atomes d'azote. En effet, le plan de l'hétérocycle contenant le carbène est très peu encombré et les éventuels substituants en positions C_4 ou C_5 sont éloignés de la sphère de coordination du métal. Les substituants portés par les azotes sont donc les plus encombrants, puisqu'ils pointent vers le métal et forment une

sorte de « poche » autour de celui-ci. Les ligands carbène *N*-hétérocycliques sont donc considérés comme famille de ligands « enveloppants », c'est-à-dire que l'encombrement stérique induit par le NHC autour du métal est tellement important que d'autres ligands plus labiles pourront être éjectés de la sphère de coordination. L'utilisation du NHC nommé CAAC (Cyclic Alkyl Amino Carbene), développé par Bertrand,⁵³ permet l'isolement des complexes de Rhodium (**13**) et de Palladium (**14**) faiblement coordonné (**Schéma 22**).

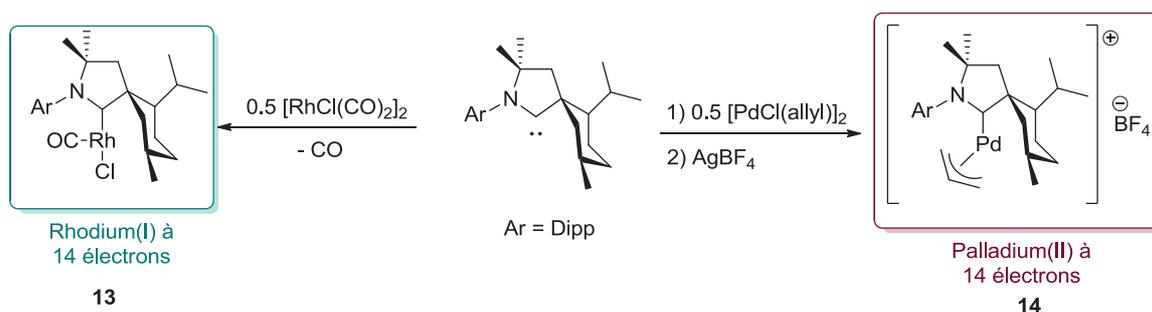


Schéma 22. Synthèse des complexes de Rhodium et de Palladium de basse coordination avec le ligand CAAC.

Un modèle permettant de quantifier l'encombrement stérique des ligands NHCs a été développé par l'équipe de Nolan.^{45c} Il est basé sur le pourcentage du volume occupé par les atomes du ligand dans une sphère centrée sur le métal, % $V_{\text{occupé}}$ (**Schéma 23**). Ce modèle permet de comparer les ligands carbéniques avec d'autres ligands, particulièrement les phosphines tertiaires, dont ils ont longtemps été considérés comme les analogues carbonés. Les calculs de % $V_{\text{occupé}}$ des systèmes PR_3 ont permis des comparaisons directes, où les substituants R portés par le phosphore étaient identiques à ceux portés par les azotes du NHC. Ainsi, dans le cas du groupement *tert*-butyl (*t*-Bu), le ligand I^tBu est stériquement plus encombrant que son analogue phosphine. De manière générale, les carbènes *N*-hétérocycliques exercent une contrainte stérique plus importante que les phosphines, car, dans les complexes phosphinés, les substituants R portés par le phosphore ne sont pas dirigés vers le métal contrairement aux substituants R portés par les NHC. Ainsi, la nature des substituants a un fort impact sur la contrainte stérique induite autour du métal.

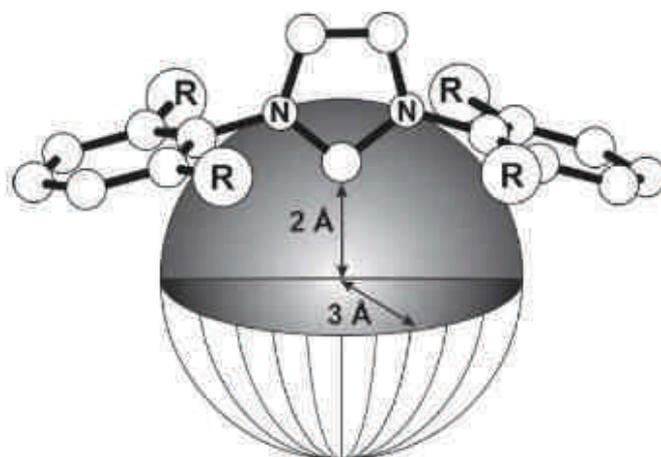


Schéma 23 : Représentation des dimensions de la sphère pour la détermination des paramètres stériques ($\% V_{\text{occupé}}$) des ligands NHCs

4. Synthèse des complexes métalliques supportés par des ligands NHCs

Il existe plusieurs méthodes permettant la synthèse de complexes métalliques (**Schéma 24**)⁵⁴ :

- I. Parmi les plus couramment utilisées, on retrouve, la coordination à partir d'un carbène libre isolé, mais cela nécessite que le carbène en question soit stable et puisse être conservé. C'est une méthode de choix pour synthétiser des complexes avec des métaux oxophiles (par exemple les métaux du groupe 13).
- II. Le carbène peut être engendré *in situ* en présence d'un métal possédant une base interne, avec lequel il réagira.
- III. En présence d'une base faible externe, le carbène peut être engendré *in situ* puis réagir avec le précurseur métallique désiré.
- IV. Une autre méthode très employée est la réaction de transmétallation à partir des complexes d'argent [AgX(NHC)], qui, le plus souvent, sont formés *in situ*, puis mis directement à réagir avec le précurseur métallique désiré.⁵⁵

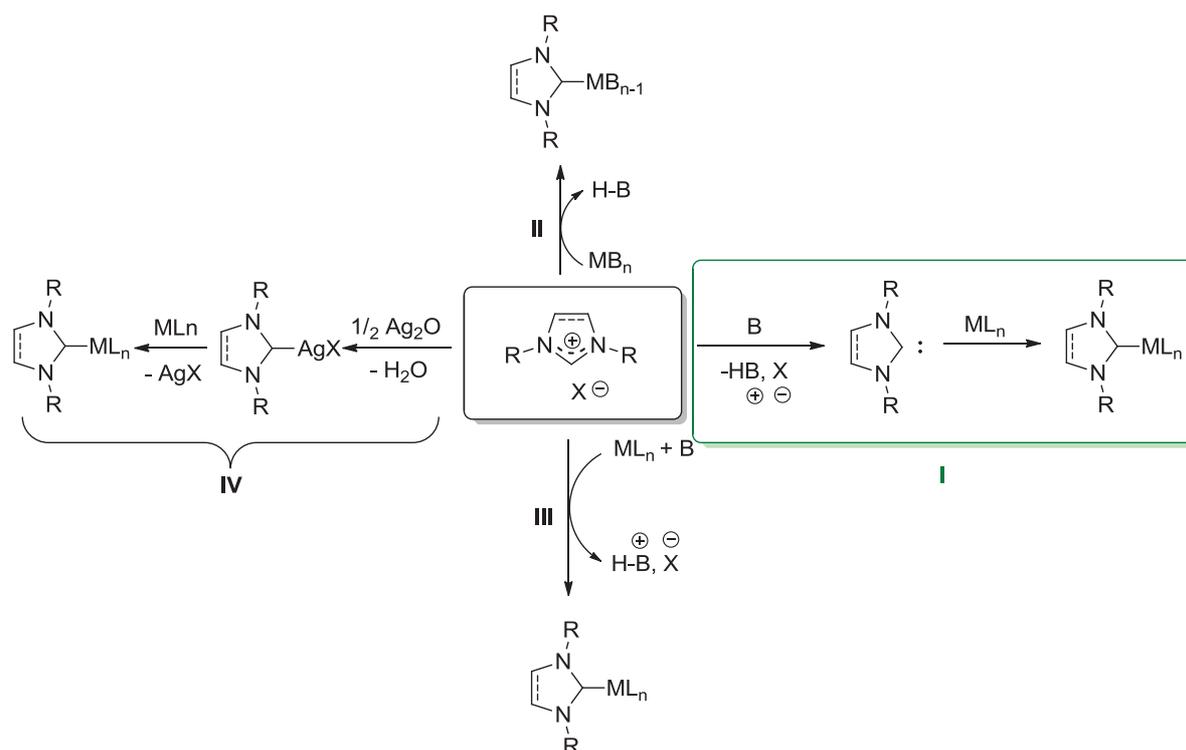


Schéma 24 : Les différentes voies de synthèse des complexes carbéniques.

Cette classe de ligands fortement σ -donneurs, possède *à priori* les caractéristiques électroniques idéales pour stabiliser des précurseurs métalliques sensibles à la décomposition comme les dérivés d'aluminium, gallium et indium. De plus, le caractère « enveloppant » de ces ligands peut permettre une protection stérique de ces centres métalliques.

III. Les carbènes *N*-hétérocycliques et les métaux du groupe 13

À ce jour, les complexes carbènes *N*-hétérocycliques, avec des métaux oxophiles, électropositifs et à hauts degrés d'oxydation (tel que les métaux du groupe 13) ont été beaucoup moins étudiés que les complexes des métaux de transition situés à la droite du tableau périodique. Cela s'explique par le fait que les liaisons entre les carbènes NHC et les métaux électropositifs ne sont pas réputées aussi fortes que celles entre les carbènes NHC et les métaux riches en électrons (Ni, Pd, Au, *etc.*), et ne permettraient donc pas, *à priori*, la formation de complexes suffisamment stables. La **Figure 1** représente un tableau périodique où les principaux éléments ont été attribués d'une couleur selon le nombre de publications présentes dans la littérature avec le concept NHC (source SciFinder, janvier 2012).

1 H 1.0079																	2 He 4.0026
3 Li 6.941	4 Be 9.0122											5 B 10.811	6 C 12.011	7 N 14.007	8 O 15.999	9 F 18.998	10 Ne 20.180
11 Na 22.990	12 Mg 24.305	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.982	14 Si 28.086	15 P 30.974	16 S 32.065	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948
19 K 39.098	20 Ca 40.078	21 Sc 44.956	22 Ti 47.867	23 V 50.942	24 Cr 51.996	25 Mn 54.938	26 Fe 55.845	27 Co 58.933	28 Ni 58.693	29 Cu 63.546	30 Zn 65.38	31 Ga 69.723	32 Ge 72.64	33 As 74.922	34 Se 78.96	35 Br 79.904	36 Kr 83.798
37 Rb 85.468	38 Sr 87.62	39 Y 88.906	40 Zr 91.224	41 Nb 92.906	42 Mo 95.96	43 Tc (98)	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57-71 * Lanthanide series	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)
87 Fr (223)	88 Ra (226)	89-103 # Actinide series	104 Rf (261)	105 Db (262)	106 Sg (266)	107 Bh (264)	108 Hs (270)	109 Mt (268)	110 Ds (281)	111 Rg (272)	112 Uub (285)	113 Uut (284)	114 Uuq (289)	115 Uup (288)	116 Uuh (291)		118 Uuo (294)
		57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm (145)	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.05	71 Lu 174.97	
		89 Ac (227)	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np (237)	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (252)	100 Fm (257)	101 Md (258)	102 No (259)	103 Lr (262)	

Figure 1 : Tableau périodique classant une sélection des éléments selon leur nombre de publications avec les carbènes *N*-hétérocycliques (**en vert** : moins de 20 publications, **en orange** : entre 20 et 100 publications, **en rouge** : plus de 100 publications).

Pour les éléments du groupe 13, seuls les complexes avec du bore font l'objet de nombreuses recherches⁵⁶ (catalyse,⁵⁷ polymérisation radicalaire,⁵⁸ paires de Lewis frustrés⁵⁹). Pour l'aluminium, le gallium et l'indium, seuls quelques exemples ont été rapportés dans la littérature, principalement, avec des hydrures et halogénures comme précurseurs métalliques (**Schéma 26**).^{60,61}

1. Composés hydrures et halogénures

Le premier exemple de complexe NHC (complexe **15**) avec un métal du groupe 13 fut décrit par Arduengo en faisant réagir le carbène libre avec $\text{Me}_3\text{N-AlH}_3$ comme illustré ci-dessous (**Schéma 25**).^{60a}

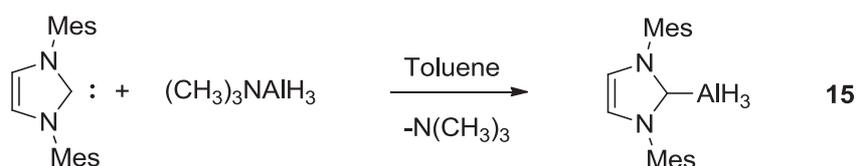


Schéma 25 : Synthèse du premier complexe NHC avec un métal du groupe 13

Selon leur ordre chronologique de découverte, les principaux complexes *N*-hétérocycliques avec des précurseurs hydrures et halogénures du groupe 13 sont représentés par le **Schéma 26**.^{60,61}

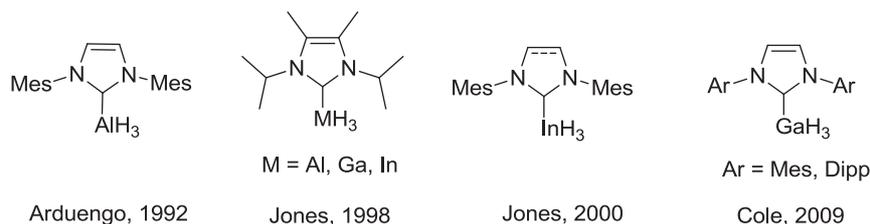
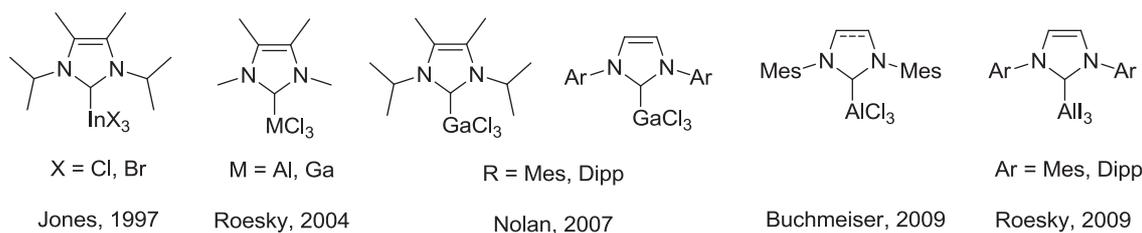
Hydrures :**Halogénures :**

Schéma 26 : Principaux complexes NHCs avec des précurseurs hydrures et halogénures.

Ces différents complexes montrent une meilleure stabilité à l'air que leurs analogues de type L-AlH₃ (L = phosphine ou amine). La présence de ligand NHCs sur ces différents précurseurs métalliques permet d'augmenter leur stabilité thermique. Toutefois cela dépend de la nature du carbène utilisé (**Tableau 3**).^{60,61} Pour chaque famille de complexes, les composés aryls (IMes, IDipp) sont plus stables que leurs analogues alkyls (IPr).

Métal	Substituants	Ligand	Température de décomposition (°C)	Distances Métal-Carbène (Å)	Références
Al	H	IPr	160	2.046	59b
Al	H	IMes	246-247	2.034	58a
Al	H	IDipp	229-234	-	58i
Ga	H	IPr	180	2.071	59b
Ga	H	IMes	214	2.071	59f
In	H	IPr	-5	-	59b
In	H	IMes	115	2.253	59c
In	H	PPh ₃	0	-	60

Tableau 3 : Complexes hydrures du groupe 13 et quelques propriétés sélectionnées.

A titre de comparaison, pour InH₃, la température de décomposition du complexe coordonné par la triphénylphosphine est beaucoup plus basse (0°C) que son analogue avec le carbène IMes (115°C). Cela démontre une nouvelle fois que les carbènes *N*-hétérocycliques sont également des ligands de choix pour stabiliser des métaux électropositifs.

En comparant les distances Métal-Carbène (**Tableau 3**), on remarque que la longueur des liaisons augmente en descendant dans la colonne du groupe 13. Cela peut s'expliquer par le fait que le rayon ionique augmente de la même manière (cf **Tableau 2**). Pour ces mêmes raisons, dans le cas de l'indium, il est possible de complexer deux ligands NHCs pour former un complexe bis-carbénique avec un centre métallique In(III) penta-coordiné (**Schéma 27**).^{61a}

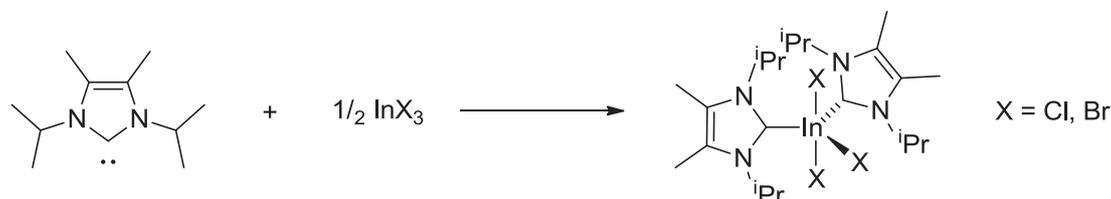


Schéma 27 : Formation d'un complexe d'indium portant 2 ligands NHCs.

La synthèse de complexes du type NHC-M(H)_n(X)_{n-3} peut s'effectuer aisément en faisant réagir un carbène bromé en position 4 et 5, avec un adduit de type quinuclidine-AlH₃ (**Schéma 28**).^{60e,f}

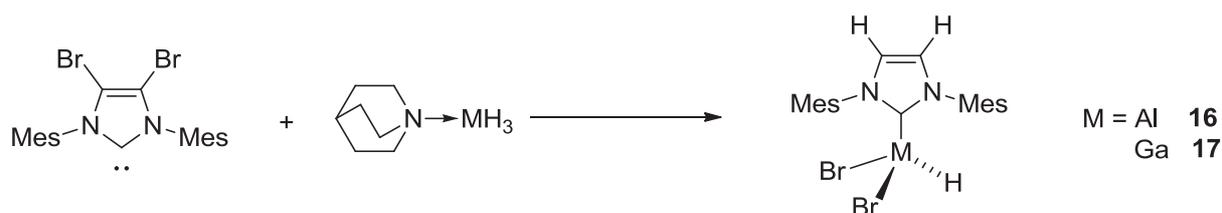


Schéma 28 : Formation de complexes NHC-M(Br)₂H.

Le complexe **16** s'avère être un bon réactif pour l'hydroalumination de carbonyles, comme le montre le **Tableau 4**.^{60f,63} La diastéréosélectivité de ces différentes réactions (formation de composés *méso*) est due à l'encombrement stérique (**entrée 1**) ou à la coordination du métal (formation d'un métalla-cycle) avec la fonction alcool en α du carbonyle (**entrée 2-3**). On peut noter une meilleure sélectivité dans le cas de l'indium. Deux raisons expliquent ces résultats : (i) l'indium étant moins électronégatif, la liaison In-H est donc moins polarisée ce qui peut permettre un meilleur contrôle de chémosélectivité ; (ii) le rayon covalent de l'indium étant plus important, il aura une meilleure affinité à former les métalla-cycles responsables de cette sélectivité. La réduction est cependant moins efficace avec des carbonyles moins réactifs comme les esters (**entrée 4-5**).

Entrée	Substrats	Produits	Réactif 1		Réactif 2	
			Mes-N-Mes Cl-Al-H Cl	Mes-N-Mes InH ₃	(sélectivité)	
1			<i>trans</i> : <i>cis</i>	57 : 27	73 (72 : 28)	
2			<i>meso</i> <i>R, R</i> <i>S, S</i>	72 : 7	63 (>99)	
3			<i>meso</i> <i>R, R</i> <i>S, S</i>	31 : 7 : 6	57 (>99)	
4				4		Pas de réduction
5				16		Pas de réduction

Tableau 4 : Hydroalumination de carbonyles.

Il est important de noter que les complexes **16** et **17** sont stables à l'air, ce qui permet une utilisation plus aisée pour le chimiste.

L'intérêt d'associer des carbènes *N*-hétérocycliques avec des métaux du groupe 13 est donc de les rendre moins sensibles à la décomposition. Récemment, la synthèse d'un complexe cationique de gallium stabilisé par un ligand NHC a été rapportée.⁶⁴ En comparaison du seul réactif GaCl₃, les performances catalytiques du métal ont été largement améliorées (**Schéma 29**), car le complexe cationique catalyse la réaction tandem cycloisomérisation/Friedel-Crafts dans des conditions plus douces et en utilisant moins de catalyseur que précédemment (cf. **Schéma 5**).²²

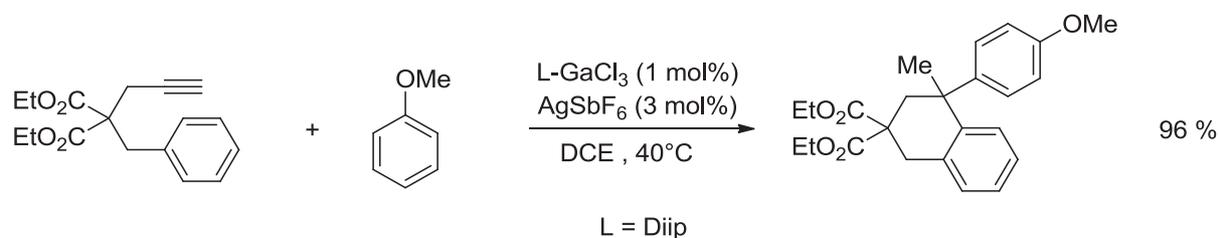


Schéma 29 : Réaction tandem (cycloisomérisation/Friedel-Crafts) catalysée par un complexe cationique NHC-Ga⁺.

Comme démontré récemment, cette classe de ligands permet également de stabiliser des complexes d'aluminium à bas degré d'oxydation (**Schéma 30**).^{60h} La réaction d'un hydruure d'aluminium Al(III) avec un dimère de magnésium(I) permet l'oxydation de ce dernier pour aboutir à la formation d'un dérivé NHC-Mg(II)-H d'un intérêt potentiel en stockage d'hydrogène. Cette réaction a également permis la formation du premier dimère d'aluminium(II) neutre, où ce dernier présente une stabilité thermique remarquable (T° de décomp. $>170^\circ\text{C}$). Cet exemple montre une nouvelle fois le caractère particulièrement stabilisant de cette classe de ligands.

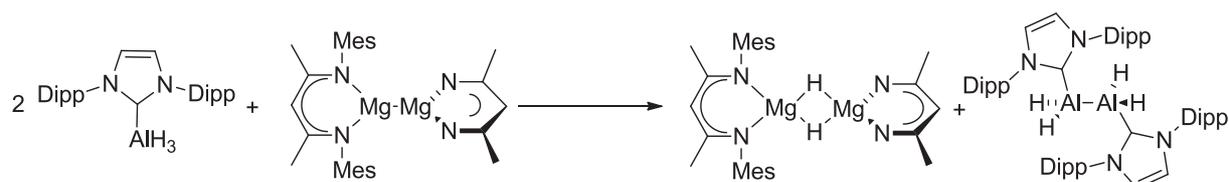


Schéma 30 : Stabilisation d'un complexe Al(II) par des ligands NHCs.

2. Composés alkyls

Comparés à leurs analogues hydrures et halogénures, peu de carbènes *N*-hétérocycliques ont été synthétisés avec des métaux du groupe 13 portant des substituants organiques (**Schéma 31**). En effet, malgré leur intérêt potentiel en tant qu'agents alkylants pour de nombreuses réactions organiques,^{11,12,13} les organoluminiques ont été très peu étudiés à ce jour.⁶⁵

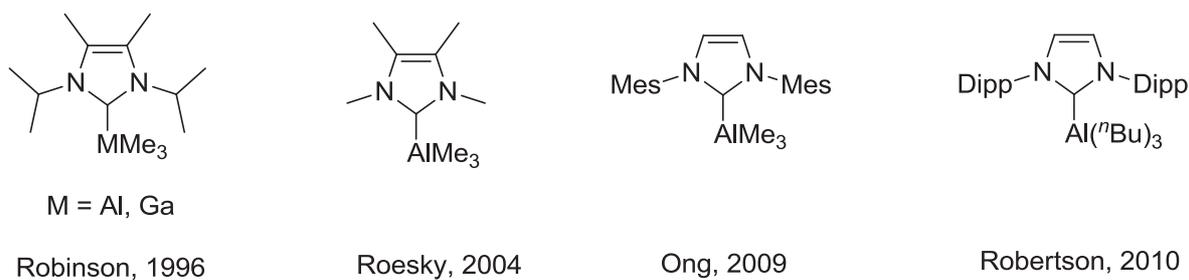


Schéma 31 : Complexes NHCs développés jusqu'ici avec des précurseurs alkyls du groupe 13.

Le premier complexe du type NHC-AIR₃ a été synthétisé par Robinson *et al.* en 1996 selon le mode opératoire classique, c'est-à-dire la complexation du carbène libre sur le précurseur métallique.^{65a} Il a fallu attendre autour d'une décennie pour voir l'obtention de nouveaux composés NHC/AlMe₃, selon la même voie de synthèse.^{65c,65d}

Une autre voie de synthèse permet d'obtenir de tels complexes par transmétallation (**Schéma 32**).^{65b}

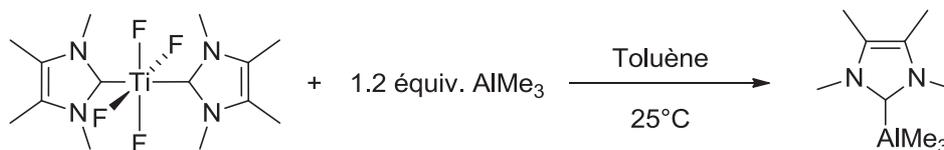


Schéma 32 : Synthèse de complexes NHC-AlMe₃ par transmétallation.

La formation de complexes hybrides de l'Indium à partir du précurseur imidazolium a également été rapportée.⁶⁶ Cette voie de synthèse est intéressante car elle ne nécessite pas la formation préalable du carbène. Cependant, cette réaction ne s'effectue que dans le cas de l'indium. Dans le cas des dérivés de l'aluminium ou du gallium, la formation du sel d'imidazolium associé à l'anion ClAlMe₃⁻ est observée.

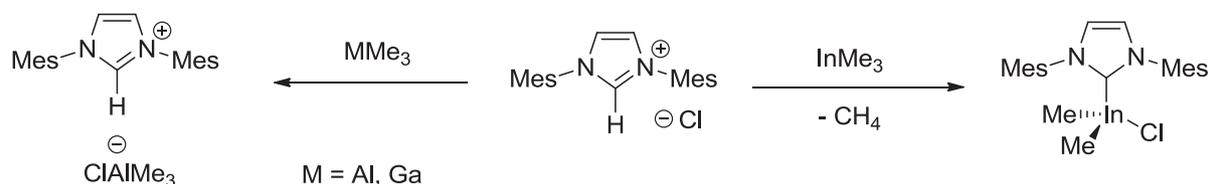


Schéma 33 : Formation de complexes hybrides.

Sur l'ensemble des complexes de type NHC-MR₃ (R = alkyls), aucune application n'a été reportée,^{60,61} malgré le fort potentiel de ces molécules. Seul le complexe **18** a été utilisé très récemment pour catalyser la polymérisation contrôlée et stéréosélective d'esters cycliques (**Schéma 34**).⁶⁷

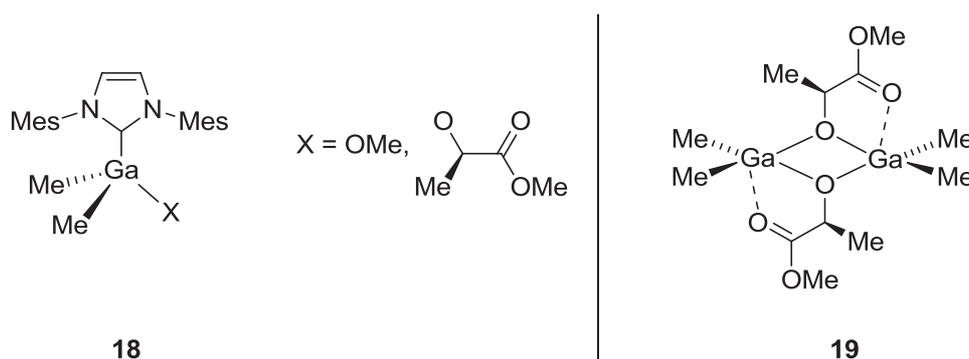


Schéma 34 : Catalyseurs pour la polymérisation stéréosélective de *rac*-Lactide.

Dans ce cas, le carbène *N*-hétérocyclique semble améliorer l'activité catalytique et la tacticité du polymère obtenu.⁶⁸

Pour conclure, la chimie de coordination des ligands NHCs avec des précurseurs métalliques du groupe 13 est à ce jour encore peu étudiée. De plus, au moment où ces travaux de thèses ont été initiés, un seul type de réactivité avait été observé entre les entités NHCs et MX_3 ($\text{X} =$ alkyls, halogénures, hydrures) : la formation de simples adduits NHC-M.

IV. Objectif de la thèse

Dans un premier temps, l'objectif de cette thèse était de synthétiser des complexes cationiques du groupe 13 stabilisés par des ligands carbènes *N*-hétérocycliques, réputés pour être de bons ligands ancillaires. Par rapport aux dérivés cationiques classiques connus pour être très sensibles et peu stables thermiquement,⁶⁹ la coordination de tels ligands devrait accroître la stabilité des complexes cationiques formés (**Schéma 35**). L'intérêt potentiel de cette classe de complexes réside dans leurs aptitudes à catalyser la polymérisation de monomères polaires.

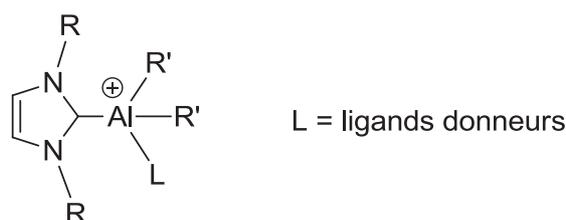


Schéma 35 : Complexes cationiques stabilisés par des ligands NHC.

Au cours de ces études, nous avons été amenés à étudier l'influence de l'encombrement stérique sur la formation, la stabilité et la réactivité des adduits de type NHC- MX_3 (halogénures, alkyls), ce qui a étendu le champ des recherches (prévues initialement). Pour ce faire, nous avons fait varier différents paramètres, comme le montre le **Schéma 36**.

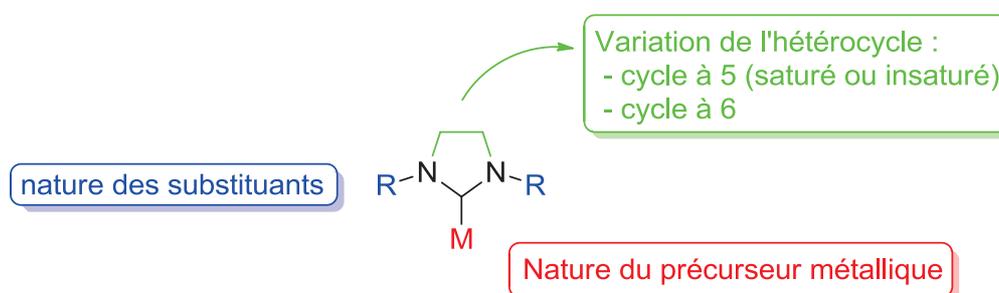


Schéma 36 : Modifications envisageables des complexes NHC/Métaux du groupe 13

En plus d'utiliser des carbènes plus encombrants en faisant varier la nature des *N*-substituants, il est également envisageable de moduler l'hétérocycle afin de faire varier les propriétés électroniques (cycle à 5, saturé ou non) et aussi stériques (cycle à 6). Une autre possibilité est d'associer des précurseurs métalliques encombrants, tels qu' AlEt_3 et Al^iBu_3 , précurseurs présentant l'avantage de ne jamais avoir été étudiés avec des carbènes *N*-hétérocycliques.

Ces travaux, qui ont permis l'observation de réactivités et de motifs structuraux originaux, sont divisés selon les chapitres suivant :

La synthèse de nouveaux adduits NHC-MR_3 (M = métaux du groupe 13, R = alkyls et halogénures) sera décrite dans ce chapitre. Ces travaux montreront que la nature du carbène *N*-hétérocycliques (encombrement stérique) a une grande influence sur la stabilité et la réactivité des adduits obtenus.

Par la suite, de nouveaux motifs structuraux (complexes cationiques et dicarbènes *N*-hétérocycliques) ont été développés à partir des complexes formés dans le chapitre précédent. Enfin, une réactivité très originale des NHCs avec un précurseur aluminique a permis d'isoler des composés très intéressants pour la médiation de réactions organiques.

Références:

- (1) *The group 13 metal aluminium, gallium indium and thallium, chemical patterns and peculiarities* (ed. S. Aldridge and A. J. Downs), M. A. Malik, P. O'Brien, Wiley-VCH VerlagGmbH: Weinheim, Germany, 2011, 612.
- (2) *The group 13 metal aluminium, gallium indium and thallium, chemical patterns and peculiarities* (ed. S. Aldridge and A. J. Downs), P. J. Brothers, C. E. Ruggiero, Wiley-VCH VerlagGmbH: Weinheim, Germany, 2011, 519.
- (3) *Organoaluminum Species in Homogeneous Polymerization Catalysis*, S. Dagorne, C. Fliedel, *Topics in Organometallic Chemistry*, 2012, 1.
- (4) *The group 13 metal aluminium, gallium indium and thallium, chemical patterns and peculiarities* (ed. S. Aldridge and A. J. Downs), A. J. Downs, H. J. Himmel, Wiley-VCH VerlagGmbH: Weinheim, Germany, 2011, 1.
- (5) <http://www.sigmaaldrich.com/> à la date 25 septembre 2012.
- (6) *Aluminum Compounds, Organic*, M. J. Krause, F. Orlandi, A. T. Saurage, J. R. Zietz, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH VerlagGmbH: Weinheim, Germany, 2005.
- (7) C. A. Kraus, F. E. Toonder, *Proc. Natl. Acad. Sci. U S A.*, 1933, **19**, 292.
- (8) *Chemistry of Aluminium, Gallium, Indium, Thallium* (ed. A. J. Downs), A. J. Miller, Chapman and Hall, London, 1993, 372-429.
- (9) *Lewis Acids in Organic Synthesis* (ed. H. Yamamoto), W. Wulff, Wiley-VCH VerlagGmbH: Weinheim, Germany, 2000.
- (10) *The group 13 metal aluminium, gallium, indium and thallium, chemical patterns and peculiarities* (ed. S. Aldridge and A. J. Downs), S. Dagorne, S. Bellemin-Laponnaz, Wiley-VCH VerlagGmbH: Weinheim, Germany, 2011, 654.
- (11) (a) R. J. Faragher, D. Albertico, A. L. Schwan, *Tetrahedron*, 2005, **61**, 1115. (b) Y. Lear, A. L. Schwan, *J. Org. Chem.*, 1999, **64**, 8138.
- (12) K. Takai, I. Mori, K. Oshima, H. Nozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1986, **57**, 446.
- (13) (a) K. Maruoka, I. Shimada, H. Imoto, H. Yamamoto, *Synlett*, 1994, 519. (b) K. Maruoka, I. Shimada, M. Akakura, H. Imoto, H. Yamamoto, *Synlett*, 1994, 611. (c) K. Maruoka, H. Imoto, S. Saito, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 4131.
- (14) (a) H. Meerwein, R. Schmidt, *Liebigs Ann. Chem.*, 1925, **444**, 221. (b) W. Ponndorf, *Angew. Chem.*, 1926, **39**, 138. (c) A. Verley, *Bull. Soc. Chem. Fr.*, 1925, **37**, 537.
- (15) Y. Nishiyama, F. Kakushou, N. Sonoda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2000, **73**, 2779.
- (16) Y. Suzuki, T. Hattori, T. Okuzawa, S. Miyano, *Chemistry Letters*, 2002, 102.

- (17) (a) T. Ooi, D. Uruguchi, N. Maruoka, *Tetrahedron Lett.*, 1997, **38**, 5679. (b) D. C. Barmann, *Synlett*, 2003, **15**, 2440, (c) R. M. Kellogg, *Chemtracts*, 2003, **16**, 79; (d) M. Yamaguchi, Y. Nishimura, *Chem. Commun.*, 2008, 35.
- (18) T. Ooi, M. Takahashi, K. Maruoka, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 11307.
- (19) (a) R. Amemiya, M. Yamaguchi, *Eur. J. Org. Chem.*, 2005, 5145–5150. (b) *Main Group Metals in Organic Synthesis*, (ed. H. Yamamoto, K. Oshima), M. Yamaguchi, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 307.
- (20) F. Hild, S. Dagorne, *Organometallics*, 2012, **31**, 1189.
- (21) (a) H. Inoue, N. Chatani, S. Murai, *J. Org. Chem.* 2002, **67**, 1414. (b) N. Chatani, H. Inoue, T. Kotsuma, S. Murai, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 10294. (c) B. P. Peppers, S. T. Diver, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 9524. (d) V. Mamane, P. Hannen, A. Fürstner, *Chem. Eur. J.*, 2004, **10**, 4556. (e) S. I. Lee, S. H. Sim, S. M. Kim, K. Kim, Y. K. Chung, *J. Org. Chem.*, 2006, **71**, 7120. (f) S. M. Kim, S. I. Lee, Y. K. Chung, *Org. Lett.*, 2006, **8**, 5425. (g) E. M. Simmons, R. Sarpong, *Org. Lett.*, 2006, **8**, 2883. (h) F. de Jesus Cortez, R. Sarpong, *Org. Lett.*, 2010, **12**, 1428. (i) J. S. Yadav, B. V. S. Reddy, B. Padmavani, M. K. Gupta, *Tetrahedron Lett.*, 2004, **45**, 7577. (j) J. S. Yadav, B. V. S. Reddy, S. K. Biswas, S. Sengupta, *Tetrahedron Lett.*, 2009, **50**, 5798.
- (22) H.-J. Li, R. Guillot, V. Gandon, *J. Org. Chem.*, 2010, **75**, 8435.
- (23) T. Tsuji, S.-I. Usugi, H. Yorimitsu, *Chem. Lett.*, 2002, 172.
- (24) S. Araki, H. Ito, Y. J. Butsugan, *J. Org. Chem.*, 1988, **53**, 1831.
- (25) T.-P. Loh, Q.-Y. Hu, J. J. Vittal, *Synlett*, 2000, 523.
- (26) (a) S. A. Babu, M. Yasuda; I. Shibita, A. Baba, *J. Org. Chem.*, 2005, **70**, 10408. (b) A. Babu, M. Yasuda; A. Baba, *J. Org. Chem.*, 2007, **72**, 10264.
- (27) (a) M. A. Pena, I. Pérez, J. P. Sestelo, L. A. Sarandese, *Chem. Commun.*, 2002, 2246. (b) M. A. Pena, J. P. Sestelo, L. A. Sarandese, *Synthesis*, 2005, 485.
- (28) D. G. H. Ballard, R. Pearce, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1975, 621.
- (29) (a) *Cationic Polymerizations, Mechanisms, Synthesis and Applications*, K. Matyjaszewski, 1996, Marcel Dekker, New York. (b) *Carbaionic Polymerization* (ed. G. Allen, J. C. Bevington), J. P. Kennedy, 1989, Comprehensive Polymer Science. Pergamon, New York, 705.
- (30) M. Bahadur, T. D. Shaffer, J. R. Ashbaugh, *Macromolecules*, 2000, **33**, 9548.
- (31) R. T. Mathers, S. P. Lewis, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, 2012, **50**, 1325.
- (32) (a) S. Penczek, M. Cypryk, A. Duda, P. Kubisa, S. Słomkowski, *Prog. Polym. Sci.*, 2007, **32**, 247. (b) H. Sugimoto, S. Inoue, *Adv. Polym. Sci.*, 1999, **146**, 39. (c) T. Aida, S. Inoue, *Acc. Chem. Res.*, 1996, **29**, 39.
- (33) O. Dechy-Cabaret, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 6147.
- (34) D. A. Atwood, M. J. Harvey, *Chem. Rev.*, 2001, **101**, 37.

- (35) D. A. Atwood, J. A. Jegier, D. J. Rutherford, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 6779.
- (36) D. A. Atwood, J. A. Jegier, D. J. Rutherford, *Inorg. Chem.*, 1996, **35**, 63.
- (37) M. G. Davidson, C. Lambert, I. Lopez-Solera, P. R. Raithby, R. Snaith, *Inorg. Chem.*, 1995, **34**, 3765.
- (38) A. V. Korolev, I. A. Guzei, R. F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 11605.
- (39) A. V. Korolev, I. A. Guzei, V. G. Young, R. F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 8291.
- (40) S. Dagorne, F. Le Bideau, R. Welter, S. Bellemin-Laponnaz, A. Maise-François, *Chem. Eur. J.*, 2007, **13**, 3202.
- (41) K. Öfele, *J. Organomet. Chem.*, 1968, **12**, 42.
- (42) H.-W. Wanzlick, H.-J. Schonherr, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1968, **7**, 141.
- (43) A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. J. Kline, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 361.
- (44) M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.*, 1999, **6**, 953.
- (45) (a) U. Radius, F. M. Bickelhaupt, *Coord. Chem. Rev.*, 2009, **253**, 678. (b) F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**, 3122. (c) S. Diez-Gonzalez, S. P. Nolan, *Coord. Chem. Rev.*, 2007, **251**, 874. (d) F. E. Hahn, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 1348. (e) N. M. Scott, S. P. Nolan, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2005, 1815. (f) V. César, S. Bellemin-Laponnaz, L. H. Gade, *Chem. Soc. Rev.*, 2004, 619. (g) W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**, 1290. (h) D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.*, 2000, **100**, 39.
- (46) L. Merces, M. Albrecht, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 1903
- (47) (a) R. Lindner, C. Wagner, D. Steinborn, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 8861. (b) S. K. Yen, L. L. Koh, H. V. Huynh, T. S. Andy Hor, *J. Organomet. Chem.*, 2009, **694**, 332. (c) S. K. Yen, D. J. Young, H. V. Huynh, L. L. Koh, T. S. A. Hor, *Chem. Commun.*, 2009, 6831 ; (d) D. G. Gusev, *Organometallics*, 2009, **28**, 6458. (e) G. C. Vougioukalakis, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 2234. (f) S. K. Yen, L. L. Koh, H. V. Huynh, T. S. A. Hor, *Chem. Asian J.*, 2008, **3**, 1649. (g) S. K. Yen, L. L. Koh, H. V. Huynh, T. S. A. Hor, *Dalton Trans.*, 2008, 699. (h) D. C. Graham, K. J. Cavell, B. F. Yates, *Dalton Trans.*, 2007, 4650. (i) S. K. Yen, L. L. Koh, H. V. Huynh, T. S. A. Hor, *Dalton Trans.*, 2007, 3952. (j) S. K. Yen, L. L. Koh, F. E. Hahn, H. V. Huynh, T. S. A. Hor, *Organometallics*, 2006, **25**, 5105.
- (48) (a) S. Bellemin-Laponnaz, *Polyhedron*, 2010, **29**, 30. (b) R. Bertani, M. Mozzon, R. A. Michelin, *Inorg. Chem.*, 1988, **27**, 2809. (c) D. C. Graham, K. J. Cavell, B. F. Yates, *Dalton Trans.*, 2007, 4650. (d) J. A. Cabeza, I. del Rio, D. Miguel, E. Perez-Carreno, M. G. Sanchez-Vega, *Dalton Trans.*, 2008, 1937. (e) J. A. Cabeza, I. del Rio, D. Miguel, E. Perez-Carreno, M. G. Sanchez-Vega, *Organometallics*, 2008, **27**, 211. (f) R. Lindner, C. Wagner, D. Steinborn, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 8861.
- (49) E. Despagnet-Ayoub, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 10198.

- (50)(a) P. Bazinet, P. A. Yap Glenn, S. Richeson Darrin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 13314. (b) M. Mayr, K. Wurst, K.-H. Ongaria, M. R. Buchmeiser, *Chem. Eur. J.*, 2004, **10**, 1256. (c) J. Yun, E. R. Marinez, R. H. Grubbs, *Organometallics*, 2004, **23**, 4172.
- (51) C. C. Scarborough, M. J. W. Grady, I. A. Guzei, B. A. Gandhi, E. E. Bunel, S. S. Stahl, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, **44**, 5269.
- (52)(a) B. Dhudshia, A. N. Thadani, *Chem. Commun.*, 2006, 668. (b) M. Otto, S. Conejero, Y. Canac, V. D. Romanenko, V. Rudzevitch, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 1016. (c) A. M. Magill, K. J. Cavell, B. F. Yates, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 8717. (d) M.-T. Lee and C.-H. Hu, *Organometallics*, 2004, **23**, 976. (e) R. W. Alder, M. E. Blake, L. Chaker, F. P. V. Paolini, *Chem. Commun.*, 2004, 2172. (f) R. W. Alder, M. E. Blake, L. Chaker, J. N. Harvey, F. Paolini, J. Schütz, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 5896. (g) W. A. Herrmann, K. Öfele, D. Preysing, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.*, 2003, **684**, 235. (h) M. Tafipolsky, W. Scherer, K. Öfele, G. Artus, B. Pedersen, W. A. Herrmann, G. S. McGrady, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 5865. (i) K. Denk, P. Sirsch, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, 2002, **649**, 219. (j) R. W. Alder, M. E. Blake, J. M. Olivia, *J. Phys. Chem. A*, 1999, **103**, 11200. (k) R. W. Alder, M. E. Blake, *Chem. Commun.*, 1997, 1513.
- (53) V. Lavallo, Y. Canac, A. DeHope, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, **44**, 7236.
- (54) E. Peris, *Top. Organomet. Chem.*, 2007, **21**, 83.
- (55) H. M. J. Wang, I. J. B. Lin, *Organometallics*, 1998, **17**, 972.
- (56) D. P. Curran, A. Solovyev, M. M. Brahmi, L. Fensterbank, M. Malacria, E. Lacôte, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **50**, 2.
- (57) (a) R. J. Keaton, J. M. Blacquiere, R. T. Baker, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 1844. (b) P. M. Zimmerman, A. Paul, Z. Y., Zhang, C. B. Musgrave, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, **48**, 2201. (c) K.-S. Lee, A. R. Zhugralin, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 7253.
- (58) (a) M.-A. Tehfe, M. Makhoulf Brahmi, J.-P. Fouassier, D. P. Curran, M. Malacria, L. Fensterbank, E. Lacte, J. Lalevée, *Macromolecules*, 2010, **43**, 2261. (b) M.-A. Tehfe, J. Monot, M. Makhoulf Brahmi, H. Bonin-Dubarle, D. P. Curran, M. Malacria, L. Fensterbank, E. Lacte, J. Lalevée, J.-P. Fouassier, *Polym. Chem.*, 2011, **2**, 625.
- (59) (a) P. A. Chase, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**, 7433. (b) D. Holschumacher, T. Bannenberg, C. G. Hrib, P. G. Jones, M. Tamm, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**, 7428. (c) D. Holschumacher, C. Taouss, T. Bannenberg, C. G. Hrib, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, M. Tamm, *Dalton Trans.*, 2009, 6927. (d) S. Kronig, E. Theuergarten, D. Holschumacher, T. Bannenberg, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, M. Tamm, *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 7344.
- (60) Pour l'aluminium : (a) A. J. Arduengo, H. V. Rasika Dias, J. C. Calabrese, F. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 9725. (b) A. Stasch, S. Singh, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H. G. Schmidt, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2004, 4052. (c) M. L. Cole, D. E. Hibbs, C. Jones, P. C. Junk, N. A. Smithies, *Inorg. Chim. Acta*, 2005, **358**, 102. (d) B. Bantu, G. M.

- Pawar, K. Wurst, U. Decker, A. M. Schmidt, M. R. Buchmeiser, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2009, 1970. (e) S. G. Alexander, M. L. Cole, S. K. Furfari, M. Kloth, *Dalton Trans.*, 2009, 2909. (f) S. G. Alexander, M. L. Cole, C. M. Forsyth, *Chem. Eur. J.*, 2009, **15**, 9201. (g) R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, R. Herbst-Irmer, P. G. Jones, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2009, 431. (h) S. J. Bonyhady, D. Collis, G. Frenking, N. Holzmann, C. Jones, A. Stasch, *Nature Chem.*, 2010, 865. (i) R. J. Baker, A. J. Davies, C. Jones, M. Kloth, *J. Organomet. Chem.*, 2002, **656**, 203.
- (61) Pour le gallium et l'indium : (a) S. J. Black, D. E. Hibbs, M. B. Hursthouse, C. Jones, K. M. Abdul Malik, N. A. Smithies, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1997, 4313. (b) M. D. Francis, D. E. Hibbs, M. B. Hursthouse, C. Jones, N. A. Smithies, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1998, 3249. (c) C. D. Abernethy, M. L. Cole, C. Jones, *Organometallics*, 2000, **19**, 4852. (d) R. J. Baker, H. Bettentrup, C. Jones, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2003, 2446. (e) N. Marion, E. C. Escudero-Adan, J. Benet-Buchholz, E. D. Stevens, L. Fensterbank, M. Malacria, S. P. Nolan, *Organometallics*, 2007, **26**, 3256. (f) M. L. Cole, S. K. Furfari, M. Kloth, *J. Organomet. Chem.*, 2009, **694**, 2934.
- (62) (a) M. L. Cole, D. E. Hibbs, C. Jones, M. F. Mahon, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2000, 545. (b) D.E. Hibbs, C. Jones, N. A. Smithies, *Chem. Commun.*, 1999, 185.
- (63) C. D. Abernethy, M. L. Cole, A. J. Davies, C. Jones, *Tetrahedron Lett.*, 2000, **41**, 7567
- (64) S. Tang, J. Monot, A. El-Hellani, B. Michelet, R. Guillot, C. Bour, V. Gandon, *Chem. Eur. J.*, 2012, asap.
- (65) (a) X.-W. Li, J. Su, G. H. Robinson, *Chem. Commun.*, 1996, 2683. (b) G. B. Nikiforov, H. W. Roesky, P. G. Jones, J. Magull, A. Ringe, R. B. Oswald, *Inorg. Chem.* 2008, **47**, 2171. (c) W.-C. Shih, C.-H. Wang, Y.-T. Chang, G. P. A. Yap, T.-G. Ong, *Organometallics*, 2009, **28**, 1060. (d) A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, S. D. Robertson, *Dalton Trans.*, 2010, **39**, 9091.
- (66) J. H. Cotgreave, D. Colclough, G. Kociok-Köhn, G. Ruggiero, C. G. Frost, A. S. Weller, *Dalton Trans.*, 2004, 1519.
- (67) P. Horeglad, G. Szczepaniak, M. Dranka, J. Zachara, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 1171.
- (68) P. Horeglad, P. Kruk, J. Pécaut, *Organometallics*, 2010, **29**, 3729.
- (69) S. Dagorne, D. A. Atwood, *Chem. Rev.*, 2008, **108**, 4037.

Chapitre 1

Synthèse et structure de complexes « normaux » et « anormaux » du groupe 13 : influence cruciale de l'encombrement stérique

I. Synthèse des complexes d'aluminium portés par des ligands carbènes N-hétérocycliques avec des substituants aryles (Mes et Dipp)	38
1. Synthèse de complexes avec des précurseurs d'aluminium	39
2. Synthèse de complexes avec des précurseurs de gallium et d'indium	42
II. Synthèse des complexes d'aluminium portés par le ligand carbène N-hétérocyclique encombré I'Bu : formation de complexes anormaux	45
1. Synthèse de complexes normaux et anormaux avec AlMe ₃	46
2. Synthèse de complexes normaux et anormaux avec des précurseurs aluminiques plus encombrés	50
3. Synthèse de complexes normaux et anormaux avec des précurseurs de gallium et d'indium	54
III. Étude cinétique et théorique du réarrangement de l'adduit simple 3a en complexe anormal 4a	58
1. Étude cinétique du réarrangement de 3a en 4a	58
a. <u>Dissociation de l'adduit 3a</u>	58
b. <u>Étude cinétique de l'étape 2</u>	60
2. Étude théorique de la formation de complexes anormaux	65
IV. Synthèse des complexes d'aluminium portés par le ligand carbène N-hétérocyclique encombré SI'Bu : formation de paires de Lewis frustrées	70
1. Synthèse d'adduits avec les précurseurs AlMe ₃ , AlCl ₃ et AlEt ₃	71
2. Synthèse de paires de Lewis frustrées avec les précurseurs Al ⁱ Bu ₃ , GaMe ₃ et InMe ₃	74

L'objectif initial de la thèse concernait le développement des complexes cationiques des métaux du groupe 13, potentiellement intéressants en catalyse de polymérisation de monomères polaires.¹ Pour cela, une voie de synthèse privilégiée repose sur leur formation à partir de leurs analogues neutres, stabilisés par des ligands adéquats, car ces précurseurs métalliques sont très sensibles à l'air et peu stables thermiquement. Ces ligands sont majoritairement des ligands multidentés (principalement bidentés),¹ car ils stabilisent mieux les dérivés du type $M^+(III)$ ($M = Al, Ga, In$) grâce à l'effet chélate. Très peu de complexes cationiques avec des métaux du groupe 13 stabilisés par des ligands monodentés ont été rapportés à l'heure actuelle, les ligands monodentés utilisés doivent induire un fort encombrement stérique autour du métal, afin de stabiliser les cations résultants (**Schéma 1**).^{2,3}

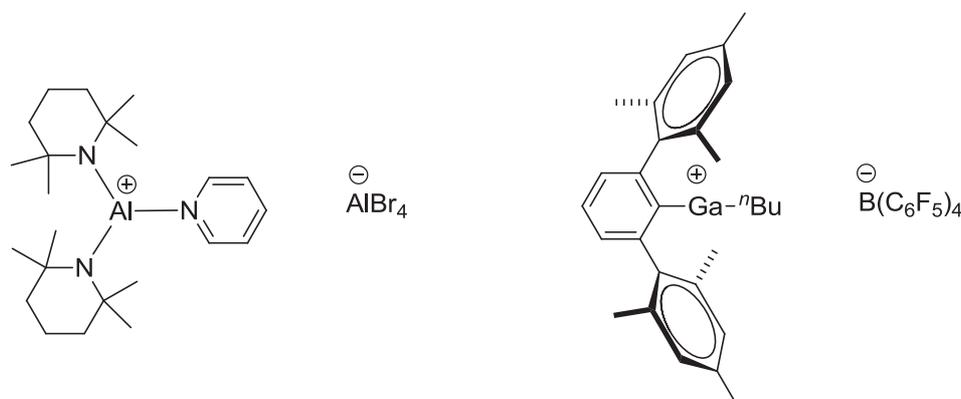


Schéma 1 : Complexes cationiques stabilisés par des ligands monodentés.

La stratégie de recherche s'est alors portée sur l'utilisation de ligands carbènes *N*-hétérocycliques (qui peuvent être des ligands très encombrants)⁴ pour la stabilisation de complexes Al-alkyl cationiques. Quoique moins étudiés avec les métaux oxophiles et à haut degré d'oxydation, quelques exemples dans la littérature illustrent cependant l'effet stabilisant que peuvent induire de tels ligands. Par exemple, cette classe de ligands, pouvant être très enveloppants, peut stabiliser des complexes très sensibles, comme le précurseur trichloro-oxo-vanadium(V) très sensible à la décomposition, plus stables à l'air (**Schéma 2**).⁵

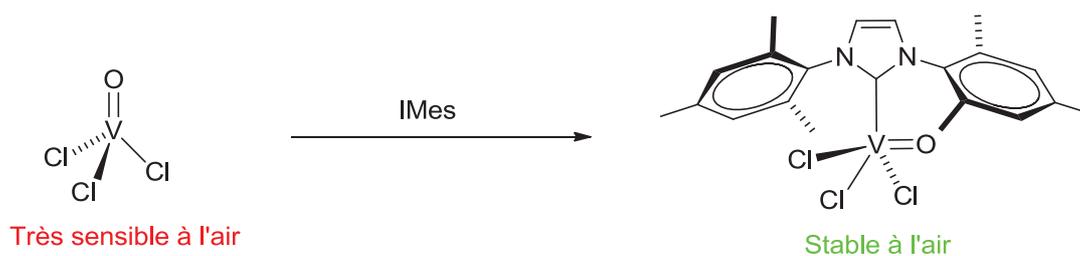


Schéma 2 : Stabilisation d'un complexe de vanadium(V) stabilisé par un NHC.

L'intérêt d'utiliser de tels ligands enveloppants réside également dans la prévention de la formation d'agrégats, fréquemment observés avec les précurseurs du groupe 13. D'autre part, ces ligands, neutres selon le formalisme de Green, permettent de stabiliser des précurseurs M(III) du groupe 13 fortement électropositifs. Ce chapitre a pour but de décrire la synthèse des complexes neutres de types NHC-M(III) (M = Al, Ga, In), précurseurs de futurs complexes cationiques. Ces travaux ont mis en évidence l'influence cruciale de l'encombrement stérique sur la structure et la stabilité des paires de Lewis NHC-MR₃ obtenues. En effet, des réactivités différentes ont été observées selon la nature des ligands NHCs utilisés. Ces résultats ont conduit à étudier la possibilité de générer des paires de Lewis frustrées en combinant une entité NHC et des dérivés précurseurs métalliques encombrés.

I. Synthèse des complexes d'aluminium portés par des ligands carbènes *N*-hétérocycliques avec des substituants aryls (Mes et Dipp)

Au début de ces travaux, le choix s'est porté sur l'utilisation des carbènes *N*-hétérocycliques portant des substituants Mes et Dipp, qui ont déjà fait leurs preuves pour stabiliser des précurseurs hydrures et halogénures du groupe 13 (**Schéma 3**).⁶

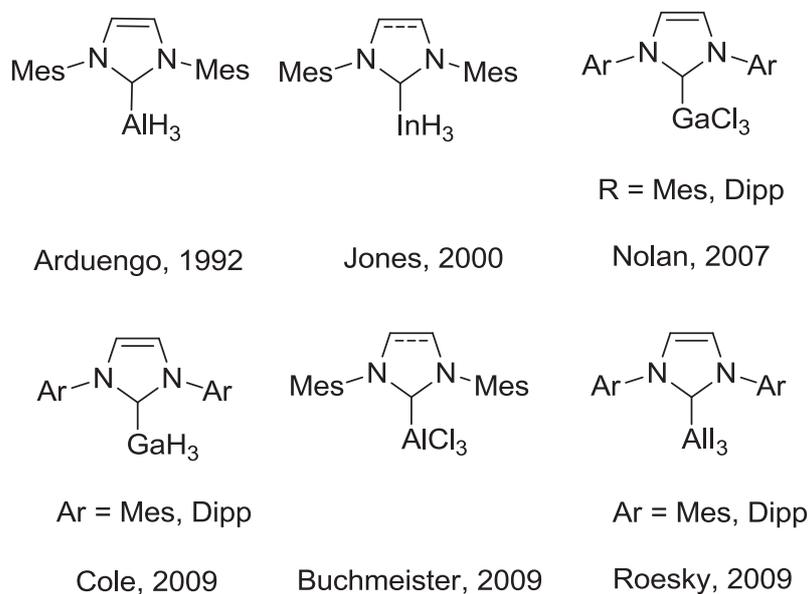


Schéma 3 : Précurseurs du groupe 13 stabilisés par des NHCs IMes et IDipp.

1. Synthèse de complexes avec des précurseurs d'aluminium

Les adduits carbènes *N*-hétérocycliques de composés organoaluminiques peuvent être synthétisés selon plusieurs méthodes différentes (**cf Introduction**),⁷ cependant la plus courante reste celle où le carbène libre réagit avec les précurseurs métalliques appropriés.^{6a} Ce protocole peut être légèrement modifié en faisant varier les conditions réactionnelles.^{6f} En effet, selon le précurseur d'aluminium(III) utilisé, la nature du solvant (toluène, pentane, Et₂O) sera différemment adaptée pour obtenir le complexe désiré avec de bons rendements. Ainsi, la formation des carbènes Mes et Dipp avec le triméthylaluminium, s'effectue dans le toluène selon le **Schéma 4**.

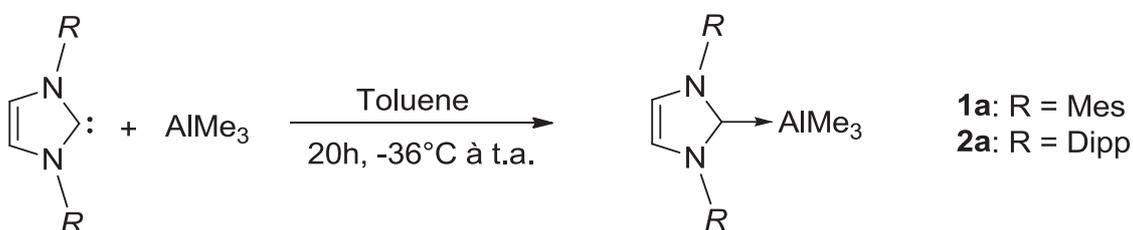


Schéma 4 : Synthèses des complexes NHC-Aluminium.

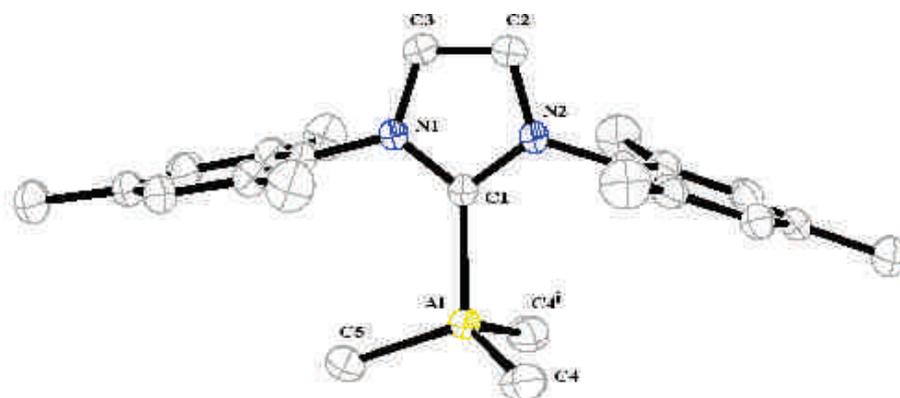
La réaction des carbènes IMes et IDipp avec 1 équivalent de triméthylaluminium à basse température (-36°C), permet l'obtention des adduits correspondants **1a** et **2a** souhaités dans de bons rendements (94% et 77% respectivement). Pendant ces travaux de thèse, Ong *et al.* ont rapporté la synthèse du complexe **1a**, où le THF était utilisé comme solvant pour former le complexe désiré dans des rendements similaires.⁸ Dans notre cas, le choix du toluène permet d'éviter la formation de l'adduit THF-AlMe₃, très volatil, qui pourrait nuire à la stœchiométrie de la réaction.

La formation de l'adduit NHC-AlMe₃ peut être facilement déduite des résonances caractéristiques des carbènes en RMN ¹³C. Les carbènes des complexes **1a** et **2a** ont des déplacements chimiques similaires à celui du complexe rapporté par Ong *et al.*, le changement de solvant deutéré n'ayant que peu d'influence sur les déplacements chimiques des carbènes (**Tableau 1**).⁹

Complexe	δ_{NCN} (ppm)
1a	176.6 (CD ₂ Cl ₂)
1a (Ong)	178.2 (C ₆ D ₆)
2a	178.9 (CD ₂ Cl ₂)

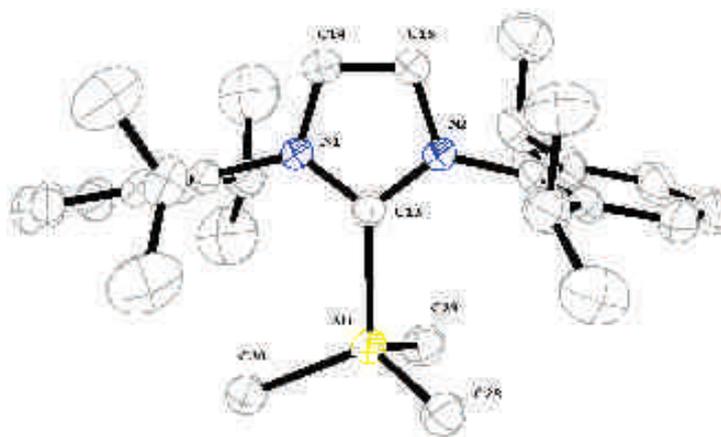
Tableau 1 : Déplacements chimiques des carbènes dans les complexes NHC-Al.

Comparés aux déplacements chimiques en RMN des carbènes libres (IMes : 219.7 ppm, IDipp : 220.6 ppm), un blindage significatif des signaux est observé confirmant la formation de l'adduit. La structure cristalline des complexes **1a** (Figure 1) et **2a** (Figure 2) a été confirmée par diffraction des rayons X.



Sélection de longueurs de liaisons (Å)	Sélection d'angles (°)
Al-C(1) = 2.101(3)	C(5)-Al-C(1) = 108.58(12)
Al-C(4) = 1.986(2)	C(4)-Al-C(1) = 105.82(8)
Al-C(5) = 1.976(3)	C(5)-Al-C(4) = 111.00(9)

Figure 1 : Structure cristalline du complexe **1a**.



Sélection de longueurs de liaisons (Å)	Sélection d'angles (°)
Al(1)-C(13) = 2.105(4)	C(30)-Al(1)-C(13) = 109.79(17)
Al(1)-C(28) = 1.978(4)	C(29)-Al(1)-C(13) = 104.55(17)
Al(1)-C(29) = 1.981(4)	C(28)-Al(1)-C(13) = 106.22(17)
Al(1)-C(30) = 1.974(4)	C(30)-Al(1)-C(28) = 110.3(2)

Figure 2 : Structure cristalline du complexe **2a**.

Les distances des liaisons Aluminium-carbènes pour les complexes **1a** et **2a** (2.101 Å et 2.105 Å) sont en accord avec le complexe 1,3-bis(mesityl)imidazolylidene-AlMe₃ rapporté dans la littérature,⁸ mais légèrement plus courtes que celle du complexes 1,3-diethyl-4,5-dimethylimidazol-2-ylidène-AlMe₃ (2.124(6) Å).¹⁰ Toutefois, ces distances sont plus longues que pour les adduits NHC-AlR₃, (pour R = H et halogénure ; Al-C_{carbène} < 2.040 Å).^{6,7} Pour ces deux complexes, l'atome d'aluminium adopte comme attendu une géométrie tétraédrique déformée. En effet, les distances Al-C_{carbène} sont plus longues que celles pour les liaisons Al-CH₃, ce qui explique pourquoi les angles Carbène-Al-CH₃ sont plus aigus que leurs analogues CH₃-Al-CH₃. Cette géométrie est également confirmée en solution grâce à la RMN ²⁷Al de **2a** (δ = 159.8 ppm), avec un déplacement chimique typique d'un centre aluminique tétracoordiné. Il est intéressant de noter que, à l'état solide, les *N*-substituants Mes et Dipp sont perpendiculaires au plan de l'imidazolylidene. En solution à température ambiante, la rotation autour de la liaison N-C est rapide à l'échelle de la RMN, car tous les signaux correspondants aux groupements mésityl et 2,6-diisopropylphényl sont équivalents en RMN à température ambiante.

Par la suite, les travaux se sont portés sur la synthèse de complexes carbènes *N*-hétérocycliques avec des précurseurs aluminiques plus volumineux, AlEt₃ et Al^{*i*}Bu₃, dont la chimie de coordination n'a pas été étudiée avec des NHCs à ce jour. Pour former ces adduits, le protocole élaboré précédemment pour leurs analogues méthylés a été utilisé (Schéma 5).

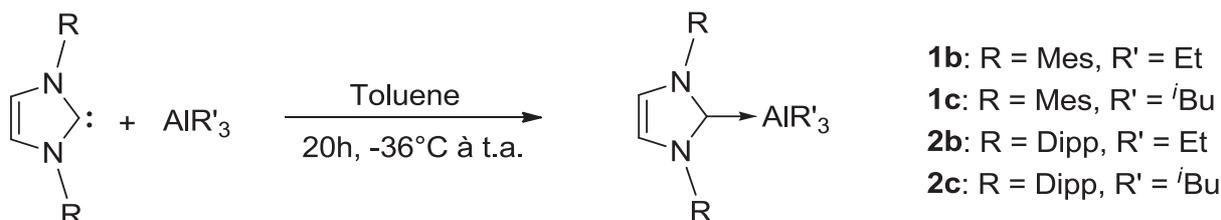


Schéma 5 : Synthèses des complexes NHC-Aluminium.

Les quatre complexes (de **1b** à **2c**) ont été obtenus avec des rendements quantitatifs. Les spectres RMN ^{13}C confirment la coordination du carbène sur le précurseur métallique grâce aux déplacements chimiques du carbène (**Tableau 2**).

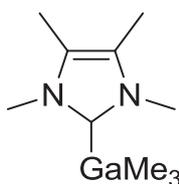
Complexe	δ_{NCN} (ppm) dans CD_2Cl_2
1b	177.3
1c	178.5
2b	179.9
2c	181.6

Tableau 2 : Déplacements chimiques des carbènes dans les complexes NHC-Al.

Ces déplacements chimiques sont proches de ceux observés préalablement. On peut remarquer une légère augmentation des déplacements chimiques avec l'encombrement stérique induit autour du carbène (Dipp plus encombrant que son analogue Mes,¹¹ de même pour $\text{Al}^i\text{-Bu}_3$ par rapport à AlEt_3 ou AlMe_3). L'augmentation des déplacements chimiques pourrait être corrélée avec une augmentation de la distance Aluminium-Carbène. Cependant, aucun cristal de qualité acceptable n'a pu être obtenu pour illustrer cette dernière observation cristallographiquement. Malgré tout, ces adduits sont robustes en solution car aucun signe de dissociation n'est observable en RMN.

2. Synthèse de complexes avec des précurseurs de gallium et d'indium

Cette section porte sur la synthèse de complexes GaMe_3 et InMe_3 supportés par des ligands carbènes *N*-hétérocycliques. L'intérêt de ces travaux est d'étudier la synthèse de nouveaux complexes avec ces précurseurs métalliques, très peu étudiés à l'heure actuelle avec ce type de ligands. En effet, seule la formation d'un complexe de type NHC- MMe_3 ($\text{M} = \text{Ga}$ ou In) a été rapportée à ce jour (**Schéma 6**).¹⁰



Robinson, **1996**

Schéma 6 : Complexe de type NHC- MMe_3 ($\text{M} = \text{Ga}$ ou In) décrit dans la littérature.¹⁰

Les carbènes *N*-hétérocycliques Mes et Dipp ont déjà été coordonnés avec d'autres précurseurs de gallium et d'indium, typiquement des précurseurs hydrures et halogénures (**Schéma 3**).^{6b,6c,6d} Des complexes de type NHC-MR₂X (M = Ga, In, R = Me, X = Cl ou OMe et lactate) ont également été rapportés (**Schéma 7**).^{7,12}

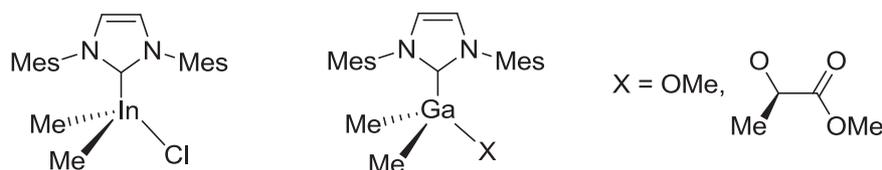


Schéma 7 : Complexes de type NHC-MR₂X.

Les complexes ainsi formés pourraient être utilisés pour la médiation de réactions organiques, du fait de la réactivité particulière (activation de substrats insaturés)¹³ du gallium et de l'indium (faible affinité avec les hétéroatomes et meilleure stabilité à l'air).¹⁴

Le protocole développé précédemment pour les complexes d'aluminium permet la synthèse quasi quantitative des adduits simples **1d-2e** (**Schéma 8**).

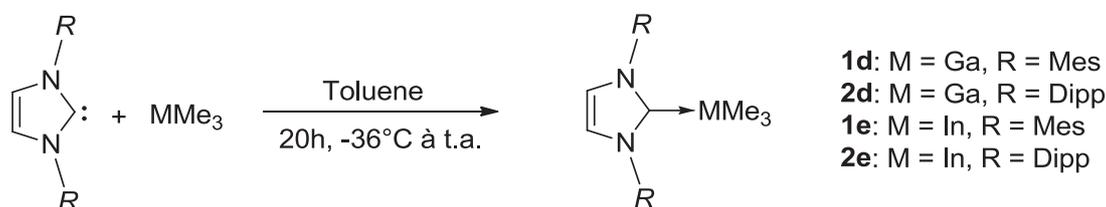


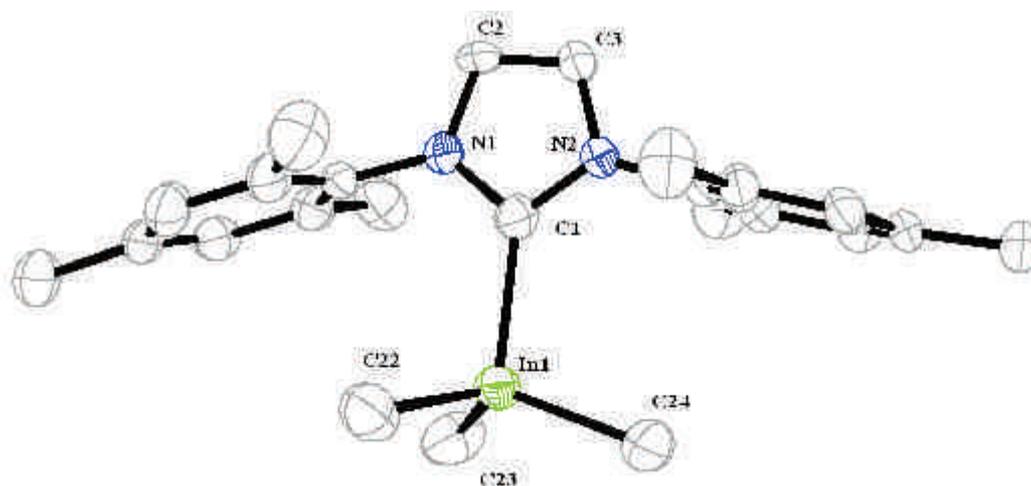
Schéma 8 : Synthèse des adduits simples de gallium (**1d-2d**) et d'indium (**1e-2e**).

Par analogie avec les données RMN des composés analogues **1a-2c**, les différentes données RMN obtenues pour ces complexes confirment bien la formation d'adduits simples.

Aluminium		Gallium et Indium	
Complexe	δ_{NCN} (ppm)	Complexe	δ_{NCN} (ppm)
1a	176.6	1d	180.5
2a	178.9	2d	182.9
1b	177.3	1e	182.9
1c	178.5	2e	185.3
2b	179.9		
2c	181.6		

Tableau 3 : Déplacements chimiques des carbènes dans les complexes NHC-M (M = Al, Ga, In).

Les déplacements chimiques caractéristiques des carbènes dans les complexes **1d-2e** sont reportés dans le **Tableau 3**. Ces déplacements sont légèrement plus déblindés que ceux des adduits NHC-Al, car ces précurseurs sont moins acides de Lewis que leurs analogues aluminiques.²² En effet, il existe une corrélation entre une diminution de l'acidité de Lewis du métal et l'augmentation du déplacement chimique du carbène.⁹ À ce jour, seule la structure cristalline de l'adduit **1e** a pu être déterminée par diffraction des rayons X (**Figure 3**).



Sélection de longueurs de liaisons (Å)	Sélection d'angles (°)
C(1)-In(1) = 2.292(6)	C(22)-In(1)-C(1) = 106.0(2)
C(22)-In(1) = 2.178(6)	C(23)-In(1)-C(1) = 105.7(2)
C(23)-In(1) = 2.192(6)	C(24)-In(1)-C(1) = 105.0(2)
C(24)-In(1) = 2.174(6)	C(1)-N(1)-C(2) = 112.7(5)

Figure 3 : Structure cristalline du complexe **1e**.

Comme attendu, l'indium adopte une géométrie tétraédrique déformée, due à la coordination du carbène (**Figure 3**). La distance In-Carbène (2.292(6) Å) est plus longue que celles des dérivés du type IMes-InMe₂Cl (2.267 Å) ou IMes-InMe₂OTf (2.143 Å). De même, cette distance est significativement plus longue que celle de son analogue aluminique **1a** (2.101(3) Å). L'adduit **1e** est stable en solution et aucune dissociation n'est observable en RMN, tout comme pour ses homologues **1d**, **1e** et **2e**. D'ailleurs, ces composés organométalliques sont stables à l'air, indiquant le caractère stabilisant des carbènes *N*-hétérocycliques pour ces espèces.

II. Synthèse des complexes d'aluminium portés par le ligand carbène *N*-hétérocyclique encombré I^tBu : formation de complexes anormaux

Les carbènes méso-ioniques¹⁵ ou carbènes anormaux sont des NHCs dans lesquels le centre métallique est coordonné par le carbone en position C₄ et non par le carbone en position C₂ comme la plupart des carbènes (**Schéma 9**).

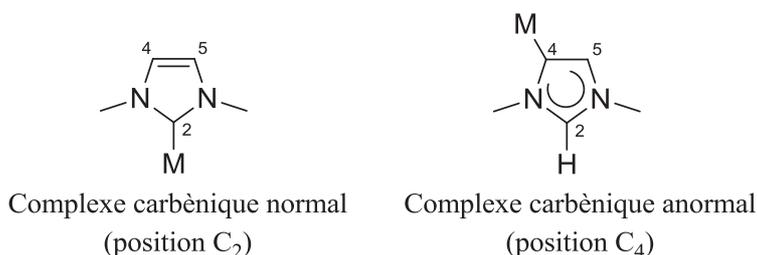


Schéma 9 : Mode de coordination du carbène normal (C₂) et du carbène anormal (C₄).

Cette réactivité a initialement été observée par Crabtree *et al*, lors de la réaction entre un imidazolium fonctionnalisé par une pyridine et un précurseur d'iridium IrH₅(PPh₃)₂ (**Schéma 10**).¹⁶

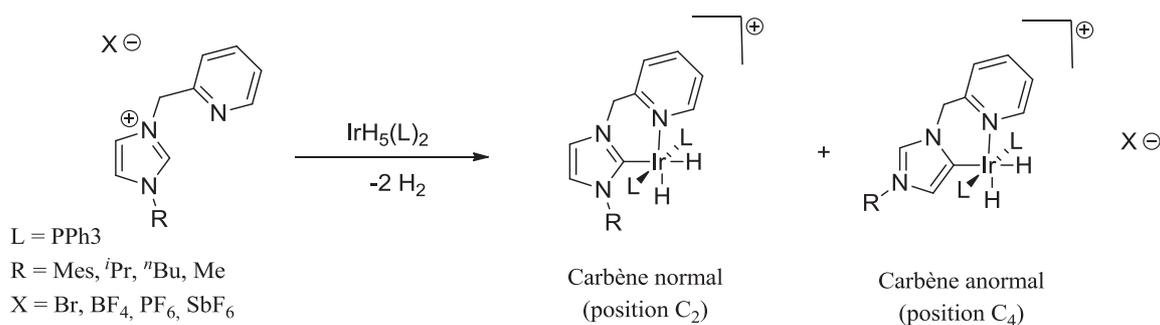


Schéma 10 : Première observation de la formation de carbènes anormaux.

Depuis, un bon nombre de complexes anormaux ont été décrits dans la littérature, principalement avec des métaux du block d et f (Fer, Palladium, Ruthéniu, *etc.*).¹⁷ Cependant, seuls quelques exemples de carbènes anormaux ont été isolés avec des éléments principaux du tableau périodique, comme le Bore,¹⁸ ou le Phosphore.¹⁹ L'un des principaux facteurs permettant la formation de ce type de complexe est l'encombrement stérique.

La suite de l'étude s'est alors concentrée sur la formation d'adduit NHC- AlR_3 , avec des carbènes *N*-hétérocycliques portant des substituants *tert*-butyl, puisque ces NHCs sont plus encombrants que leurs analogues Mes et Dipp (**Tableau 4**).^{11b} La raison d'orienter les investigations vers la synthèse de NHCs encombrés repose sur la volonté de former des cations Al plus stables car mieux protégés stériquement.^{11b}

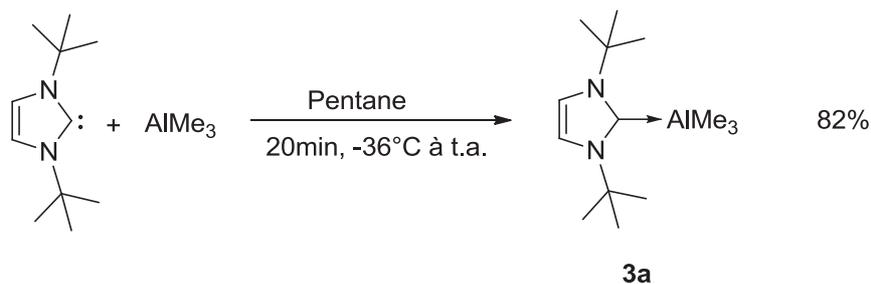
NHC	% V_{occ} (NHC)IrCl(CO) ₂
IMes	33.8
IDipp	34.5
I ^t Bu	37.6

Tableau 4 : Paramètre stérique % V_{occ} des ligands utilisés.

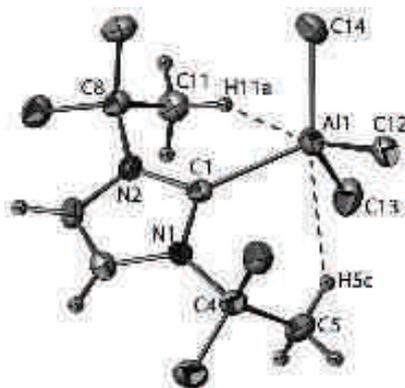
L'étude se portera donc sur la coordination de la version insaturée (I^tBu) et saturée (SI^tBu) (*vide infra*) de ce ligand avec différents précurseurs des métaux du groupe 13. La coordination de ces deux ligands sur les métaux du groupe 13 n'a jamais été étudiée à ce jour. Leur combinaison a permis de mettre en évidence des réactivités originales.

1. Synthèse de complexes normaux et anormaux avec AlMe_3

Tout d'abord, le protocole décrit pour les carbènes *N*-hétérocycliques portant des groupements aryls a été utilisé pour synthétiser le complexe I^tBu- AlMe_3 (toluène, -36°C à t.a., 20h). Cependant la réaction conduit à la formation de trois produits, dont un majoritaire qui correspond à l'adduit désiré. Pour empêcher la formation des deux produits minoritaires (*vide infra*), la nature du solvant de synthèse a été modifiée pour obtenir, par précipitation, le complexe **3a** souhaité avec un bon rendement (82%) (**Schéma 12**).

Schéma 12 : Synthèse du complexe $t\text{Bu-AlMe}_3$.

En RMN ^{13}C , un signal à 178.9 ppm peut être attribué au carbone coordonné (résonance différente pour le carbone libre, $\delta = 213.2$ ppm). La coordination du carbone est confirmée grâce aux données RMN ^{27}Al , avec un déplacement chimique caractéristique de l'aluminium tétracoordiné ($\delta = 150.9$ ppm). La recristallisation du complexe **3a** permet de confirmer la formation de l'adduit par diffraction des rayons X, avec une distance Al-carbone égale à 2.162(2) Å, soit la distance la plus longue rapportée à ce jour (**Figure 4**). Cette distance est plus longue que celles observées pour les dérivés **1a** et **2a** (2.101(3) Å et 2.105(4) Å respectivement).



Sélection de longueurs de liaisons (Å)	Sélection d'angles (°)	Interactions de vdW (Å)
Al(1)-C(1) = 2.162(2)	N(2)-C(1)-Al(1) = 128.2(1)	Al(1)...H(5c) = 2.58(1)
Al(1)-C(12) = 2.007(2)	N(1)-C(1)-Al(1) = 128.7(1)	Al(1)...H(11a) = 2.54(1)
Al(1)-C(13) = 1.990(2)		
Al(1)-C(14) = 2.003(2)		

Figure 4: Structure cristalline du complexe **3a**.

Les distances entre certains atomes d'hydrogène et l'atome d'aluminium [$\text{Al}\dots\text{H}(5\text{c}) = 2.58(1)$ et $\text{Al}(1)\dots\text{H}(11\text{a}) = 2.54(1)$ Å] sont beaucoup plus courtes que la somme des rayons de van der Waals correspondants ($r_{\text{H}} = 1.20$ Å et $r_{\text{Al}} = 2.05$ Å). Ceci suggère que l'encombrement stérique autour du métal est important dans le complexe **3a**. Aucune dissociation de l'adduit n'est cependant observable par RMN (t.a., C_6D_6) ; toutefois ce composé est instable dans des solvants coordinants comme le THF. En effet, en présence de THF, le complexe **3a** s'isomérise rapidement (1 h. dans le THF) et quantitativement à température ambiante pour aboutir au complexe anormal **4a**, où AlMe_3 est lié au cycle imidazolium en position C_4 (**Schéma 13**). Comme indiqué par l'ensemble des données structurales décrites ci-dessous, la force motrice de la conversion de **3a** en **4a** est la diminution de l'encombrement.

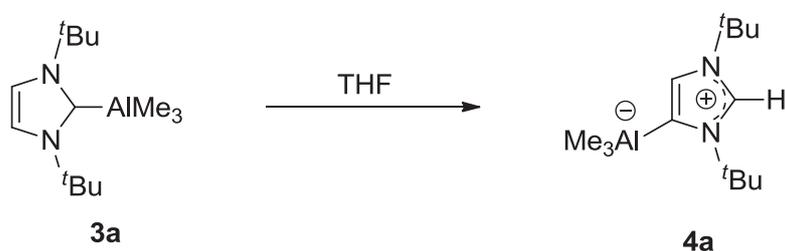
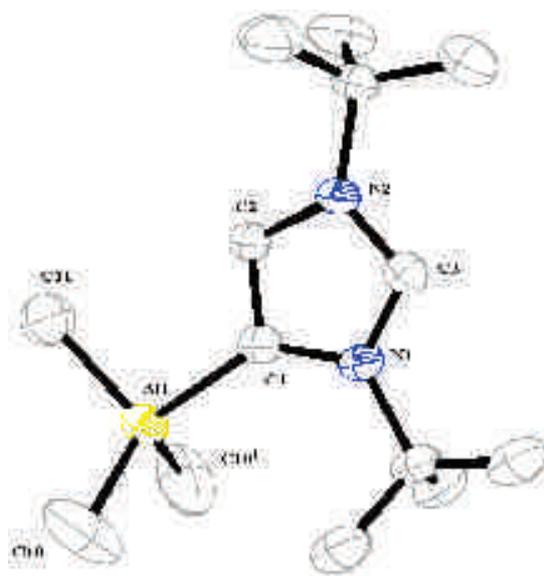


Schéma 13 : Formation du complexe anormal **4a**.

La formation du complexe anormal **4a** a pu être confirmée par diffraction des rayons X d'un monocristal (**Figure 5**).



Sélection de longueurs de liaisons (Å)	Sélection d'angles (°)
Al(1)-C(1) = 2.067(3)	Al(1)-C(1)-N(1) = 138.4(2)
Al(1)-C(10) = 1.989(3)	Al(1)-C(1)-C(2) = 119.1(2)
Al(1)-C(11) = 1.978(4)	

Figure 5: Structure cristalline du complexe **4a**.

Pour le complexe **4a**, une décompression stérique est observée par la diminution de la liaison Al-Carbène (Al(1)-C(1) = 2.067(3) Å). Cette distance est comprise entre une distance classique d'une liaison σ Al-C (~1.98 Å) et celle de la liaison Al-C_{carbène} (2.162(2) Å) observée dans l'adduit simple **3a**.¹⁶⁻¹⁹ Les paramètres structuraux de l'hétérocycle sont en accord avec ceux des carbènes anormaux décrits dans la littérature.¹⁷ La perte de symétrie due à ce type de coordination est confirmée grâce aux données RMN avec le dédoublement de tous les signaux du ligand. De plus, en RMN ¹³C, le blindage du déplacement chimique du carbone carbénique est également caractéristique pour ce type de molécules (δ = 155.9 ppm au lieu de 174.3 ppm pour le complexe **3a**). Des calculs de charges atomiques dans les molécules **3a** et **4a** (AIM Charges) mettent en évidence le caractère anionique du carbène anormal (-0.06) par rapport à son analogue normal (+0.56). Les charges correspondantes à l'entité AlMe₃ sont quand à elles très peu affectées par la nature du carbène (+2.35 et +2.38 pour respectivement **3a** et **4a**).

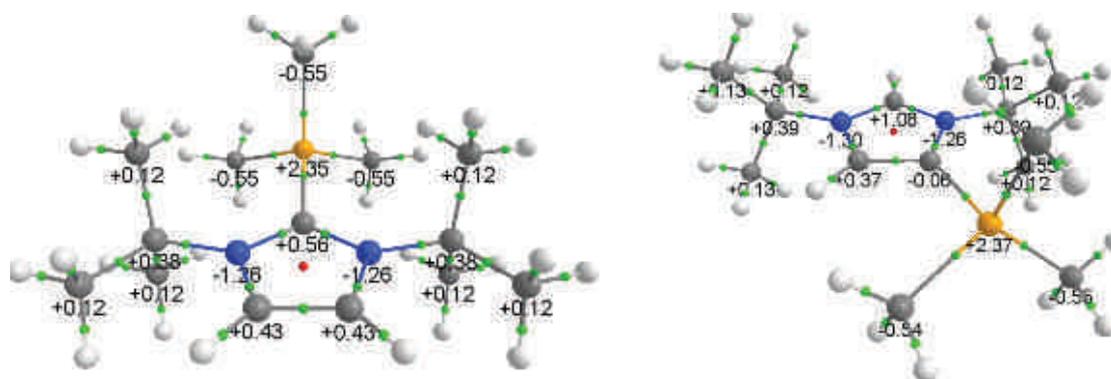


Figure 6: Charges AIM calculées pour l'adduit simple **3a** et le complexe anormal **4a**.

Ces données peuvent être appuyées par le calcul des indices de liaisons de Wiberg (NBO Wiberg bond indices). La valeur des indices pour les liaisons Al-Carbène (0.4397 et 0.4340 respectivement pour **3a** et **4a**) confirment que ce sont des liaisons covalentes à fort caractère ionique. D'autre part, peu de changements sur la nature des liaisons sont observables entre ces deux complexes, sauf pour celles impliquant le carbone C₂ (**Tableau 5**).

Structure	N ₁ -C ₂	C ₂ -N ₃	N ₃ -C ₄	C ₄ -C ₅	C ₅ -N ₁	N ₁ -C ₇	N ₃ -C ₆	C ₂ /C ₅ -Al
3a	1.2699	1.2699	1.1198	1.6322	1.1198	0.8588	0.8588	0.4397
4a	1.2945	1.2974	1.0930	1.6334	1.1020	0.8580	0.8570	0.4340

Tableau 5 : Indices de liaisons de Wiberg pour **3a** et **4a**.

Ainsi, l'ensemble des données permettent de confirmer la formation d'un complexe anormal d'aluminium pour la première fois. C'est également un des rares exemples de ce type de complexes, incluant un des éléments principaux, avec ses analogues de Bore¹⁸ ou de Phosphore.¹⁹

2. Synthèse de complexes normaux et anormaux avec des précurseurs aluminiques plus encombrés

Par la suite, la chimie de coordination de ces ligands carbènes *N*-hétérocycliques avec le trichlorure d'aluminium a été étudiée pour évaluer l'influence de l'acidité de Lewis sur les structures des complexes obtenus. Pour ce faire, le mode opératoire décrit précédemment a été adapté car ce précurseur n'est pas soluble dans le toluène, ni dans le pentane. Ainsi, un minimum d'éther a été rajouté permettant la synthèse du complexe **3b** (Schéma 14). Les complexes formés ci-dessous sont très sensibles à l'air et à la moindre trace d'eau dans le milieu, donc difficiles à manipuler.

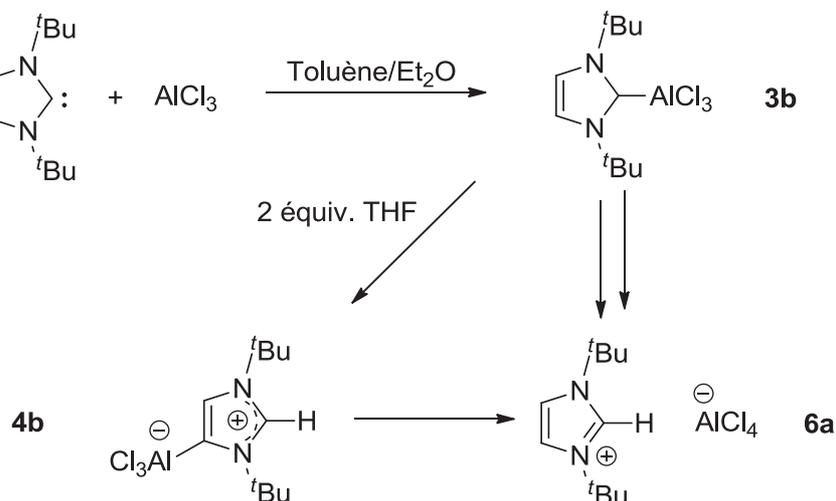
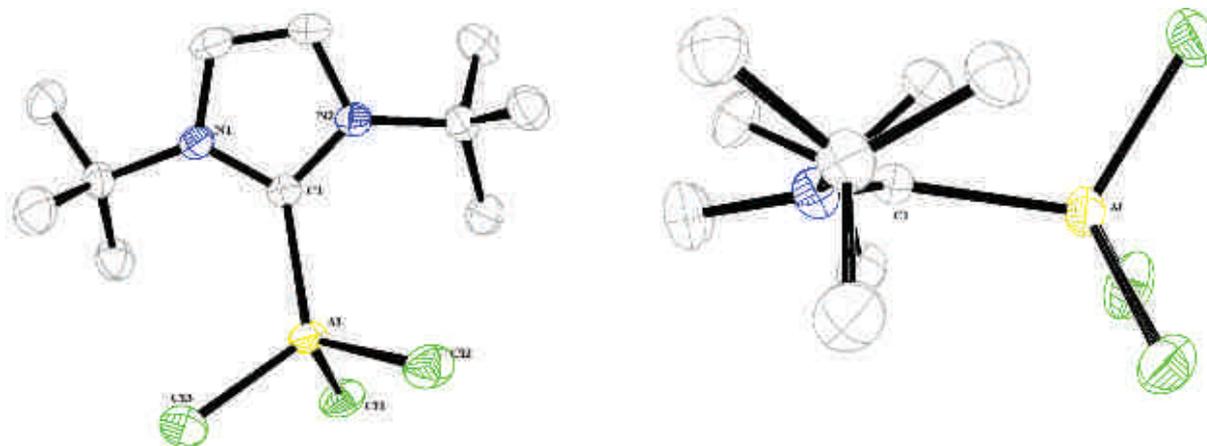


Schéma 14 : Synthèse des différents complexes NHC-AlCl₃.

La réaction de l'*t*Bu avec un équivalent d'AlCl₃ forme l'adduit correspondant **3b**, comme déduit des données RMN. En particulier, le déplacement chimique caractéristique du carbène est beaucoup plus blindé avec AlCl₃ (signal large à 161.1 ppm au lieu de 178.9 pour l'adduit

NHC-AlMe₃ correspondant **3a**) du fait de la forte acidité de Lewis de l'entité AlCl₃ vs. AlMe₃. Malgré sa sensibilité à l'air, le complexe **3b** a pu être caractérisé par diffraction des rayons X (Figure 7).



Sélection de longueurs de liaisons (Å)	Sélection d'angles (°)
Al-C(1) = 2.057(2)	C(1)-Al-Cl(1) = 111.57(7)
Al-Cl(2) = 2.1496(10)	C(1)-Al-Cl(2) = 109.75(8)
Al-Cl(3) = 2.1505(10)	C(1)-Al-Cl(3) = 116.53(8)
Al-Cl(1) = 2.1350(14)	

Figure 7 : Structure cristalline du complexe **3b**.

La distance de la liaison aluminium-carbène du complexe **3b** (2.057(2) Å) est plus importante que celle des complexes NHC-AlCl₃ décrits préalablement (2.009(5) à 2.035(3) Å).^{6f,6g,21} L'observation d'un angle primitif (Pitch angle) entre le plan de l'hétérocycle NHC et l'axe de la liaison Al-Carbène (16.21°) atteste une nouvelle fois le caractère encombré de l'adduit. Ce type d'angle est généralement observé avec les métaux alcalins et alcalino-terreux lorsque la liaison Métal-Carbène est longue (Schéma 15).²⁰

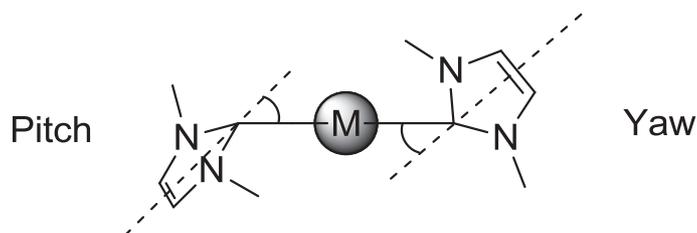


Schéma 15: Angle "pitch" et angle "Yaw".

L'adduit **3b** formé est très instable en solution et on observe rapidement la formation quantitative du complexe **6a** dans le CH_2Cl_2 (10h.), composé du sel d'imidazolium correspondant associé à l'anion AlCl_4^- . Ce type de réactivité a déjà été observé à une reprise par Roesky *et al.* en faisant réagir directement le carbène 1,3-di-diisopropylphénylimidazol-2-ylidène avec AlCl_3 dans le THF. Cependant, l'adduit simple NHC-AlCl_3 n'avait pas été auparavant isolé dans leur cas, certainement à cause du solvant de réaction (THF).²¹

Le complexe Al-NHC anormal **4b** se forme quasi quantitativement en faisant réagir l'adduit normal **3b** avec 2 équiv. de THF mais il est primordial d'utiliser des solvants parfaitement anhydres (2 équiv. de THF, CD_2Cl_2 , t.a., **Schéma 14**) afin d'éviter la formation du sel d'imidazolium **6a**. En RMN, le dédoublement des signaux permet de confirmer ce type de structure. Le déplacement chimique du carbène subit également un blindage (signal large à 142.1 ppm) par rapport à l'adduit simple (161.1 ppm). En solution (THF), le complexe **4b** se transforme également en complexe **6a**, mais plus lentement que le complexe **3b**, car moins réactif. Il est intéressant de noter que ce type de réactivité n'avait pas encore été observé avec les complexes de type NHC-AlX_3 (X = halogénures) décrits dans la littérature.^{6f,6g,21}

Dans un second temps, la chimie de coordination du ligand $t\text{Bu}$ avec des précurseurs aluminiques simples, commerciaux et plus encombrants du type AlR_3 (R = Et, $t\text{Bu}$) a été étudiée afin de confirmer l'importance de l'encombrement stérique dans la formation de complexes anormaux. Avec AlEt_3 , la synthèse de l'adduit simple **3c** ou celle du complexe anormal **4c** est contrôlée par la nature du solvant. En effet, l'utilisation d'un solvant peu coordinant (toluène) favorise la formation quantitative de l'adduit classique, alors que l'utilisation d'un solvant coordinant (THF) favorise directement la formation quantitative du complexe anormal (**Schéma 16**).

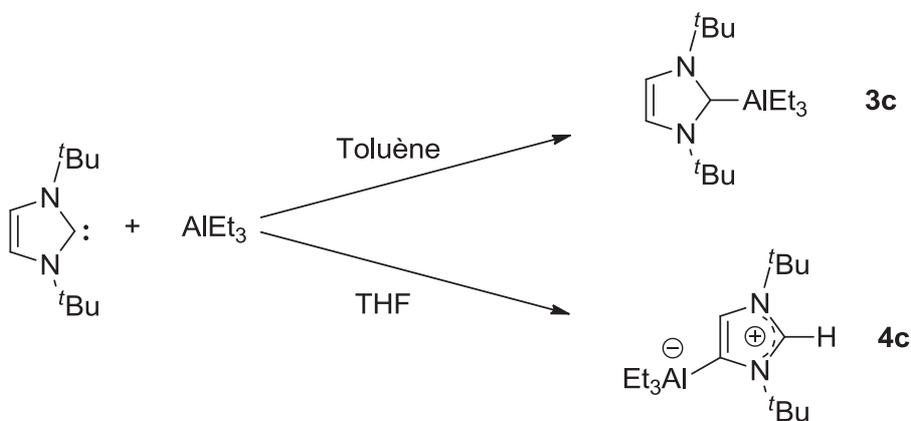
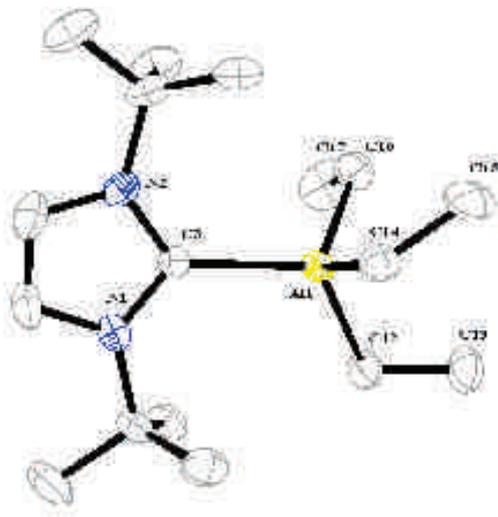


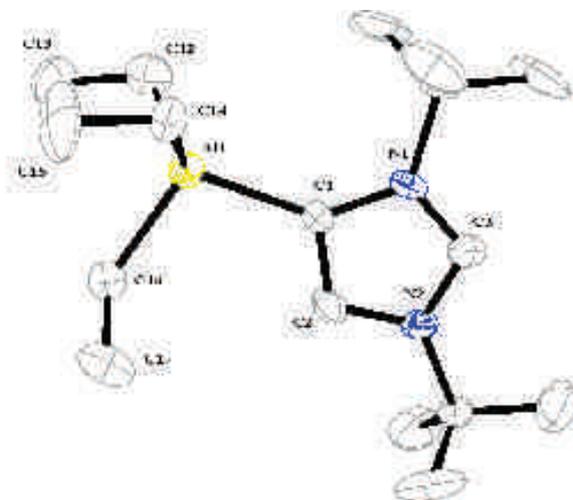
Schéma 16 : Synthèse de l'adduit simple **3c** et du complexe anormal **4c**.

Les données RMN obtenues sont cohérentes avec les structures proposées et sont en accord avec les structures obtenues par diffraction des rayons X (**Figure 8 et 9**) même si les données cristallographiques ne sont pas de bonne qualité. Néanmoins les distances Al-Carbène pour les complexes **3c** et **4c** (respectivement 2.178 Å et 2.060 Å) sont proches de celles mesurées pour leurs analogues **3a** et **3b** (respectivement 2.162 Å et 2.057 Å).



Sélection de longueurs de liaisons (Å)	Sélection d'angles (°)
Al(1)-C(3) = 2.178(4)	C(16)-Al(1)-C(3) = 112.3(2)
Al(1)-C(12) = 2.017(5)	C(14)-Al(1)-C(3) = 102.58(19)
Al(1)-C(14) = 2.014(5)	C(12)-Al(1)-C(3) = 118.64(18)
Al(1)-C(16) = 2.013(5)	

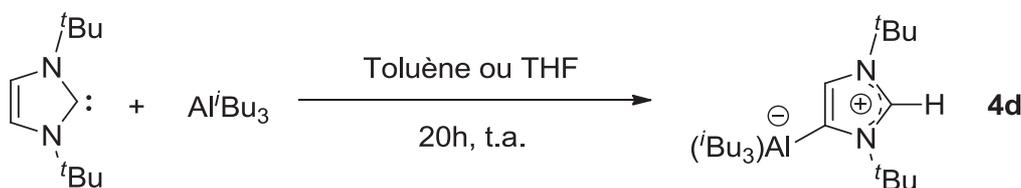
Figure 8 : Structure cristalline du complexe **3c**.



Sélection de longueurs de liaisons (Å)	Sélection d'angles (°)
Al(1)-C(1) = 2.060(8)	C(12)-Al(1)-C(1) = 113.5(4)
Al(1)-C(12) = 2.012(10)	C(14)-Al(1)-C(1) = 111.3(3)
Al(1)-C(14) = 2.006(9)	C(16)-Al(1)-C(1) = 103.8(4)
Al(1)-C(16) = 2.008(9)	

Figure 9 : Structure cristalline du complexe **4c**.

Avec le *Tibal* ou Al^iBu_3 , l'encombrement stérique empêche la formation d'un adduit simple et favorise celle du complexe anormal **4d**, que ce soit dans le toluène ou le THF (Schéma 17).

Schéma 17 : Synthèse du complexe anormal **4d**.

Cependant, un suivi RMN de la réaction de iBu avec Al^iBu_3 permet l'observation de la formation initiale et quantitative de l'adduit normal $NHC-Al^iBu_3$ (C_6D_6 , t.a., 1h). En effet, le déplacement caractéristique du carbone ($\delta = 189$ ppm au lieu de 213.2 ppm pour le carbone libre) confirme la formation préalable de l'adduit avant isomérisation en complexe anormal **4d** ($\delta_{\text{carbone}} = 156.4$ ppm). Ainsi, l'encombrement stérique résultant de la combinaison iBu et Al^iBu_3 est si important que seul le complexe **4d** peut être isolé. L'adduit normal se dissocie certainement avant de s'isomériser. En ce sens, l'association iBu/Al^iBu_3 se comporte comme une paire de Lewis frustrée.²²

Par conséquent, selon l'encombrement stérique du précurseur métallique utilisé, il est possible ou non d'isoler les adduits classiques de type $NHC-AlR_3$ ($R = Me, Cl, Et$). La réaction d'isomérisation en complexes anormaux est favorisée avec l'augmentation stérique des groupements alkyls ($R = iBu$), mais aussi par la présence de solvant coordinant.

3. Synthèse de complexes normaux et anormaux avec des précurseurs de gallium et d'indium

La suite logique de ces travaux était de voir s'il était possible d'étendre cette réactivité préalablement observée (formation de complexes anormaux) à des complexes de gallium et d'indium. Le choix s'est donc porté sur l'association de précurseurs $GaMe_3$ et $InMe_3$, possé-

dant *à priori* les bonnes propriétés stériques pour observer ce type de réactivité (**Tableau 6**). En effet, le rayon ionique de ces deux métaux étant plus important que celui de l'aluminium(III),²³ l'encombrement stérique devrait donc être plus conséquent.

	Aluminium	Gallium	Indium
Rayon ionique (Å)	0.535	0.620	0.800
Rayon de liaison de coordination dans M(III) (Å)	1.25	1.25	1.50
Electronégativité (échelle de Pauling)	1.61	1.81	1.78

Tableau 6 : Propriétés générales de métaux du groupe 13.

La synthèse des adduits de type $t\text{Bu-NHC-MMe}_3$ ($M = \text{Ga}$ et In) a été réalisée selon le même mode opératoire que leurs analogues aluminium (**Schéma 18**).

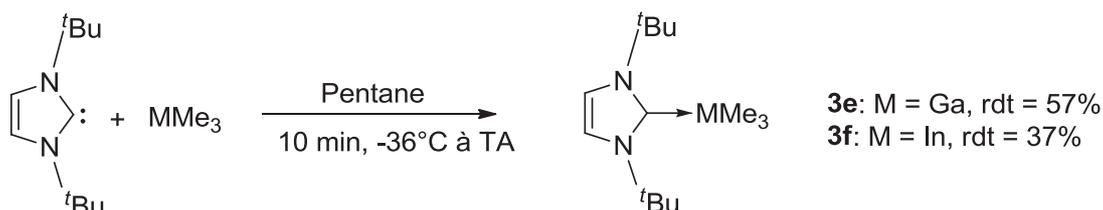


Schéma 18 : Synthèse des adduits **3e** et **3f**.

En descendant dans la colonne du groupe 13, on augmente l'encombrement stérique du précurseur MMe_3 ($M = \text{Ga}$, In). Ainsi, l'association NHC/MMe_3 ($M = \text{Ga}$ et In) est susceptible d'avoir un caractère de paire de Lewis frustrée, à l'instar de son analogue $\text{NHC}/\text{Al}^t\text{Bu}_3$. Les spectres RMN confirment la structure des complexes **3e** et **3f**. En RMN ^{13}C , les déplacements chimiques du carbène sont également cohérents avec la formation de l'adduit ($\delta = 183.7$ et 183.8 ppm respectivement). Cependant, ces complexes semblent être instables en solution (quelque soit la nature du solvant), car ils se réarrangent rapidement en complexes anormaux **4e** et **4f** correspondants (**Schéma 19**).

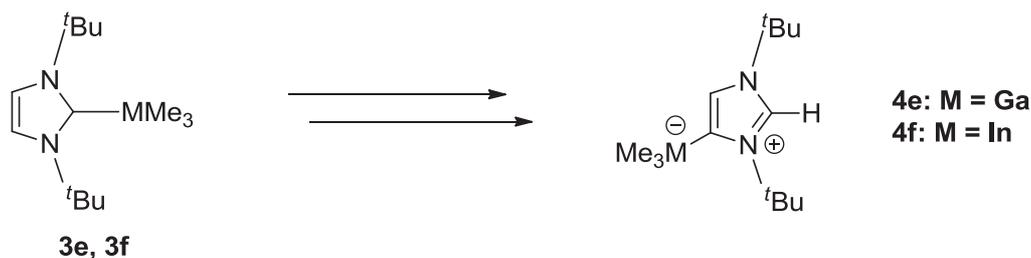
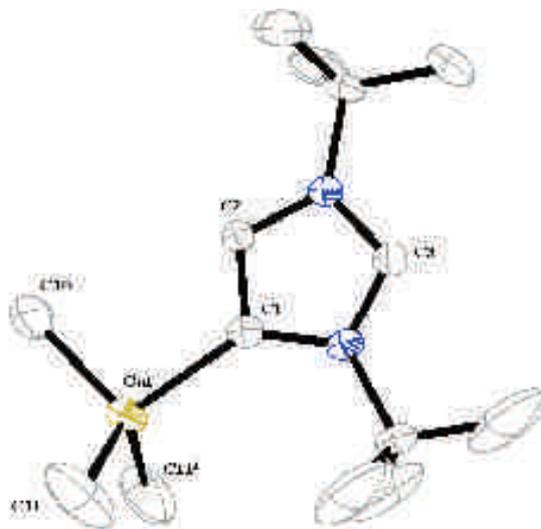


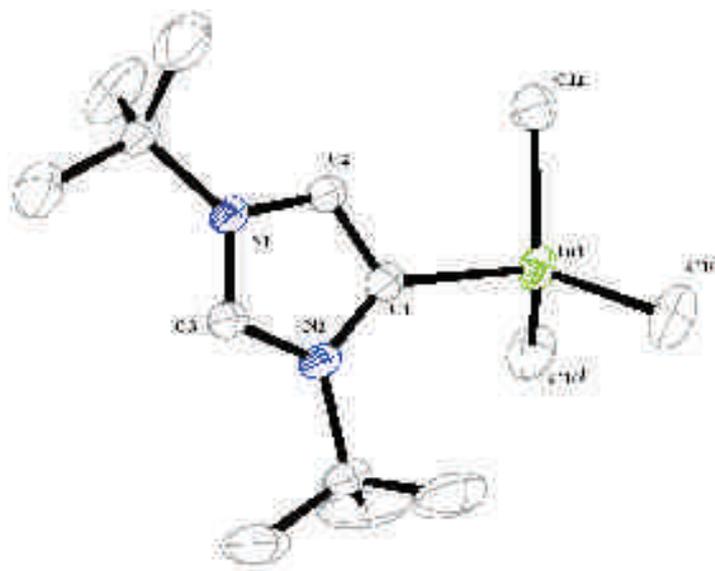
Schéma 19 : Formation de complexes anormaux de gallium et d'indium.

Des recristallisations des complexes **3e** et **3f** (Pentane, -36°C) ont permis l'obtention de cristaux de qualité suffisante pour la diffraction des rayons X. Cependant, les structures ne correspondent pas à celle des adduits **3e** et **3f**, mais à celle des complexes anormaux **4e** et **4f** (**Figure 10** et **11**). Ce résultat démontre l'instabilité de ces adduits en solution et leur tendance à s'isomériser, même à basse température.



Sélection de longueurs de liaisons (Å)	Sélection d'angles ($^{\circ}$)
Ga(1)-C(1) = 2.076(4)	C(10)-Ga(1)-C(11) = 110.23
Ga(1)-C(10) = 1.998(6)	C(10)-Ga(1)-C(1) = 100.96(18)
Ga(1)-C(11) = 2.001(4)	C(11)-Ga(1)-C(1) = 112.39(13)

Figure 10 : Structure cristalline du complexe **4e**.



Sélection de longueurs de liaisons (Å)	Sélection d'angles (°)
In(1)-C(1) = 2.272(2)	C(10)-In(1)-C(1) = 110.66(7)
In(1)-C(10) = 2.193(3)	C(11)-In(1)-C(1) = 98.30(10)
In(1)-C(11) = 2.201(2)	C(10)-In(1)-C(11) = 112.96(8)

Figure 11 : Structure cristalline du complexe **4f**.

Pour le complexe **4f**, la distance In-Carbène est beaucoup plus importante (2.272(2) Å) que celle des complexes d'aluminium **4a** (2.067(3) Å) et de gallium **4e** (2.076(4) Å). Ces complexes anormaux de gallium et indium sont les premiers décrits à ce jour. À l'instar du complexe aNHC-Al^tBu₃ **4d**, aucun solvant coordinant n'est nécessaire pour former les complexes **4e** et **4f**, car l'encombrement stérique autour du métal est très important.

III. Étude cinétique et théorique du réarrangement de l'adduit simple **3a** en complexes anormal **4a**

Dans le paragraphe précédent, la synthèse de plusieurs complexes anormaux d'aluminium a été décrite (**4a-f**). Les premières constatations indiquent que le moteur de la réaction (isomérisation de l'adduit simple en complexe anormal) est la décompression stérique via un mécanisme qui reste à étudier. Cette partie fait donc l'objet d'une étude cinétique qualitative appuyée par des calculs théoriques afin de mieux comprendre le mécanisme de réarrangement observé.

1. Étude cinétique du réarrangement de **3a** en **4a**

Cette étude portera uniquement sur l'isomérisation du complexe **3a** en **4a** (Schéma 20). Pour les autres précurseurs métalliques, soit le réarrangement est trop rapide pour pouvoir faire l'objet d'une étude cinétique (complexes **3c** à **3f**), soit la formation du complexe **6a** (imidazolium + AlCl_4^-) est observée (complexe **3b**).

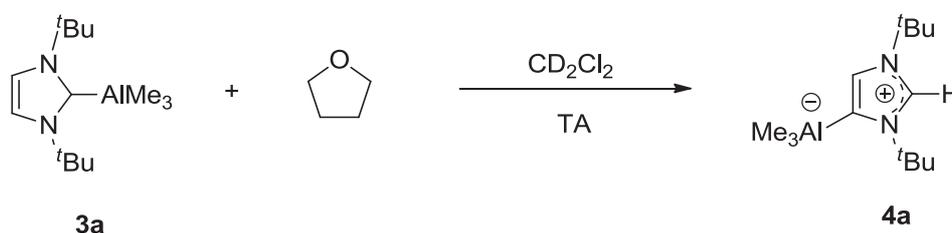


Schéma 20 : Conditions générales de l'étude cinétique.

a. Dissociation de l'adduit **3a**

Comme discuté précédemment, le complexe **3a** se réarrange très rapidement dans un solvant coordinant comme le THF (Schéma 13). Ainsi, la présence d'une base de Lewis tel que le THF doit jouer un rôle important dans cette réaction et c'est pourquoi ce solvant a été sélectionné comme réactif lors de cette étude (Schéma 20).

En guise d'études préliminaires, un suivi RMN de la réaction de l'adduit **3a** avec un équivalent de THF a été effectué (Schéma 20). Ces données RMN montrent que le complexe **3a** se dissocie au cours de la réaction en carbène (**C**) et en adduit THF- AlMe_3 (**I**), contrairement à ses homologues **1a** (IMes-AlMe_3) et **2a** (IDipp-AlMe_3) qui sont stables dans ces conditions. Cependant, il est nécessaire d'utiliser deux équivalents de THF pour dissocier immédiatement

et quantitativement l'adduit **3a** en les composés de **C** et **1** (CD_2Cl_2 , t.a.) (**Schéma 21**). Par conséquent, la réaction de dissociation de l'adduit **3a** (**étape 1**, **Schéma 21**) est la première étape limitante de la réaction de réarrangement.

Dans un second temps, le mélange binaire **C** + THF- AlMe_3 (CD_2Cl_2 , t.a.) est converti beaucoup plus lentement en le composé réarrangé **4a** (et un équiv. de THF) dans ces conditions réactionnelles. L'**étape 2** (**Schéma 20**) apparaît comme la seconde étape limitante du réarrangement de **3a** en **4a** et a fait l'objet de l'étude cinétique par RMN.

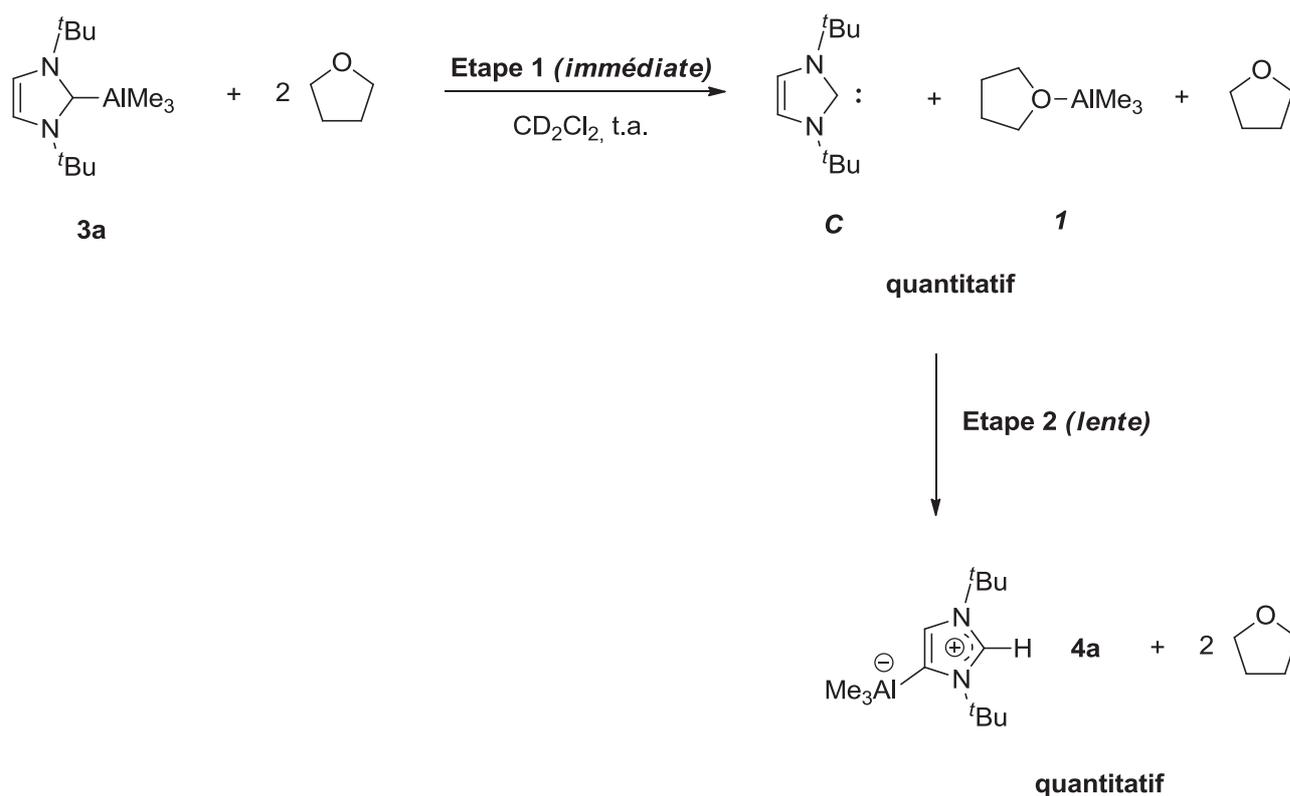
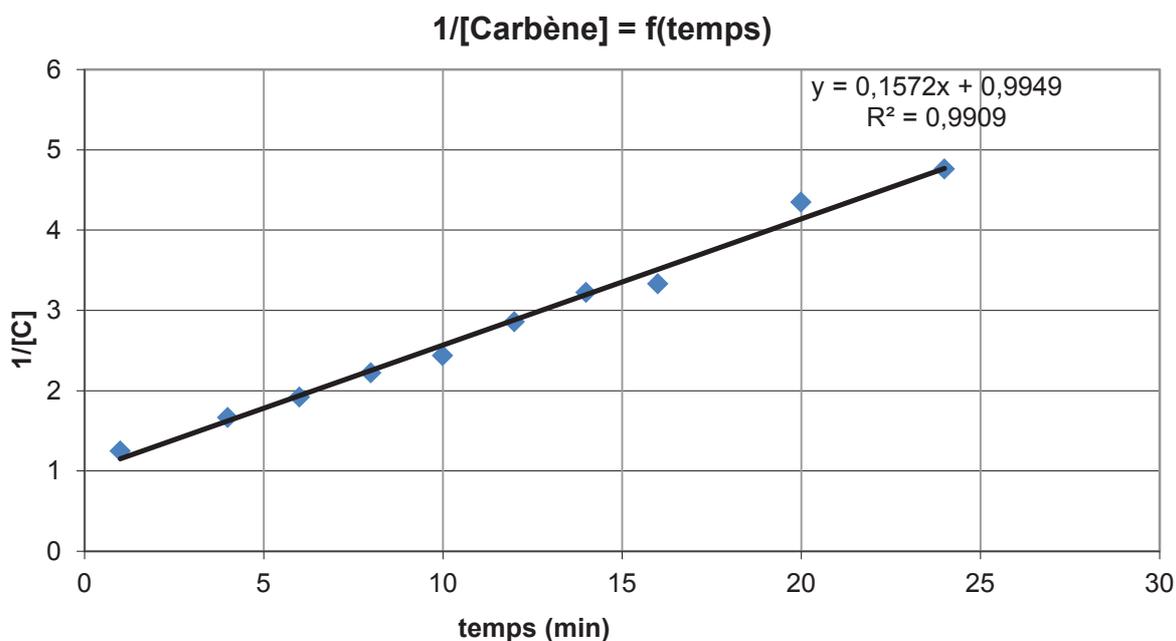


Schéma 21 : Dissociation de l'adduit **3a** et formation du carbène correspondant **C** et de l'adduit THF- AlMe_3 **1**.

b. Étude cinétique de l'étape 2

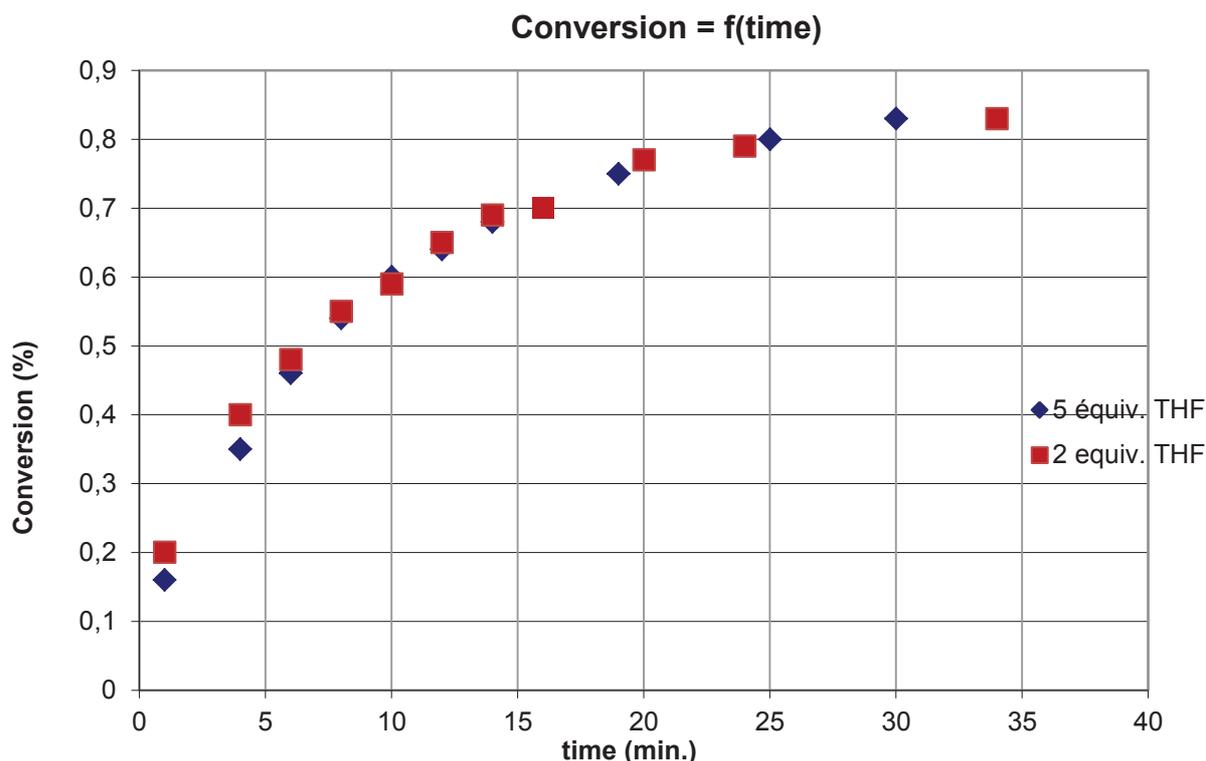
Les conditions expérimentales suivantes ont été utilisées pour l'étude de la cinétique de l'étape 2 : $[3a] = 1M$, 2 équiv. THF, CD_2Cl_2 , température ambiante (conditions dans lesquelles la formation quantitative de **4a** est observée en 30 min.). La réaction de conversion du mélange 1/1 C/I est d'ordre 2 apparent par rapport au carbène C (ou I), avec une constante de vitesse égale à $0.16 L.mol^{-1}.min^{-1}$ (**Graphique 1**).

Afin d'étudier l'influence du THF sur la vitesse réactionnelle de l'étape 2, cinq équivalents de THF ont été mis à réagir dans ces mêmes conditions expérimentales ($[3a] = 1M$, CD_2Cl_2 , t.a.). L'utilisation d'un large excès de THF (5 équiv.) ne modifie pas la vitesse de réaction (**Graphique 2**). Le THF ne semble donc pas être impliqué dans l'étape cinétiquement déterminante amenant à la formation de **4a** (à l'inverse de l'étape 1).



Condition : 2 équiv. de THF, $[3a]_0 = 1M$, CD_2Cl_2 , t.a.

Graphique 1 : Formation du complexe **4a** selon une réaction d'ordre 2 apparent.



Condition : 2 ou 5 équiv. de THF, $[3a]_0 = 1M$, CD_2Cl_2 , t.a.

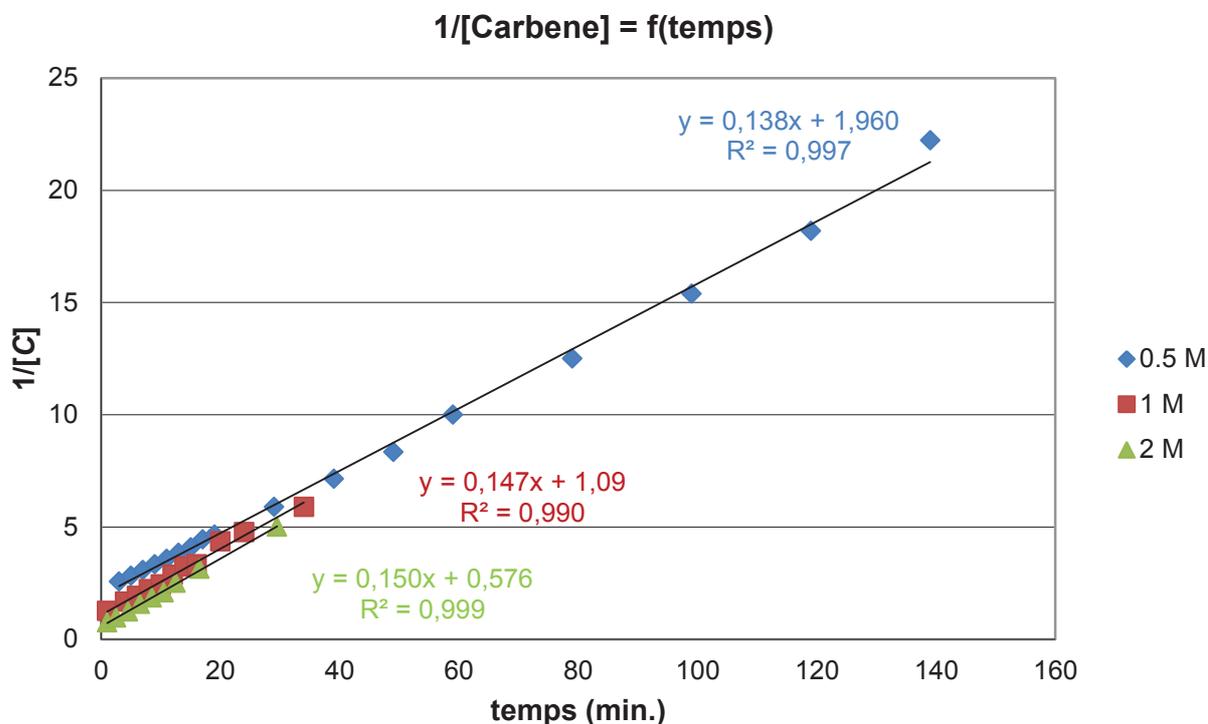
Graphique 2 : Aucune influence du THF sur l'étape 2 du réarrangement.

Ensuite, la formation du complexe **4a** a été étudiée à différentes concentrations de l'adduit **3a** (0.5M, 1M, 2M et 3M), donc de carbène **C** (à l'issue de la première étape), selon le protocole décrit dans le **Schéma 21**. Les résultats montrent que la constante de vitesse ne varie quasiment pas en fonction de la concentration en adduit **3a** (**Tableau 7**).

Concentration en adduit 3a	k_{obs} ($L \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$)	$t_{1/2}$ (min)
0.5 M	0.14	15
1 M	0.15	6
2 M	0.15	3
3 M	0.16	2

Tableau 7: Valeur des constantes de vitesse et des temps de demi-réaction en fonction de la concentration en adduit **3a**.

Les temps de demi-réaction sont cohérents avec un ordre de réaction apparent de 2 par rapport au carbène (ou l'adduit THF-AlMe₃).

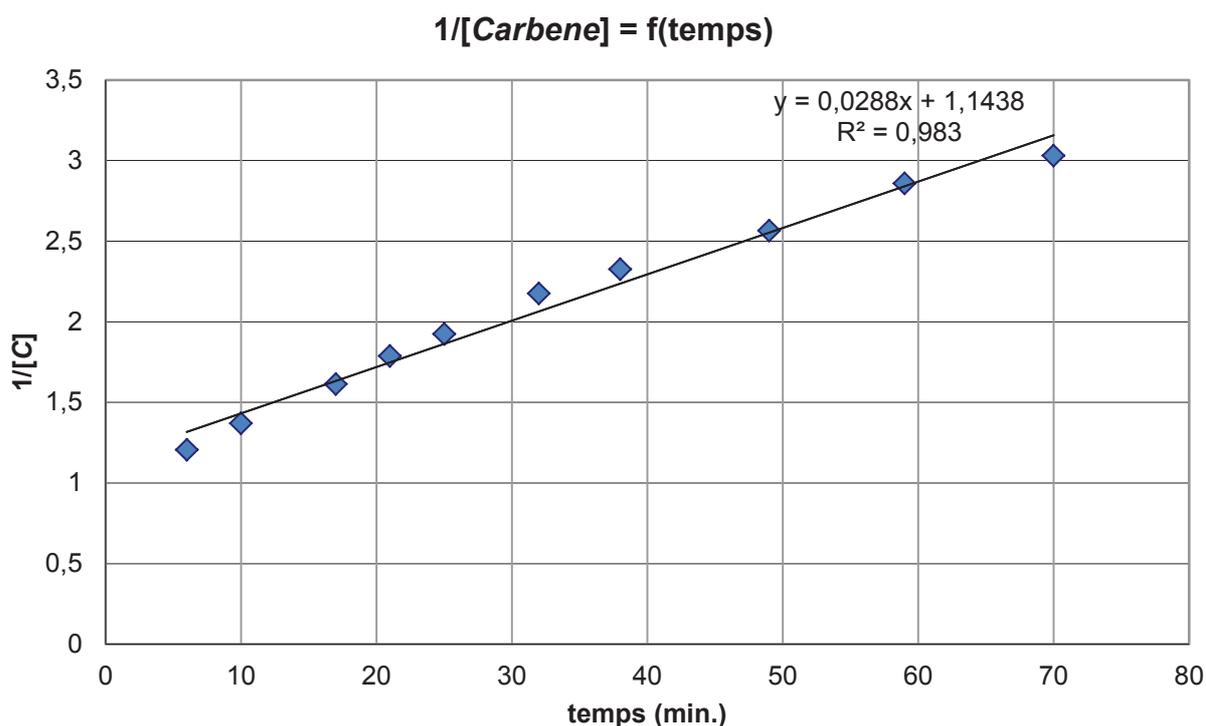


Conditions : variation de [3a]₀, 2 équiv. de THF, CD₂Cl₂, t.a.

Graphique 3 : Vitesse de formation du complexe **4a** en fonction de la concentration en adduit **3a**.

Par conséquent, l'utilisation de deux équivalents de THF par rapport à l'adduit **3a** permet de dissocier ce dernier immédiatement et quantitativement (**étape 1**). Dans ces conditions réactionnelles, la loi de vitesse de la réaction de réarrangement ne dépendra donc que de l'**étape 2**. Or, les cinétiques effectuées montrent que l'ordre apparent de réaction de cette étape limitante est de 2 par rapport au carbène (**C**) avec une concentration [**C**] étant égale à celle de l'adduit THF-AlMe₃ (**I**) tout au long de la deuxième étape du réarrangement.

Afin de sonder l'influence de la nature de l'adduit (Base-AlMe₃) sur la vitesse de réarrangement en **4a**, la pyridine a été utilisée comme base de Lewis. En utilisant les mêmes conditions expérimentales que précédemment ([**3a**] = 1M, 2 équiv. de Pyridine, CD₂Cl₂, t.a.), l'ordre de la réaction est également de 2 par rapport au carbène, mais avec une vitesse très inférieure à celle observée avec le THF ($k_{\text{obs}} = 0,028 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ au lieu de $0,16 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ pour le THF, **Graphique 4**). Cette expérience prouve que la vitesse de la réaction dépend de la nature de l'adduit formé (Base-AlMe₃).



Condition : $[3a]_0 = 1M$, 2 équiv. de Pyridine, CD_2Cl_2 , t.a.

Graphique 4 : Vitesse de formation du complexe **4a** en présence de pyridine.

De plus, pour vérifier que la vitesse de réaction dépend de la concentration en adduit **1**, nous avons fait réagir l'adduit **3a** avec deux équivalents d' $AlMe_3$ et 4 équivalents de THF (**Schéma 22**), afin de former à l'issue de la première étape, trois équiv. de l'adduit **1** pour un équiv. de carbène.

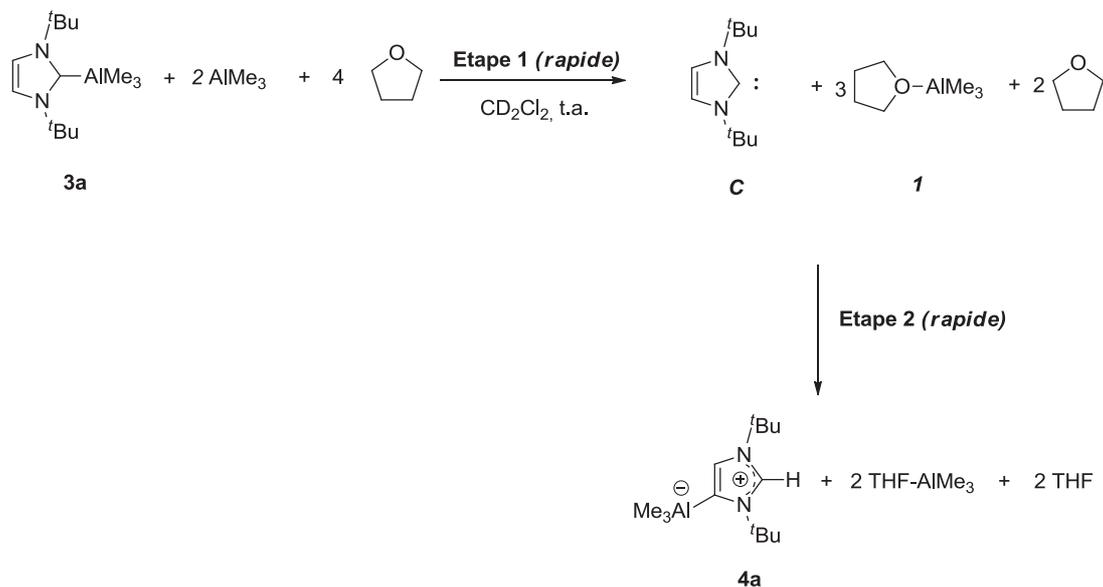
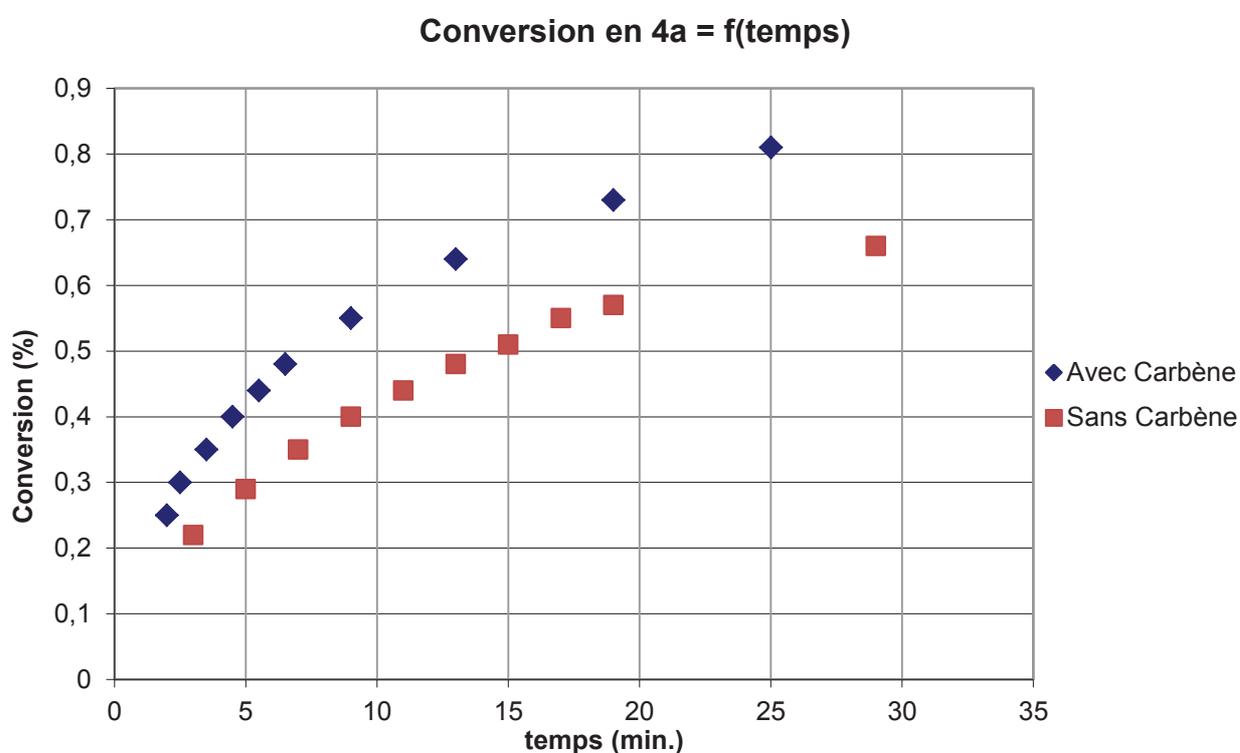


Schéma 22 : Formation immédiate du complexe **4a** avec un excès d'adduit **1**.

Dans ces conditions, la réaction de réarrangement en **4a** est complète au bout d'une minute, alors que la réaction prend 30 min. sans ajout d'un équivalent d'adduit **1**. Ainsi, la concentration en adduit $\text{AlMe}_3\text{-THF}$ a une influence sur la vitesse de l'étape **2**, deux équivalents de l'adduit **1** permettent d'accélérer la formation du complexe **4a**.

L'influence de la concentration en carbène **C** sur la vitesse de l'étape **2** a également été étudiée. Pour cela, nous avons fait réagir l'adduit **3a** avec un équivalent de carbène libre ($[\mathbf{3a}] = 0.5\text{M}$, 2 équiv. de THF, 1 équiv. **C**, CD_2Cl_2 , t.a.). Les résultats de cette expérience suggèrent que le carbène intervient également dans l'étape **2** (Graphique 5), puisque la conversion en **4a** est plus rapide.



Condition : $[\mathbf{3a}]_0 = 0.5\text{M}$, 2 équiv. de THF, 1 équiv. **C** ou sans, CD_2Cl_2 , t.a.

Graphique 5 : Variation de la vitesse de formation du complexe **4a** en fonction du temps.

Quoique qualitative, cette étude cinétique nous a permis d'identifier les deux étapes clés de cette réaction de réarrangement de **3a** en **4a**. Il a également mis en évidence que l'ajout d'une base de Lewis est important afin de permettre la dissociation de l'adduit **3a** (étape **1**, 1^{ère} étape limitante).

2. Étude théorique de la formation de complexes anormaux

Les calculs DFT ont été réalisés par Dr. Olalla N. Faza et Dr. Carlos S. Lopez (Université de Vigo, Espagne), à l'aide de la méthode Gaussian09. La méthode utilisée lors de ces calculs a d'abord été validée par les corrélations entre les paramètres structuraux déterminés expérimentalement (diffraction des rayons X) et les paramètres structuraux calculés (**Tableau 8**).

Structure	r _{N1-C2}	r _{C2-N3}	r _{N3-C4}	r _{C4-C5}	r _{C5-N1}	r _{N1-C7}	r _{N3-C6}	r _{C2/C5-Al}
3a	1.369	1.369	1.379	1.351	1.379	1.501	1.501	2.203
3a (exp)	1.380	1.380	1.377	1.334	1.377	1.504	1.506	2.163
4a	1.331	1.338	1.402	1.374	1.384	1.491	1.495	2.087
4a(exp)	1.325	1.334	1.413	1.364	1.382	1.498	1.500	2.067

Tableau 8 : Paramètres géométriques calculés et expérimentaux de **3a** et **4a**.

Expérimentalement, la formation de complexes anormaux ne se produit que lorsque l'encombrement stérique induit par les *N*-substituants du carbène est très important. Ainsi, seuls les groupements ^tBu favorisent la formation de ce nouveau type de complexes alors que les adduits normaux NHC-AlMe₃ sont stables dans le THF à chaud lorsque les *N*-substituants du carbène sont Mes ou Dipp. Les premiers calculs DFT sont cohérents avec cette observation (**Schéma 23**). En effet, quand R = Me, le complexe carbénique anormal est moins stable que son analogue « normal », alors que si R = ^tBu, le dérivé Al-NHC anormal est calculé comme plus stable.

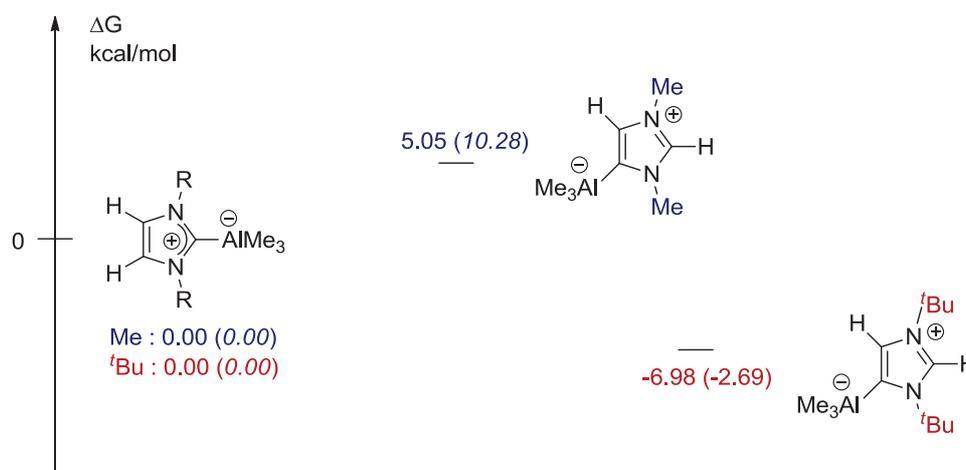


Schéma 23 : Énergies relatives calculées en solution (ou sous forme gazeuse) en kcal/mol des complexes anormaux en fonction des substituants R (Me en bleu, ^tBu en rouge).

Les calculs effectués suggèrent que la dissociation de l'adduit **3a** en l'adduit AlMe_3 -THF et le carbène libre s'effectue avec une énergie d'activation faible (13.08 kcal/mol) et une énergie relative plus basse pour **C** et **I** (-3.14 kcal/mol) par rapport à **3a**, ce qui est en accord avec le fait que cette réaction se fait rapidement à température ambiante. Les calculs DFT proposant un mécanisme de la dissociation de l'adduit **3a** en carbène **C** et adduit THF- AlMe_3 (**I**) confirment également l'importance de l'encombrement stérique, car les différents états de transition et intermédiaires réactionnels calculés sont beaucoup plus favorables lorsque $\text{R} = \text{tBu}$ (**Schéma 24**). Ces résultats peuvent expliquer pourquoi la formation de complexes anormaux n'est pas observée avec les carbènes moins encombrés (Dipp et Mes), même au reflux du THF.

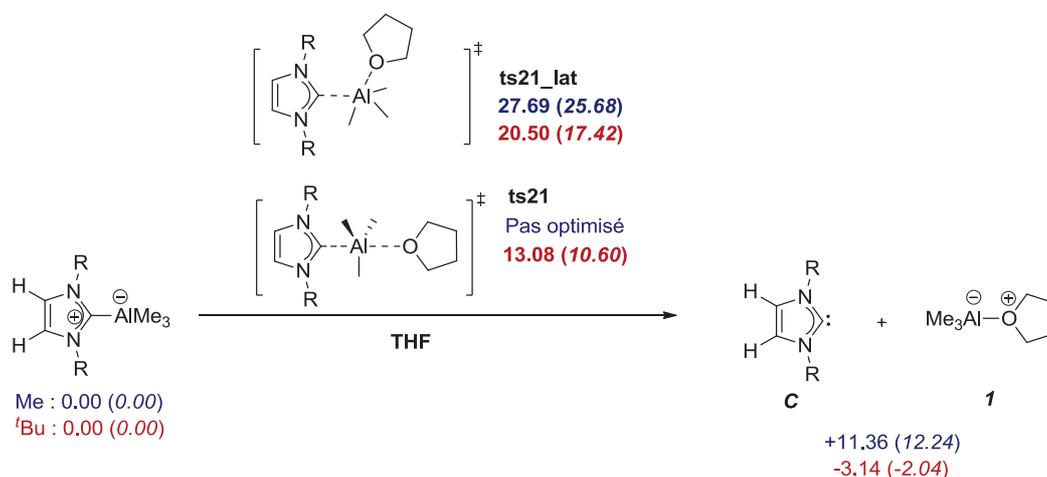


Schéma 24 : Énergies relatives calculées en solution (ou sous forme gazeuse) et énergies d'activation (**en gras**) données en kcal/mol lors de la dissociation de **3a** en **C** et **I** (Me en bleu, tBu en rouge).

Ainsi, la dissociation du complexe **3a** s'effectue selon un mécanisme de substitution nucléophile ($\text{S}_{\text{N}}2$) où le nucléophile (THF), le centre électrophile (AlMe_3) et le groupe partant (Carbène) sont préférentiellement alignés (**ts21**) formant une bipyramide à base triangulaire. Selon le mécanisme de $\text{S}_{\text{N}}2$, plus le groupement partant (carbène) est gros, plus la réaction est favorisée, c'est pourquoi cette dissociation s'effectue plus facilement avec le carbène tBu (-3.14 kcal/mol) que le carbène IMe (11.36 kcal/mol). Dès lors, seuls les calculs portant sur le carbène tBu seront détaillés, car ceux avec le carbène IMe présentent des états de transition et des intermédiaires réactionnels bien trop élevés pour être viables expérimentalement.

Une fois l'adduit **3a** dissocié, l'isomérisation du carbène **C** doit s'effectuer avant la formation du complexe carbénique anormal **4a**. Pour cela, deux mécanismes différents ont été étudiés théoriquement :

Le carbène **C** va réagir intermoléculairement avec un autre équivalent de carbène pour former un dicarbène (**C-an**). Cependant, au vu des énergies associées (**Schéma 25**), cette réaction d'autoionisation n'est pas viable. De plus, si on compare le pKa du cation imidazolium **CH** (25.2 dans l'eau)²³ avec celui du dicarbène **C-an** (36 calculé dans le DMSO), aucune réaction de la sorte ne devrait avoir lieu.

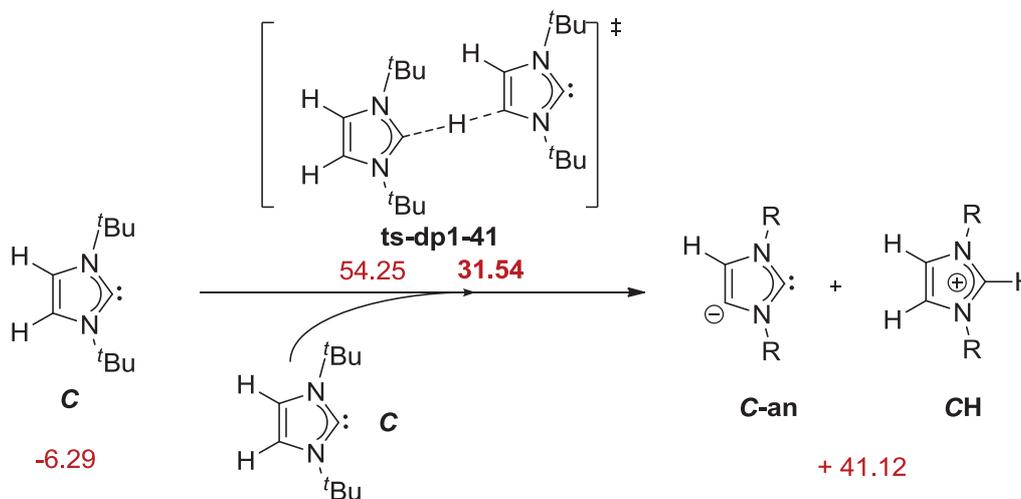


Schéma 25 : Énergies relatives calculées en solution et énergies d'activation (**en gras**) données en kcal/mol lors de l'autoionisation de **C**.

L'hypothèse a alors été faite que la formation du dicarbène **C-an** se produisait par l'action des traces d'eau (présentes dans les solvants) avec le carbène **C**. Des calculs ont été effectués et vont dans le sens de cette hypothèse. En effet, comme les pKa du carbène **C** et du sel d'imidazolium sont plus proches,²⁴ il est possible de générer une quantité catalytique de OH⁻ (**Schéma 26**).

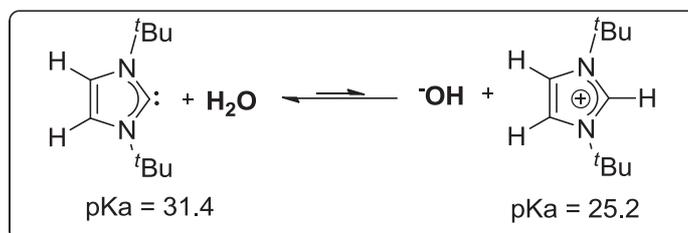


Schéma 26 : Formation d'une quantité catalytique d'hydroxyde d'imidazolium.

Ensuite l'anion hydroxyde formé pourrait jouer le rôle de base pour déprotoner le carbène **C** en position C₄. Les calculs théoriques montrent que cette réaction d'acide/base est très favorisée thermodynamiquement par la formation du dicarbène **C-an** (-15.54 kcal/mol). Les énergies relatives des intermédiaires réactionnels montrent que cette réaction devrait être rapide et que cette voie de synthèse est possible (**Schéma 27**).

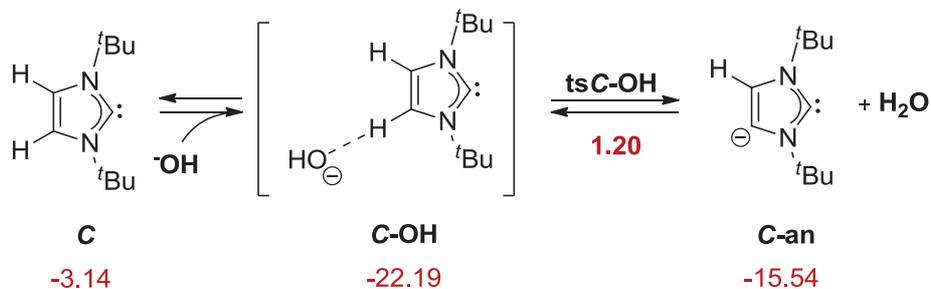


Schéma 27 : Énergies relatives en solution et énergies d'activation (**en gras**) données en kcal/mol lors de la déprotonation de **C** par la base OH⁻.

Ces hypothèses théoriques sont en accord avec l'expérience. En faisant réagir l'adduit **3a** avec deux équivalents de THF (qualité HPLC) non distillé ([**3a**] = 1M, CD₂Cl₂, t.a.), le complexe désiré est obtenu proprement avec une constante de vitesse proche de celle avec le solvant sec ($k_{\text{obs}} = 0.20 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ contre $0.16 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$) ; l'ordre de la réaction est également de 2 par rapport au carbène **C**. Cela prouve qu'une réaction d'isomérisation éventuellement catalysée par l'eau serait rapide et qu'elle n'est pas l'étape limitante. De plus, cette étude cinétique a été réalisée avec différents lots de solvant (donc différentes quantités d'eau) et les vitesses de réactions sont toutes très proches, indicateur supplémentaire que l'eau n'intervient pas dans une étape limitante du réarrangement.

D'autre part, aucun effet isotopique n'est observable lorsque l'on étudie la cinétique de réaction avec l'adduit deutéré **3a'** ($k_{\text{obs}} = 0.17 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ pour **3a'** contre $0.16 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ pour **3a**), ce qui indique que la rupture de la liaison C-H n'intervient pas dans l'étape limitante (**Schéma 28**)

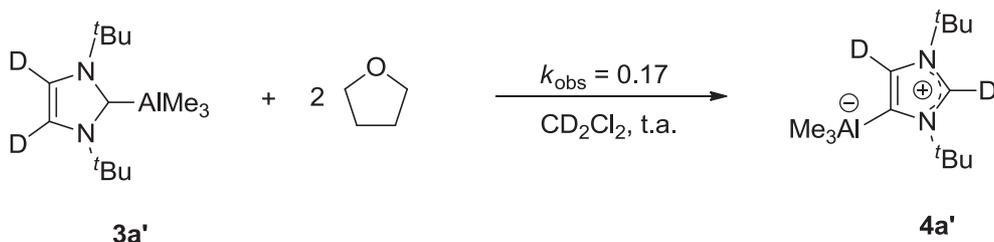


Schéma 28 : Formation du complexe anormal deutéré **4a'**.

De plus, lors de cette réaction, le complexe **4a'** est deutéré en position C₂ et C₄, témoin qu'une réaction d'échange a bien eu lieu. Ainsi, la corrélation entre les données expérimentales et les calculs théoriques convergents vers une isomérisation du carbène **C** effectuée par une quantité catalytique d'eau pour générer l'intermédiaire dicarbène **C-an**.

À ce stade, deux mécanismes sont possibles pour la formation du complexe anormal **4a** à partir du complexe **C-an** comme illustré ci-dessous (**Schéma 29**).

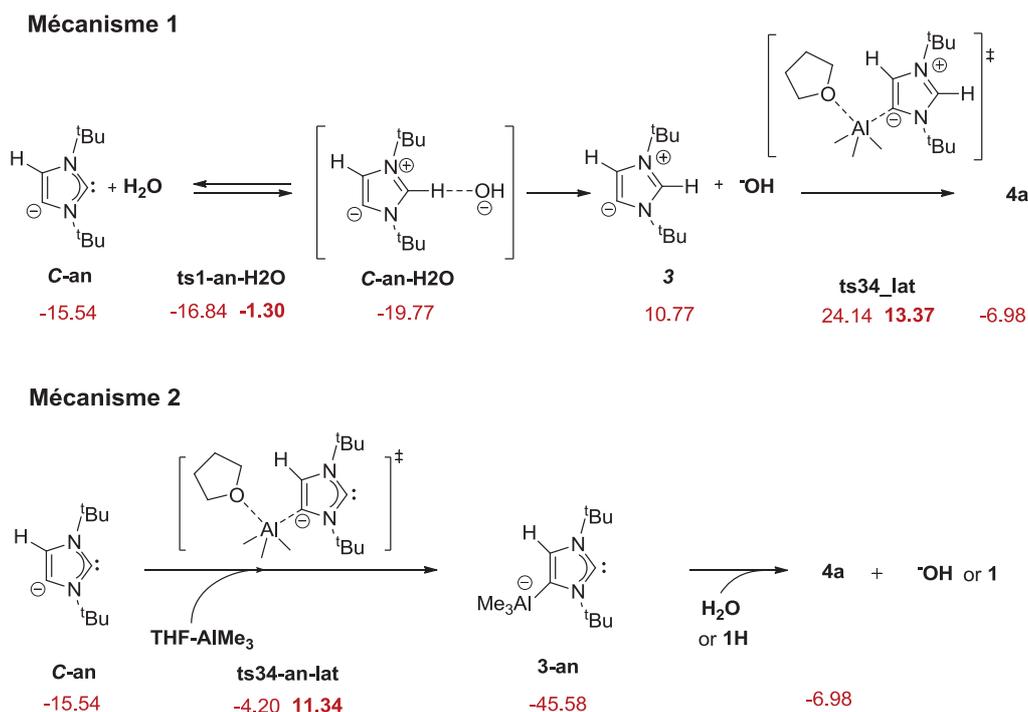


Schéma 29 : Énergies relatives et énergie d'activation (**en gras**) données en kcal/mol lors de la formation du complexe **4a**.

Le **mécanisme 1** implique tout d'abord une réaction acide/base avec H₂O pour former l'intermédiaire réactionnel **3**, puis le complexe anormal est formé par substitution nucléophile selon un mécanisme où le carbène (nucléophile) et le THF (groupe partant) sont adjacents.

Le **mécanisme 2** fait réagir directement le dicarbène anionique (**C-an**) avec l'adduit AlMe₃-THF **1** selon le même mécanisme que précédemment pour former l'intermédiaire réactionnel **3-an** puis la protonation de ce dernier en position C₂ par H₂O. Les deux mécanismes proposés sont viables, même si d'un point de vue thermodynamique, le **mécanisme 2** devrait être néanmoins favorisé grâce à la formation de l'intermédiaire **3-an**, très stable thermodynamiquement.

Ces études théoriques et cinétiques ont permis de mieux comprendre le mécanisme selon lequel les complexes anormaux des métaux du groupe 13 obtenus se forment. La corrélation entre les résultats expérimentaux et théoriques tend à affirmer que l'encombrement stérique est la force motrice permettant la formation de ce type de composés. De plus, une réactivité inhabituelle (et plutôt contre-intuitive) avec des composés organoaluminiques a été observée, puisque les traces d'eau dans les solvants sont *à posteriori* responsables de l'isomérisation du carbène *C* et au final de la formation des complexes anormaux. D'autre part, cette étude suggère que l'utilisation d'une base de Lewis telle que le THF est primordiale pour la dissociation de l'adduit $I^tBu-AlMe_3$. Cependant, pour la formation du complexe **4d-4f** (issue de l'association de I^tBu avec Al^tBu_3 , $GaMe_3$ et $InMe_3$), aucune base de Lewis n'a été utilisée. Dans ces conditions, une paire de Lewis frustrée ($I^tBu + MR_3$) se forme sans doute du fait d'un encombrement stérique très important et, à partir de là, l'obtention des dérivés **4d-4f** s'effectue sans doute selon le même mécanisme que celui détaillé ci-dessus.

IV. Synthèse des complexes d'aluminium portés par le ligand carbène *N*-hétérocyclique encombré SI^tBu : formation de paires de Lewis frustrées.

Les paires de Lewis frustrées ou Frustrated Lewis Pairs (FLPs) sont des combinaisons entre un acide et une base de Lewis stériquement encombrés. Cet encombrement ne permet généralement pas l'observation d'un adduit classique, ou du moins n'inhibe pas leurs réactivités propres. Ainsi, l'utilisation d'une telle combinaison a permis l'observation de réactivités sans précédent, comme l'activation de dihydrogène ou de petites molécules polaires (cf **Chapitre 2.III**).

Ce type de réactivité fut découvert pour la première fois par Brown *et al.*, lors de la réaction entre la lutidine et le triméthylborane (**Schéma 30**).²⁵

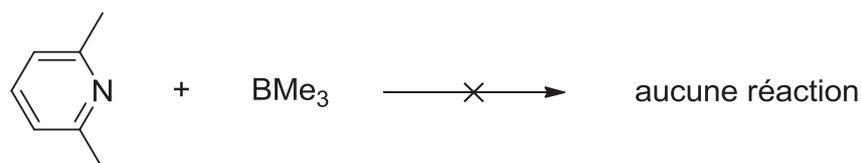


Schéma 30 : Première paire de Lewis Frustrées observées.

A cette époque, l'absence de réaction entre cet acide et cette base de Lewis avait été attribuée aux interactions stériques entre les groupements méthyles de la lutidine et les substituants méthyles de BMe_3 . L'étude des paires de Lewis frustrées n'a pris son essor que très récemment, avec la formulation du concept de paires de Lewis frustrées par Stephan^{22a} et Piers.²⁶ Depuis, de nombreuses FLPs ont été développées, principalement composées d'une phosphine et d'un précurseur de Bore encombrés.²² Plus récemment, la combinaison NHC/ $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ a montré de bonnes aptitudes à l'activation de petites molécules polaires.^{18,27}

Afin d'améliorer leurs performances, des paires de Lewis frustrées composées d'aluminium ont été récemment développées pour augmenter l'acidité de Lewis du métal.²⁸

Ainsi, comme l'aluminium est un métal plus acide de Lewis que le bore, l'association NHC/ AlR_3 avec de simples trialkyls et trihalogénures d'aluminium pourrait également être intéressante pour activer des substrats polaires. De plus, comme décrit plus tôt, l'association du carbène I^tBu avec les précurseurs encombrés (Al^tBu_3 , GaMe_3 et InMe_3) présentait les caractéristiques d'une paire de Lewis frustrée (dissociation des adduits permettant le réarrangement en complexes anormaux). La combinaison de l'analogue saturé SI^tBu avec ces précurseurs métalliques devrait permettre l'observation de FLPs plus stables, car les réactions de réarrangement sont moins probables avec ce type de carbène.

1. Synthèse d'adduits avec les précurseurs AlMe_3 , AlCl_3 et AlEt_3

La synthèse du complexe du type $\text{SI}^t\text{Bu-AlMe}_3$ a été optimisée pour obtenir le complexe **5a** avec un bon rendement.

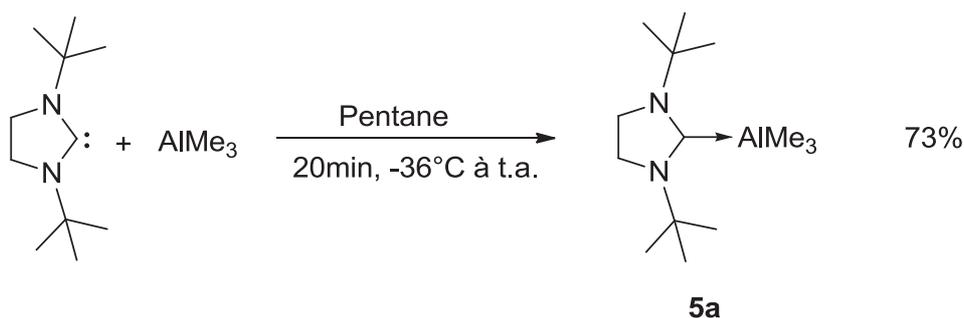
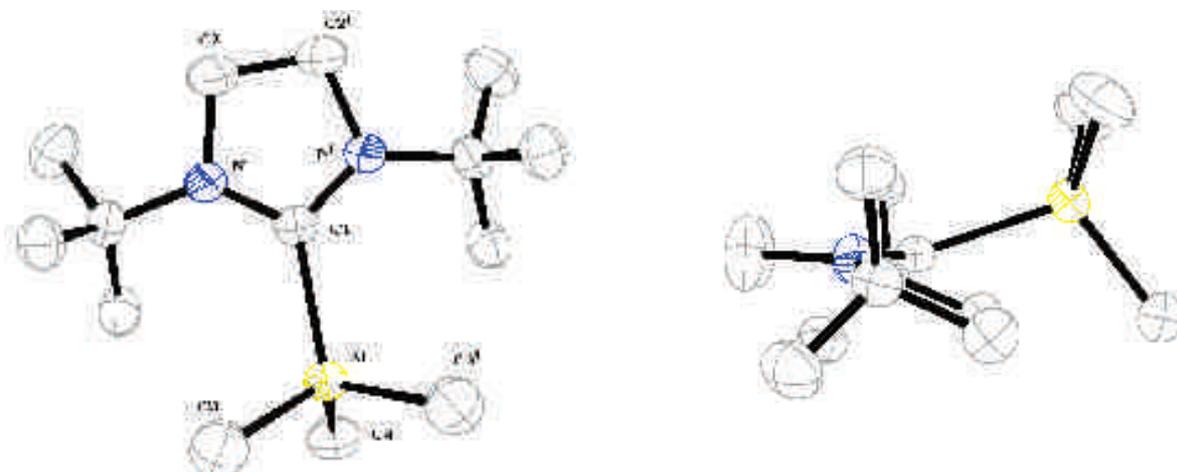


Schéma 31 : Synthèse du complexe $\text{SI}^t\text{Bu-AlMe}_3$.

En RMN ^{13}C , le déplacement chimique caractéristique du carbène est plus déblindé que pour son analogue insaturé (208.9 contre 174.3 ppm), dû à la nature du carbène ($\delta = 238.2$ ppm). La recristallisation du complexe **5a** a permis d'obtenir la structure à l'état solide de ce compo-

sé, qui présente un plan de symétrie perpendiculaire au plan de l'hétérocycle et contenant le carbène et l'atome d'aluminium (**Figure 12**).



Sélection de longueurs de liaisons (Å)	Sélection d'angles (°)
Al-C(1) = 2.172(3)	C(3)-Al-C(1) = 110.62(11)
Al-C(3) = 1.998(3)	C(4)-Al-C(1) = 109.17(15)
Al-C(4) = 1.984(4)	N(1)-C(1)-Al = 124.95(14)

Figure 12 : Structure cristalline du complexe **5a**.

La distance de la liaison aluminium-carbène (2.172(3) Å) illustre l'important encombrement stérique autour du métal, d'autant plus que cette longueur est supérieure à toutes celles observées précédemment. De même, la présence d'un angle primitif (Pitch angle) entre le plan de l'hétérocycle et l'axe de la liaison Al-Carbène (19.49°) atteste une nouvelle fois le caractère encombré de l'adduit. Comme le complexe **3a**, des interactions de type van der Waals sont présentes entre les atomes d'hydrogène et l'atome d'aluminium, les distances entre eux (Al...H(6c) égale à 2.53(1) Å) étant plus courtes que la somme des rayons de van der Waals ($r_{\text{H}} = 1.20$ Å et $r_{\text{Al}} = 2.05$ Å).

Comme pour son analogue insaturé (I'Bu), la coordination du carbène saturé a été étudiée avec AlCl_3 . Le protocole développé précédemment a été utilisé pour synthétiser le complexe **5b** (Schéma 32).

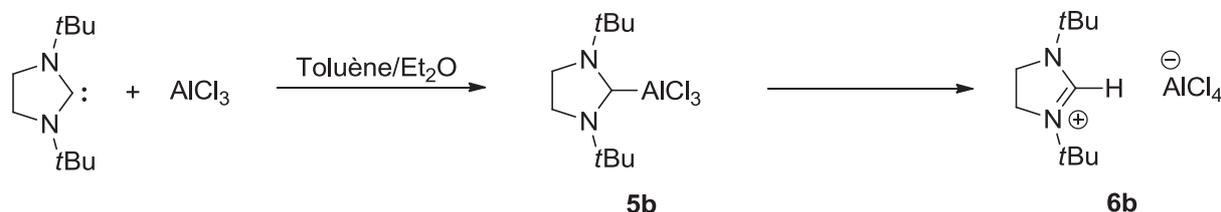


Schéma 32 : Synthèse et réactivité de l'adduit **5b**.

Une réactivité similaire au complexe **3b** est observée pour le complexe **5b** qui se décompose dans le dichlorométhane en complexe **6b**. Cette réactivité démontre la faible stabilité des complexes de type NHC- AlCl_3 , au moins avec des NHCs encombrés. L'identité du sel d'imidazolium avec l'anion AlCl_4^- (**6b**) a été confirmée par diffraction des rayons X (Figure 13).²¹

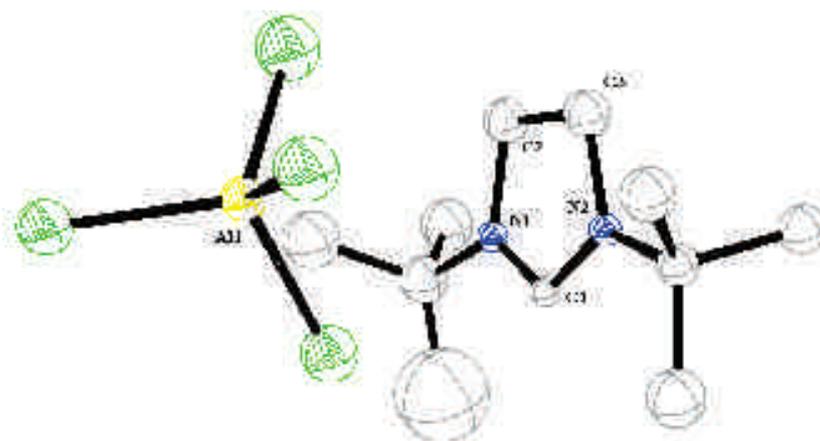


Figure 13 : Structure cristalline du complexe **6b**.

Par la suite, l'étude s'est portée sur la formation d'adduits avec des précurseurs aluminiques plus encombrants que leurs analogues méthylés et chlorés. Pour le triéthylaluminium, le complexe **5c** est synthétisé quantitativement selon le protocole illustré par le Schéma 33.

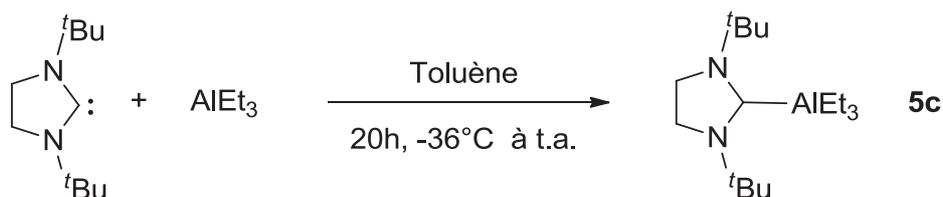


Schéma 33 : Synthèse du complexe **5c**.

La détermination structurale du complexe **5c** est basée sur les données RMN et les analyses élémentaires. Ces mêmes données RMN permettent de penser que l'encombrement stérique est important, car les signaux du groupement AlEt_3 sont larges, suggérant une dissociation NHC/AlEt_3 dans une certaine mesure en solution. Ainsi, l'utilisation de précurseurs plus encombrés devrait conduire à une dissociation complète des adduits.

2. Synthèse de paires de Lewis frustrées avec les précurseurs Al^iBu_3 , GaMe_3 et InMe_3 .

Lorsque l'on utilise un précurseur aluminique un peu plus encombré (Al^iBu_3), la dissociation de l'adduit est facilement observable en solution. Ce produit forme une paire de Lewis frustrée, c'est pourquoi on isole le complexe **5d** avec de faibles rendements par précipitation du pentane (**Schéma 34**).

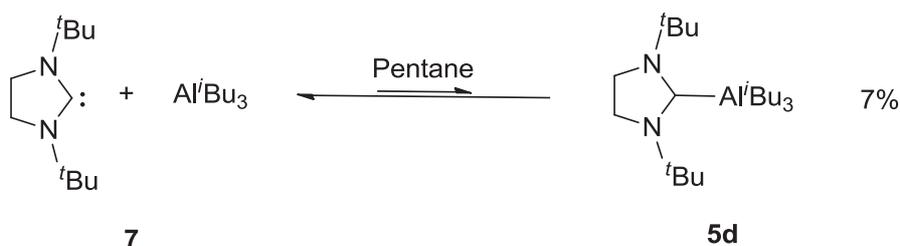


Schéma 34 : Synthèse du complexe **5d**.

La formation de la FLP « 7 » a été confirmée grâce à un suivi RMN d'un mélange 1:1 $\text{Si}^t\text{Bu}/\text{Al}^i\text{Bu}_3$ (C_6D_6 , t.a, **Tableau 10**).

	Déplacements chimiques $^1\text{H} / ^{13}\text{C}$ (en ppm)		
	Carbène	Al^iBu_3	$\text{Si}^t\text{Bu}/\text{Al}^i\text{Bu}_3$
$\text{CH}_2\text{-}^i\text{Bu}$	/	0.28/21.1	0.38/27.2
$\text{CH}_3\text{-}^i\text{Bu}$	/	1.04/27.9	1.24/29.0
$\text{CH}_3\text{-}^t\text{Bu}$	1.36/29.8	/	1.27/30.1
$\text{CH-}^i\text{Bu}$	/	1.96/25.9	2.17/27.5
$\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$	3.03/44.4	/	2.79/44.7
$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	55.7	/	54.6
$\text{C}_{\text{carbene}}$	238.2	/	232.1

Tableau 10 : Déplacements chimiques du mélange $\text{Si}^t\text{Bu}/\text{Al}^i\text{Bu}_3$.

Tous les déplacements chimiques de l'entité **7** sont proches de ceux du carbène libre et de ceux d' Al^iBu_3 , ce qui suggère un équilibre (rapide à l'échelle de la RMN) entre l'adduit d'une part et le mélange 1/1 $\text{SI}^i\text{Bu}/\text{Al}^i\text{Bu}_3$ d'autre part. De plus, le déplacement chimique pour le signal caractéristique du carbène (232.1 ppm) indique un équilibre déplacé vers un mélange 1/1 du carbène/ Al^iBu_3 .

Par la suite, le même mode opératoire a été utilisé pour synthétiser les adduits de type $\text{SI}^i\text{Bu}-\text{MMe}_3$ ($\text{M} = \text{Ga}$ et In) avec de bons rendements (**Schéma 35**).

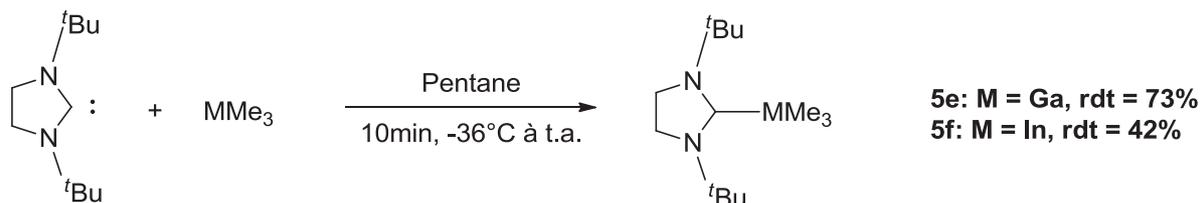


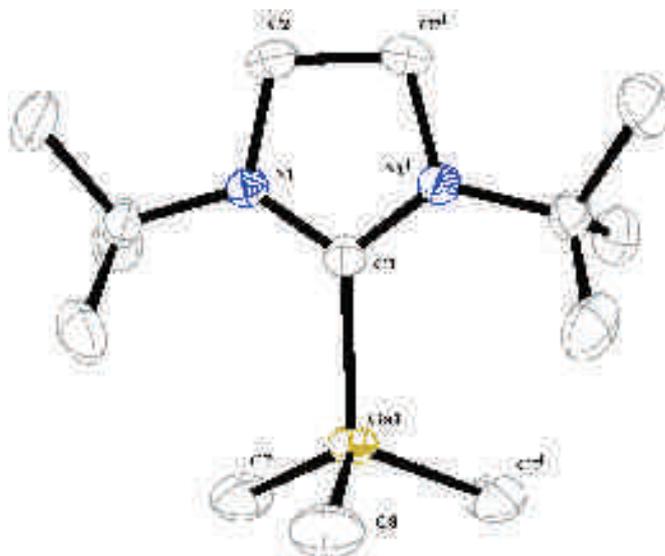
Schéma 35 : Synthèse des adduits **5e** et **5f**.

Pour l'essentiel, les données RMN sont en accord avec la formation d'adduits du type $\text{SI}^i\text{Bu}-\text{MMe}_3$. Cependant, lorsque l'on compare les déplacements chimiques caractéristiques du carbène avec ceux des complexes **5a**, **5c** et de la paire de Lewis frustrée **7**, on est bien en présence de deux FLPs (**Tableau 11**).

Complexes	Déplacements chimiques (^{13}C NMR, C_6D_6) du carbène (en ppm)
5a	208.9
5c	206.2
7	232.1
5e	232.1
5f	223.3

Tableau 11 : Déplacements chimiques caractéristiques du carbène des complexes **5a**, **5c**, **7**, **5e** et **5f**.

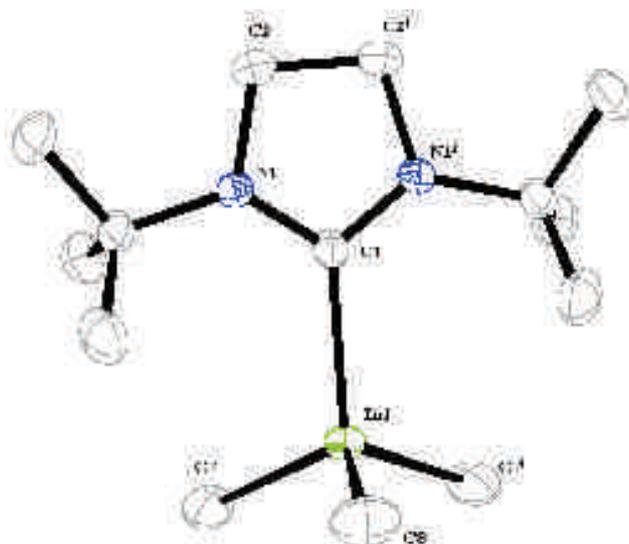
Malgré leur dissociation dans C_6D_6 , les structures cristallines (cristaux formés du pentane à -36°C) des adduits de Ga et In (**5e** et **5f**) ont pu être déterminées par diffraction de rayons X (**Figure 14** et **15**).



Sélection de longueurs de liaisons (Å)	Sélection d'angles (°)
Ga(1)-C(1) = 2.195(19)	C(8)-Ga(1)-C(7) = 111.62(8)
Ga(1)-C(7) = 2.014(18)	C(8)-Ga(1)-C(1) = 102.76(9)
Ga(1)-C(8) = 1.995(2)	C(7)-Ga(1)-C(1) = 116.44(6)

Figure 14 : Structure cristalline du complexe **5e**.

Pour le complexe **5e**, la distance Ga-Carbène (2.195(19) Å) est bien plus longue que celle des complexes de type Ga(III) rapportés dans la littérature [2.08(2) Å pour le complexe I^iPr -GaMe₃ et 2.101(13) Å pour le complexe IMes-GaMe₂OMe].^{10,29} Cette distance est du même ordre que celle de son analogue d'aluminium **5a** (2.195(19) au lieu 2.172(3) Å). De fait, dans la structure cristalline de **5a**, on observe un angle pitch important de 19.49° qui permet de réduire l'encombrement stérique et donc de diminuer la liaison Al-Carbène. Pour le complexe **5e**, l'angle pitch est très faible (inférieure à 3°), cela peut s'expliquer par une liaison Ga-Carbène plus longue. L'encombrement stérique reste tout de même important.



Sélection de longueurs de liaisons (Å)	Sélection d'angles (°)
In(1)-C(1) = 2.399(2)	C(7)-In(1)-C(1) = 115.23(7)
In(1)-C(7) = 2.205(2)	C(8)-In(1)-C(1) = 100.70(12)
In(1)-C(8) = 2.183(3)	C(7)-In(1)-C(8) = 112.89(9)

Figure 15 : Structure cristalline du complexe **5f**.

À l'état solide, le complexe **5f** possède une distance Indium-Carbène (2.399(2) Å) plus longue que celles d'autres adduits In^{III} -NHC rapportées [IMes-InMe₂Cl (2.267 Å) et IMes-InMe₂OTf (2.143 Å)]^{6b,7a,29} et cette distance M-Carbène (M = Al, Ga, In) est la plus longue observée lors de ces travaux. Cette constatation, ajoutée à un angle pitch d'environ 5° et des interactions de vdW (distance In-H(4a) = 2.64(2)Å), prouve que l'encombrement stérique dans cet adduit est très important et une réactivité similaire à celle des paires de Lewis frustrées est probable.

En conclusion, la synthèse de nombreux adduits NHC-MR₃ (M = Al, Ga et In, R = Me, Et, ^{*i*}Bu) a été développée. Ces travaux ont contribué à étendre cette famille comme l'atteste le **Schéma 37**. De plus, l'association du carbène *N*-hétérocyclique ^{*i*}Bu avec des précurseurs du groupe 13 a donné lieu à l'observation de réactivité sans précédent : formation de complexes anormaux d'aluminium, gallium et indium. Des études cinétiques et théoriques ont permis de mieux comprendre le mécanisme du réarrangement des adduits simples encombrés en les complexes anormaux correspondants. De même, l'association du carbène ^{*i*}Bu avec des précurseurs encombrés (Al^{*i*}Bu, GaMe₃, InMe₃) conduit à l'observation de FLPs, potentiellement intéressantes pour l'activation de petits substrats polaires.²³

Cependant, avec des carbènes moins encombrés comme le IMes ou le IDipp (**Tableau 4**), seule la formation d'adduits simples a été observée. Les complexes **1a** à **2c** sont stables dans le THF à reflux, ce qui prouve que certains NHCs peuvent permettre une excellente stabilisation de dérivés organoaluminiques.

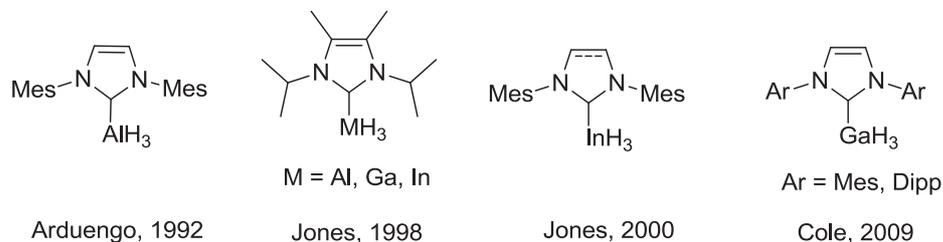
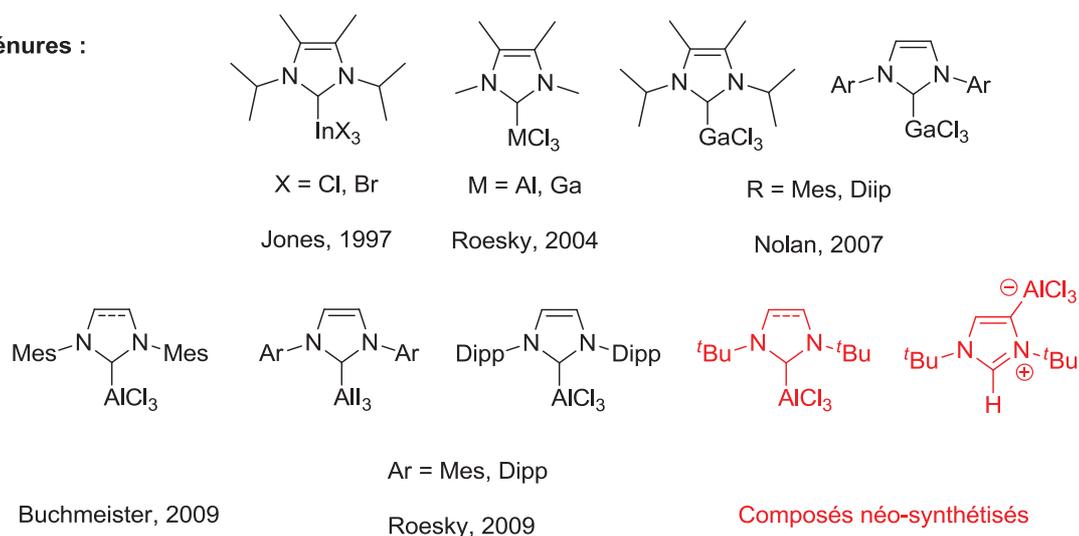
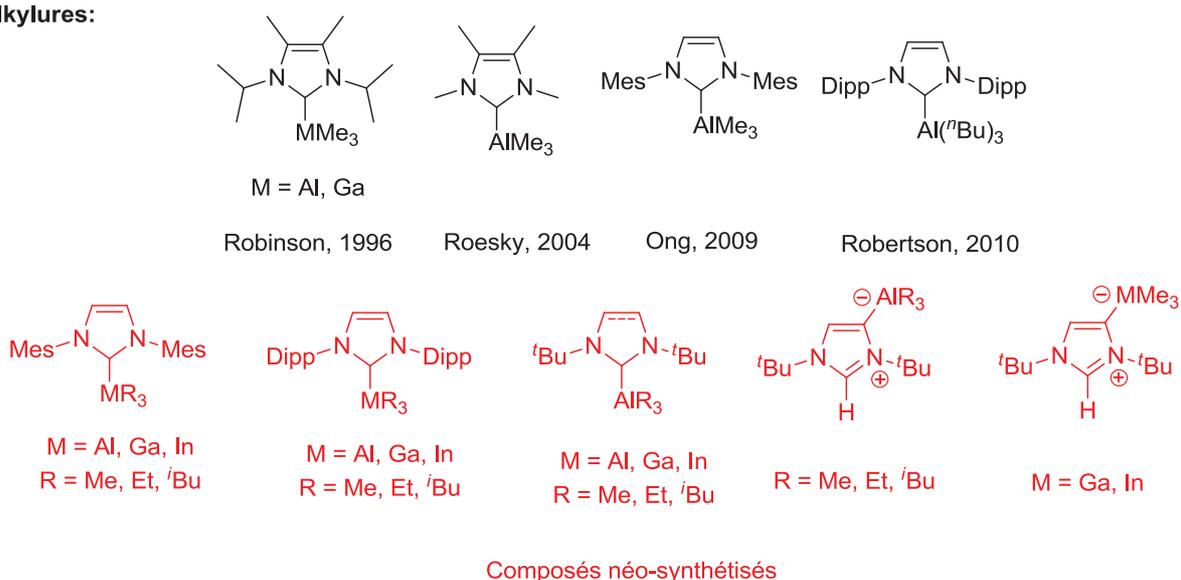
Hydrures :**Halogénures :****Alkylures:**

Schéma 37 : Contribution de ces travaux dans la famille des adduits NHC/métaux du groupe 13.

Références:

- (1) S. Dagorne, D. A. Atwood, *Chem. Rev.*, 2008, **108**, 4037.
- (2) J. D. Young, M. A. Khan, D. R. Powell, R. J. Wehmschulte, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2007, 1671.
- (3) N. Nakai, Y. Tang, P. Gantzel, K. Meyer, *Chem. Commun.*, 2003, 24.
- (4) S. Diez-Gonzalez, S. P. Nolan, *Coord. Chem. Rev.*, 2007, **251**, 874.
- (5) C. D. Abernethy, G. M. Codd, M. D. Spicer, M. K. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 1128.
- (6) (a) A. J. Arduengo, H. V. Rasika Dias, J. C. Calabrese, F. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 9725. (b) C. D. Abernethy, M. L. Cole, C. Jones, *Organometallics*, 2000, **19**, 4852. (c) N. Marion, E. C. Escudero-Adan, J. Benet-Buchholz, E. D. Stevens, L. Fensterbank, M. Malacria, S. P. Nolan, *Organometallics*, 2007, **26**, 3256. (d) M. L. Cole, S. K. Furfari, M. Kloth, *J. Organomet. Chem.*, 2009, **694**, 2934. (e) S. G. Alexander, M. L. Cole, S. K. Furfari, M. Kloth, *Dalton Trans.*, 2009, 2909. (f) S. G. Alexander, M. L. Cole, C. M. Forsyth, *Chem. Eur. J.*, 2009, **15**, 9201. (g) R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, R. Herbst-Irmer, P. G. Jones, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2009, 431.
- (7) (a) J. H. Cotgreave, D. Colclough, G. Kociok-Köhn, G. Ruggiero, C. G. Frost, A. S. Weller, *Dalton Trans.*, 2004, 1519. (b) G. B. Nikiforov, H. W. Roesky, P. G. Jones, J. Magull, A. Ringe, R. B. Oswald, *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 2171.
- (8) W.-C. Shih, C.-H. Wang, Y.-T. Chang, G. P. A. Yap, T.-G. Ong, *Organometallics*, 2009, **28**, 1060.
- (9) D. Tapu, D. A. Dixon, C. Roe, *Chem. Rev.*, 2009, **109**, 3385.
- (10) X.-W. Li, J. Su, G. H. Robinson, *Chem. Commun.* 1996, 2683.
- (11) (a) S. Diez-Gonzalez, S. P. Nolan, *Coord. Chem. Rev.*, 2007, **251**, 874. (b) T. Dröge, F. Glorius, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, **49**, 6940.
- (12) P. Horeglad, G. Szczepaniak, M. Dranka, J. Zachara, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 1171.
- (13) (a) R. Amemiya, M. Yamaguchi, *Eur. J. Org. Chem.*, 2005, 5145–5150. (b) *Main Group Metals in Organic Synthesis*, (ed. H. Yamamoto, K. Oshima), M. Yamaguchi, Wiley-VCH Verlag Weinheim, 307, 2005.
- (14) (a) *Chemistry of Aluminium, Gallium, Indium, Thallium* (ed. A. J. Downs), A. J. Miller, Chapman and Hall, London, 1993, 372-429. (b) *Lewis Acids in Organic Synthesis* (ed. H. Yamamoto), W. Wulff, Wiley-VCH Verlag GmbH: Weinheim, Germany, 2000. (c) *The group 13 metal aluminium, gallium, indium and thallium, chemical patterns and peculiarities* (ed. S. Aldridge and A. J. Downs), S. Dagorne, S. Bellemin-Laponnaz, Wiley-VCH Verlag GmbH: Weinheim, Germany, 2011, 654-700.

- (15) (a) G. Guisado-Barrios, J. Bouffard, B. Donnadiou, G. Bertrand., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010, **49**, 4759. (b) R. H. Crabtree, *Coord. Chem. Rev.*, 2012, **257**, 755.
- (16) R. H. Crabtree, *J. Organomet. Chem.*, 2005, **690**, 5451.
- (17) (a) P. L. Arnold, S. Pearson, *Coord. Chem. Rev.*, 2007, **251**, 596. (b) O. Schuster, L. Yang, H. G. Raubenheimer, M. Albrecht, *Chem. Rev.*, 2009, **109**, 3445.
- (18) D. Holschumacher, T. Bannenberg, C. G. Hrib, P. G. Jones, M. Tamm, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**, 7428. (c) D. Holschumacher, C. Taouss, T. Bannenberg, C. G. Hrib, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, M. Tamm, *Dalton Trans.*, 2009, 6927. (d) S. Kronig, E. Theuergarten, D. Holschumacher, T. Bannenberg, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, M. Tamm, *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 7344.
- (19) (a) T. W. Graham, K. A. Udachin, A. J. Carty, *Chem. Commun.*, 2006, 2699. (b) D. Mendoza-Espinosa, B. Donnadiou, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 7264.
- (20) (a) P. L. Arnold, M. Rodden, C. Wilson, *Chem. Commun.*, 2005, 1743. (b) S. A. Mungur, S. T. Liddle, C. Wilson, M. J. Sarsfield, P. L. Arnold, *Chem. Commun.*, 2004, 2738. (c) P. L. Arnold, M. Rodden, K. M. Davis, A. C. Scarisbrick, A. J. Blake, C. Wilson, *Chem. Commun.*, 2004, 1612.
- (21) A. Stasch, S. Singh, H. W. Roesky, M. Noltmeyer, H. G. Schmidt, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2004, 4052.
- (22) Pour des revues, voir : (a) D. W. Stephan, *Org. Biomol. Chem.*, 2008, **6**, 1535. (b) D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2009, **48**, 46. (c) G. Erker, *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 7475.
- (23) *The group 13 metal aluminium, gallium indium and thallium, chemical patterns and peculiarities* (ed. S. Aldridge and A. J. Downs), A. J. Downs, H. J. Himmel, Wiley-VCH VerlagGmbH: Weinheim, Germany, 2011, 1.
- (24) E. M. Higgins, J. A. Sherwood, A. G. Lindsay, J. Armstrong, R. S. Massey, R. W. Alder, A. C. O'Donoghue, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 1559.
- (25) (a) H. C. Brown, H. I. Schlesinger, S. Z. Cardon, *J. Am. Chem. Soc.*, 1942, **64**, 325. (b) H. C. Brown, B. Kanner, *J. Am. Chem. Soc.*, 1966, **88**, 986.
- (26) A. L. Kenward, W. E. Piers, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2008, **47**, 38.
- (27) P. A. Chase, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**, 7433.
- (28) (a) M. A. Dureen, C. C. Brown, D. W. Stephan, *Organometallics*, 2010, **29**, 6594. (b) G. Ménard, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 1796. (c) J. Boudreau, M.-A. Courtemanche, F.-G. Fontaine, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 11131. (d) C. Appelt, H. Westenberg, F. Bertini, A. W. Ehlers, J. C. Slootweg, K. Lammertsma, W. Uhl, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **50**, 1. (e) C. Appelt, J. C. Slootweg, K. Lammertsma, W. Uhl, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, **51**, 1.
- (29) P. Horeglad, G. Szczepaniak, M. Dranka, J. Zachara, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 1171.

- (30) S. J. Black, D. E. Hibbs, M. B. Hurdhouse, C. Jones, K. M. Abdul Malik, N. A. Smithies, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1997, 4313.

Chapitre 2

Réactivités de complexes NHC/Métaux du groupe 13 : nouveaux motifs structuraux

I. Synthèse de complexes cationiques des métaux du groupe 13 supportés par des carbènes <i>N</i>-hétérocycliques	84
1. Complexes cationiques d'aluminium	85
2. Complexes cationiques de Gallium	89
II. Applications des complexes formés en polymérisation par ouverture de cycle de monomères polaires	90
1. Polymérisation initiée par des complexes cationiques d'aluminium	90
2. Polymérisation initiée par des complexes neutres d'aluminium	91
III. Réactivité des complexes neutres d'aluminium	94
1. Réactivité générale des paires de Lewis frustrées	94
2. Travaux effectués	97
a. <u>Activation de dihydrogène par les adduits encombrés 3a ($i^t\text{BuAlMe}_3$) et 5a ($\text{Si}^t\text{BuAlMe}_3$)</u>	97
b. <u>Activation de petites molécules polaires</u>	98
IV. Réactivité des complexes anormaux d'aluminium	103
1. Réactivité des molécules polaires avec les complexes anormaux	
2. de type NHC-AlMe ₃	103
3. Formation de dicarbène <i>N</i> -hétérocycliques (NHDCs)	104
4. Nouvelle voie de synthèse pour la formation de NHDCs	106
5. Synthèse de NHDCs de gallium et d'indium	109

Le chapitre précédent a décrit la synthèse de nombreux complexes de métaux du groupe 13, supportés par des ligands carbènes *N*-hétérocycliques. Ces différents adduits vont nous être utiles comme précurseurs pour la synthèse de complexes cationiques qui constituent l'objectif initial de cette thèse. D'autre part, l'association de précurseurs métalliques et de carbènes encombrés (SI'Bu) a permis l'observation de paires de Lewis frustrées. Dans un second temps, la réactivité de ces entités a donc été étudiée, au travers de l'activation de petites molécules polaires.

I. Synthèse de complexes cationiques des métaux du groupe 13 supportés par des carbènes *N*-hétérocycliques

À ce jour, les précurseurs métalliques du groupe 13 font l'objet de nombreuses recherches car ils permettent la médiation d'une grande variété de réactions organiques (cf. **Introduction**).¹ Ces précurseurs sont également de bons catalyseurs et co-catalyseurs pour la polymérisation de monomères polaires ou d'oléfines.² Cependant, ces composés sont souvent sensibles à l'air et à l'hydrolyse, il est donc nécessaire de les stabiliser avec des ligands fortement coordinants, au détriment de leurs réactivités.

L'intérêt de développer des complexes cationiques stabilisés par des ligands enveloppants est d'augmenter la stabilité des précurseurs métalliques tout en conservant une bonne réactivité pour des applications futures. En effet, l'augmentation de l'acidité de Lewis du métal due à son caractère cationique permet une meilleure activation de ces substrats polaires. Le choix s'est donc porté sur l'élaboration de complexes cationiques des métaux du groupe 13 supportés par des ligands carbènes *N*-hétérocycliques (**Schéma 1**).

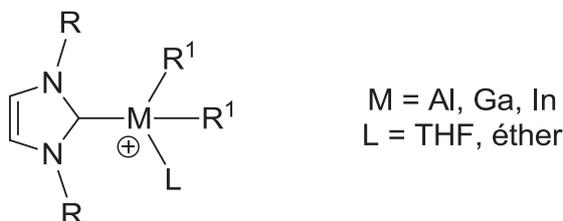


Schéma 1 : Complexes cationiques cibles.

Ce type de ligand enveloppant devrait stabiliser stériquement les dérivés cationiques d'aluminium, gallium ou indium et l'utilisation d'un ligand labile (L) peut permettre de conserver une bonne réactivité via la présence d'un site vacant potentiel.

Au début de ces travaux, aucun complexe cationique des métaux de groupe 13, stabilisé par un ligand NHC était décrit dans la littérature. Récemment, Gandon *et al.* ont synthétisé des complexes cationiques de type NHC-GaCl₂⁺, actifs en catalyse de réaction tandem (cf. **Introduction**).³ Ces composés ont été obtenus par abstraction d'un halogénure par un sel d'argent (**Schéma 2**).

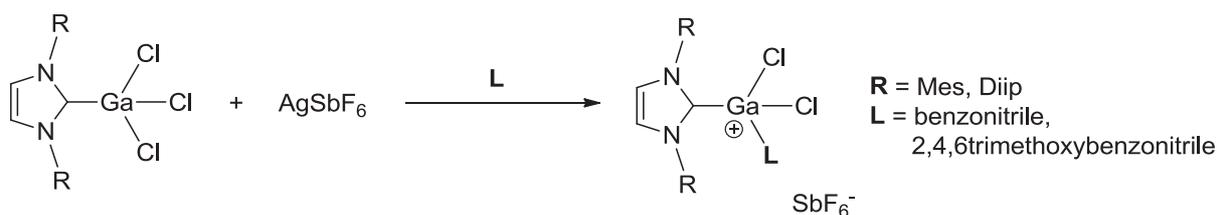


Schéma 2 : Synthèse de complexes cationiques type NHC-GaCl₂⁺.

Pour des dérivés de type NHC-MR₃ (R = alkyls), la méthode de choix pour former les complexes cationiques correspondant repose sur l'arrachage d'un groupement R⁻ par un sel de trityl ([Ph₃C][B(C₆F₅)₄]) ou encore par du tri(pentafluorophényl)borane (**Schéma 3**).⁴

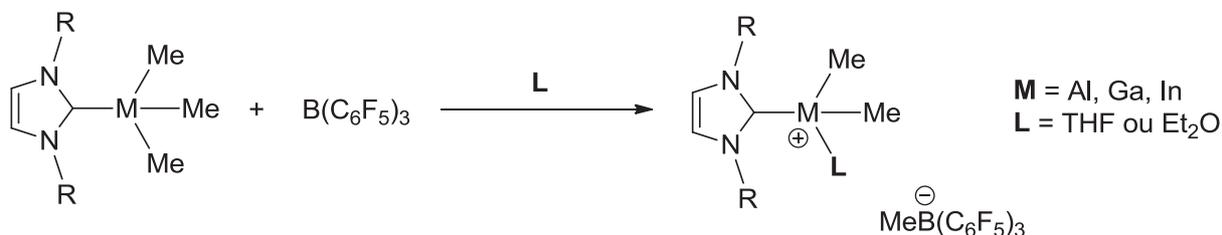


Schéma 3 : Voie de synthèse choisie pour former les complexes cationiques des métaux du groupe 13.

1. Complexes cationiques d'aluminium.

Cette voie de synthèse a donc été choisie pour synthétiser les complexes cationiques d'aluminium à partir des complexes **1a** et **2a**. Ainsi, ces complexes neutres réagissent de façon équimolaire avec le B(C₆F₅)₃ en présence de deux équivalents de THF ou d'Et₂O (CH₂Cl₂, -36°C à t.a., 20h) pour former les complexes cationiques correspondants (**Schéma 4**).

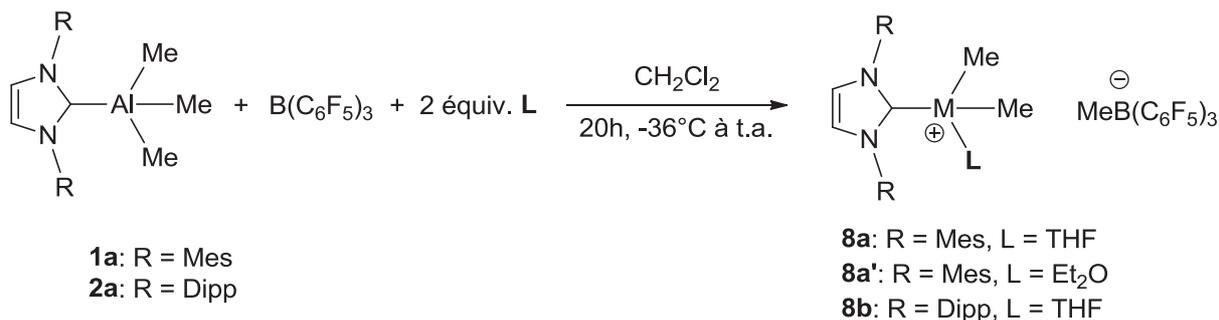


Schéma 4 : Synthèse des complexes cationiques d'aluminium.

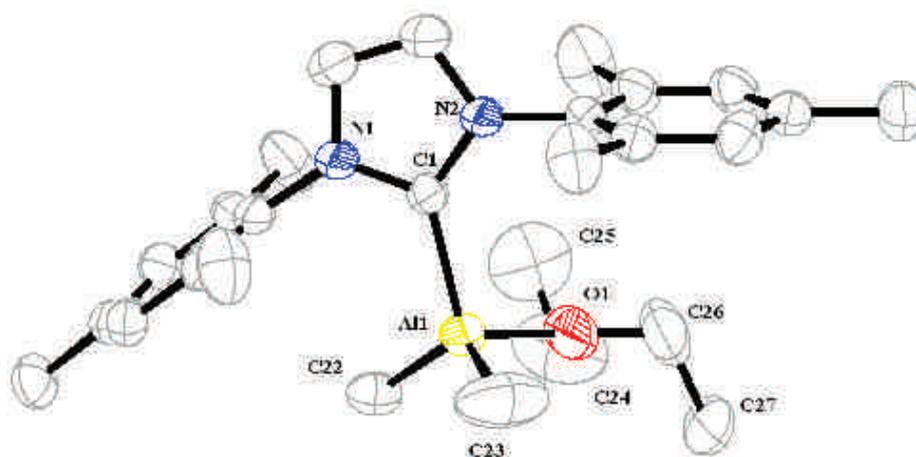
Les données RMN des cations générés **8a** et **8b** permettent de confirmer leur formation. En particulier, quelques différences caractéristiques de ce type de complexes (par rapport aux précurseurs neutres **1a** et **2a**) attestent de la nature cationique du métal. Tout d'abord, sur les spectres RMN, la présence d'un signal CH_3-B ($\delta = 0.52$ ppm en RMN 1H et $\delta = 10$ ppm en RMN ^{13}C pour **8a** et **8b**) est typique d'une entité $CH_3B(C_6F_5)_3^-$ non associée en solution, preuve que la réaction d'ionisation a bien eu lieu. Des expériences de RMN ^{19}F confirment aussi la présence de ce contre ion en solution. Les données RMN 1H indiquent la coordination d'une molécule d'Et₂O ou THF sur l'aluminium. De plus, les déplacements chimiques des carbènes dans ces composés cationiques permettent également de les distinguer de leurs analogues neutres (**Tableau 1**).

Complexe	δ_{NCH} (ppm)
1a	176.6
2a	178.9
8a	164.9
8b	167.0

Tableau 1 : Comparaison des déplacements chimiques (RMN ^{13}C) des carbènes entre les complexes neutres et cationiques.

En effet, ces déplacements chimiques sont beaucoup plus blindés pour les complexes cationiques, du à l'augmentation de l'acidité de Lewis de l'atome d'aluminium.⁵

La structure cristalline du composé **8a'** a pu être déterminée confirmant les données RMN et donc la structure observée en solution (**Figure 1**). Le sel **8a'** cristallise sous forme du cation NHC-AlMe₂Et₂O⁺ et de l'anion $CH_3B(C_6F_5)_3^-$ complètement dissociés. Au sein du cation Al-NHC **8a'**, l'atome d'aluminium adopte une géométrie tétraédrique distordue et une molécule d'éther est coordonnée au centre métallique.



Sélection de longueurs de liaisons (Å)	Sélection d'angles (°)
Al(1)-C(1) = 2.066(4)	C(22)-Al-C(1) = 117.76(7)
Al(1)-C(22) = 1.926(6)	C(22)-Al-C(23) = 118.6(3)
Al(1)-C(23) = 1.949(7)	C(23)-Al-C(1) = 117.07(6)
Al(1)-O(1) = 1.873(4)	

Figure 1 : Structure cristalline du cation **8a'** (l'anion $\text{CH}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ n'est pas représenté sur ce diagramme Ortep pour plus de clarté).

Le caractère cationique de l'aluminium a des répercussions sur la longueur de la liaison Al-Carbène. En effet, cette distance est légèrement plus courte pour le complexe cationique que pour les complexes du type NHC- AlMe_3 neutres du fait du caractère ionique accru de la liaison Al-Carbène (**Tableau 2**).

Complexe 1a	Complexe 8a'
Sélection de longueurs de liaisons (Å)	Sélection de longueurs de liaisons (Å)
Al-C(1) = 2.101(3)	Al(1)-C(1) = 2.066(4)
Al-C(4) = 1.986(2)	Al(1)-C(22) = 1.926(6)
Al-C(5) = 1.976(3)	Al(1)-C(23) = 1.949(7)
	Al(1)-O(1) = 1.873(4)

Tableau 2 : Comparaison des distances Al-C entre le complexe neutre **1a** et son analogue cationique (**8a'**).

En raison de la réaction de réarrangement précédemment étudiée, la réaction du complexe d'aluminium **3a** ($t\text{Bu-AlMe}_3$) avec $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ en présence de THF n'a pas été effectuée. Par contre, le complexe anormal cationique **9** peut être synthétisé quantitativement à partir du complexe anormal **4a** selon le mode opératoire suivant (**Schéma 5**).

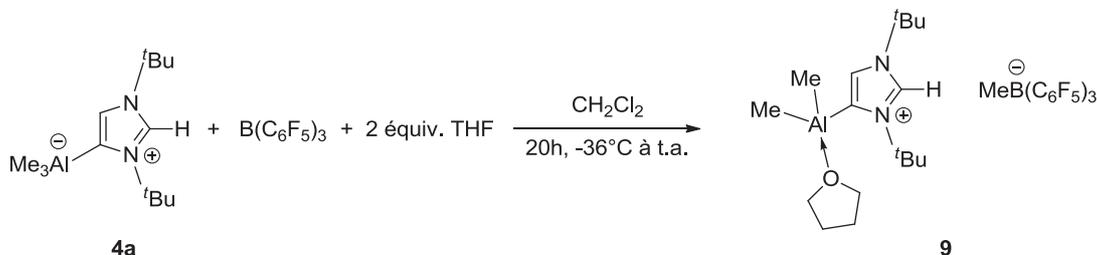


Schéma 5 : Synthèse du complexe anormal cationique **9**.

Les données RMN du complexe **9** sont similaires à celles obtenues pour les complexes **8a** et **8b** : la formation d'une entité $\text{CH}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ est bien observée et une seule molécule de THF est coordonnée à l'aluminium. Enfin, le déplacement chimique du carbène est une nouvelle fois plus blindé pour le complexe cationique que pour son analogue neutre (144.5 au lieu de 155.9 ppm). On peut facilement faire varier la nature du ligand labile comme le montre le **Schéma 6**, preuve que ce type de composé possède un site vacant accessible pour d'éventuelles réactions avec des substrats polaires.

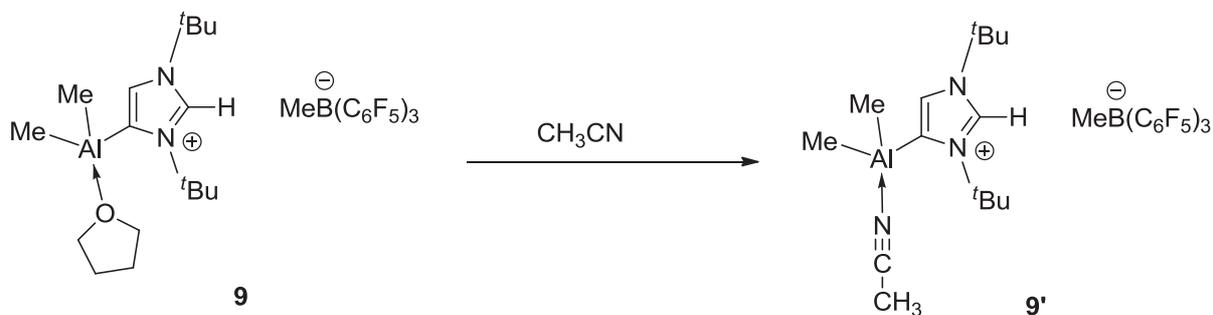


Schéma 6 : Substitution du ligand de type L.

2. Complexes cationiques de Gallium

La même voie de synthèse a été employée pour synthétiser les complexes cationiques de Gallium (**Schéma 7**).

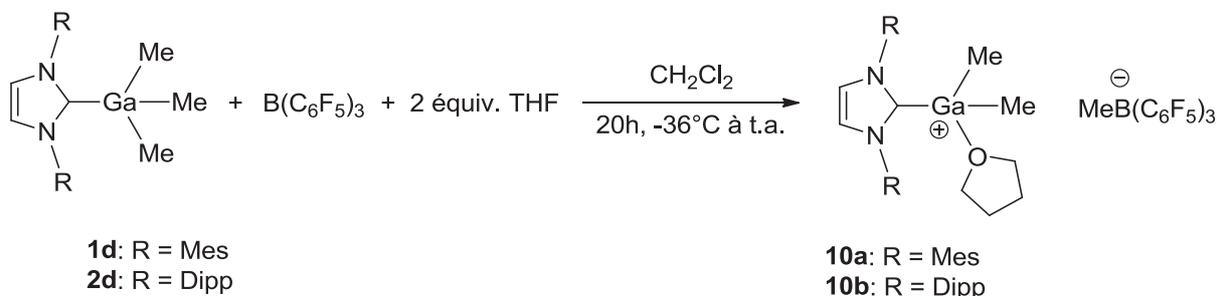


Schéma 7 : Synthèse des complexes cationiques de gallium.

En effet, le tri(pentafluorophényl)borane permet également l'arrachage d'un substituant méthyle des dérivés neutres du gallium (**1d** et **2d**). Les déplacements chimiques de l'anion formés sont identiques à ceux de leurs analogues aluminiques. L'observation d'une seule molécule de THF coordonnée au gallium dans les données RMN confirme la structure moléculaire proposée ci-dessus (**Schéma 7**). Les déplacements chimiques de carbènes sont à nouveau plus blindés par la nature cationique du gallium (**Tableau 2**). Par contre, les groupements méthyles portés par le gallium sont significativement déblindés par rapport aux précurseurs neutres de départ (RMN ^1H : δ 1.31 et 0.69 ppm respectivement pour **1d** et **10a**).

Complexe	δ_{NCN} (ppm)
1d	180.5
2d	182.9
10a	166.9
10b	168.7

Tableau 2 : Comparaison des déplacements chimiques des carbènes (RMN ^{13}C) entre les complexes neutres et cationiques de Gallium.

Des études préliminaires ont été effectuées pour synthétiser des complexes cationiques d'indium stabilisés par des carbènes *N*-hétérocycliques selon le même mode opératoire. Même si ces résultats préliminaires indiquent la formation de complexes cationiques, les conditions n'ont pas pu être optimisées, à ce jour, pour isoler proprement les complexes désirés.

II. Applications des complexes formés en polymérisation par ouverture de cycle de monomères polaires

La polymérisation par ouverture de cycle de monomères polaires est une méthode intéressante, car elle permet une synthèse contrôlée de biomatériaux via un contrôle de la longueur de chaîne et éventuellement de la stéréorégularité du polymère obtenu. Les biopolymères ainsi obtenus constituent une alternative durable aux plastiques issus de la pétrochimie. Par exemple, les polylactides (PLA), issus de la polymérisation du lactide, interviennent dans la composition de nombreux produits de consommation (emballages), ainsi que dans le domaine biomédical.⁶

1. Polymérisation initiée par des complexes cationiques d'aluminium

Les complexes cationiques d'aluminium peuvent être de bons initiateurs pour la polymérisation de monomères polaires (*rac*-lactide, ϵ -caprolactone, triméthylcarbonate, oxyde de propylène, *etc.*). En effet, la présence d'un acide de Lewis cationique permet d'activer un monomère polaire (ϵ -caprolactone par exemple). La polymérisation se produira par l'attaque nucléophile successive de plusieurs équivalents de caprolactone selon un mécanisme de polymérisation par ouverture de cycle cationique (**Schéma 8**).⁷

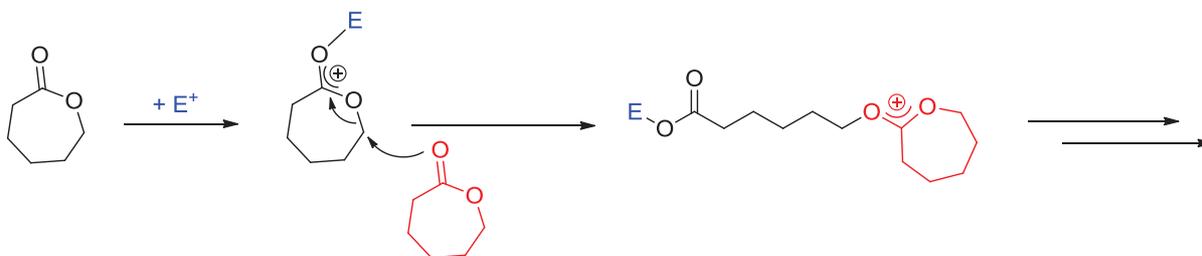


Schéma 8 : Polymérisation par ouverture de cycle cationique.

Récemment, au laboratoire, des complexes cationiques d'aluminium supportés par des ligands aminophénolates se sont révélés être très actifs en polymérisation par ouverture de cycle d'esters cycliques comme la ϵ -caprolactone (cf **Introduction**).⁸ Par conséquent, les complexes cationiques d'aluminium **8a** et **8b** précédemment synthétisés ont été testés comme catalyseurs pour la polymérisation de *rac*-Lactide, ϵ -caprolactone et d'oxyde de propylène (**Schéma 8**).

Cependant, les études préliminaires montrent que les complexes **8a** et **8b** ne sont pas actifs en polymérisation dans les conditions catalytiques étudiées (CD_2Cl_2 , 100 équiv. de monomère, t.a.).

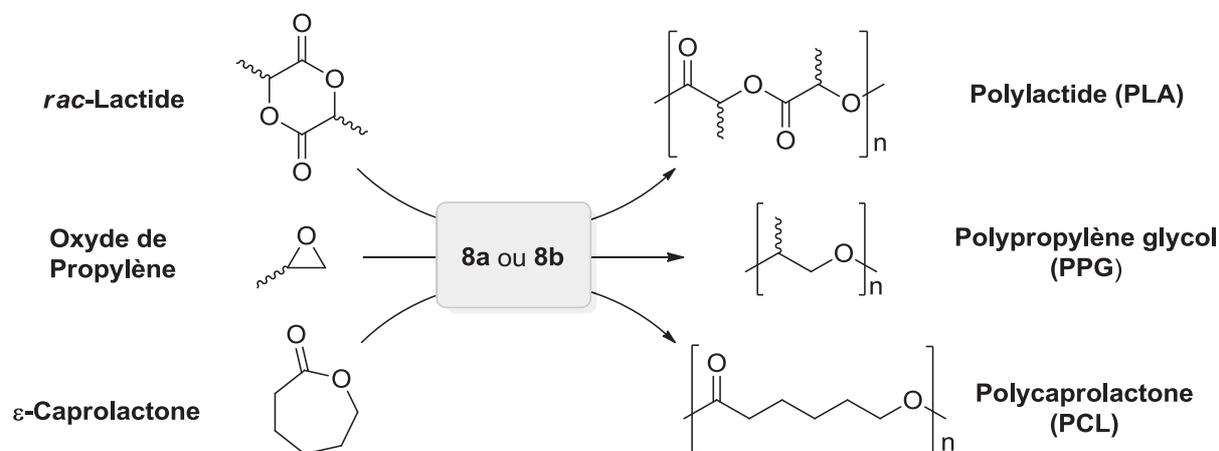


Schéma 9 : Type de polymérisations envisagées pour les initiateurs **8a** et **8b**.

Ainsi, les carbènes *N*-hétérocycliques, malgré leurs propriétés exceptionnelles, ne stabilisent pas suffisamment les complexes cationiques d'aluminium obtenus pour les applications envisagées de polymérisation. La plupart des complexes cationiques des métaux du groupe 13 rapportés dans la littérature sont coordonnés par des ligands multidentés, une des raisons pour laquelle ces complexes présentent une meilleure stabilité et peuvent être utilisés comme initiateur de polymérisation.

2. Polymérisation initiée par des complexes neutres d'aluminium

Si les complexes cationiques s'avèrent trop réactifs et peu stables en conditions catalytiques, les complexes neutres d'aluminium, plus stables en solution pourraient constituer une meilleure alternative. Toutefois, avec ces initiateurs, la polymérisation d'esters cycliques comme le lactide devrait se dérouler selon une polymérisation par ouverture de cycle selon un mécanisme de coordination/insertion et non plus cationique comme précédemment décrit (**Schéma 10**).⁹ En effet, en raison de la réactivité présumée (en présence de substrats polaires) de la liaison Al-Carbène,¹⁰ on peut envisager une réaction d'insertion par ouverture de cycle (d'esters cycliques) dans la liaison Al-Carbène (**Schéma 10** en prenant l'exemple du lactide), pour former une espèce zwitterionique du type imidazolium/aluminate.

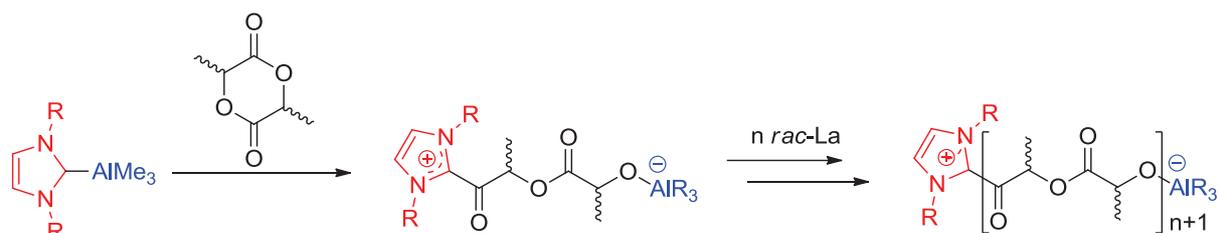


Schéma 10 : Polymérisation par ouverture de cycle selon un mécanisme de coordination/insertion

Les complexes **1a** à **2c** supportés par les carbènes Mes et Dipp (**Schéma 11**) se sont avérés être de meilleurs initiateurs de polymérisation par ouverture de cycle du *rac*-lactide que leurs analogues cationiques (**Tableau 3**).

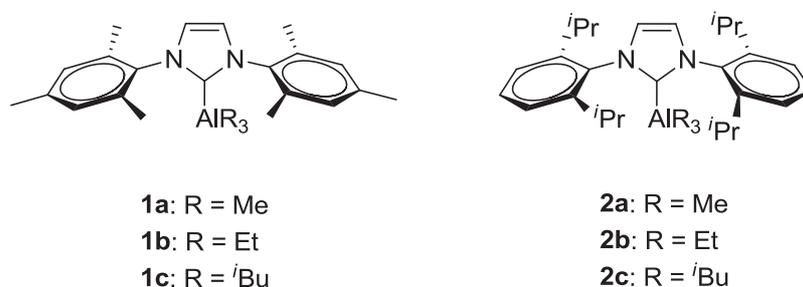


Schéma 11 : Initiateurs de la polymérisation de *rac*-lactide.

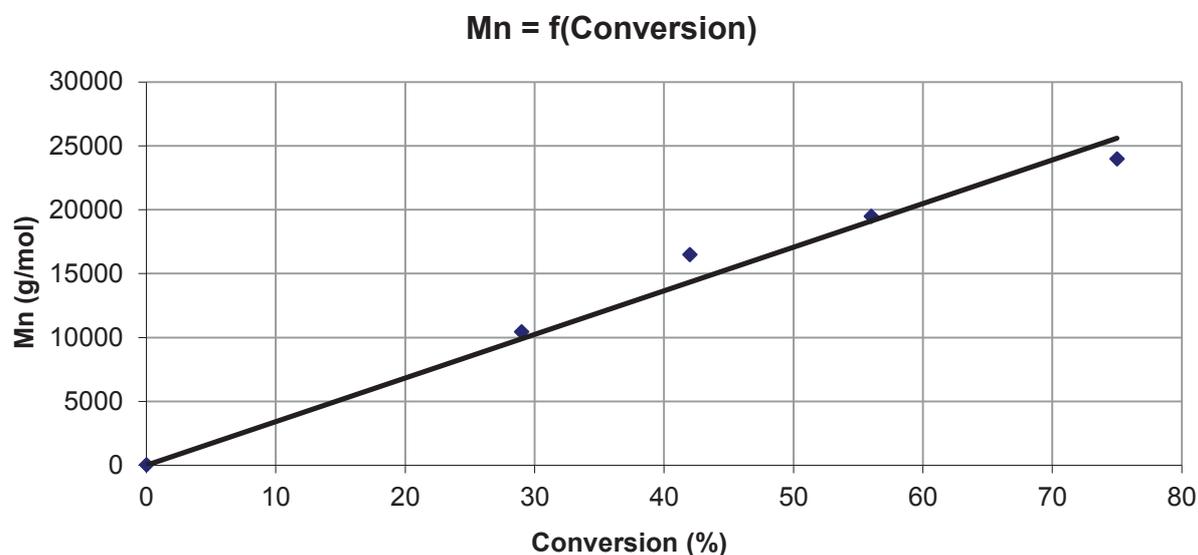
Initiateurs	Temps (h)	Température (°C)	Conversion (%) ^a	M_n (th) ^b	M_n (exp) ^c	PDI ^d
1a ^e	3	25	100	14413	12555	1.41
2a	19	90	74	10666	8178	1.32
1b ^e	24	25	100	14413	14987	1.40
2b	15	90	67	9657	5110	1.32
1c	24	70	78	11242	6350	1.38
2c	15	90	65	9368	9498	1.29

Conditions : 100 équiv. de *rac*-LA, $[Monomère]_0 = 1M$, toluène. ^aDéterminée par RMN ¹H. ^bCalculé avec M_n (th) = $M_{monomère} \times Conversion$. ^cMesuré par GPC dans le THF (30°C) en équivalent polystyrène et corrigé par le facteur de correction correspondant au *rac*-LA (0.58). ^dPolydispersité mesurée par GPC. ^eDans le CH₂Cl₂.

Tableau 3 : Polymérisation de *rac*-lactide catalysé par des complexes d'aluminium.

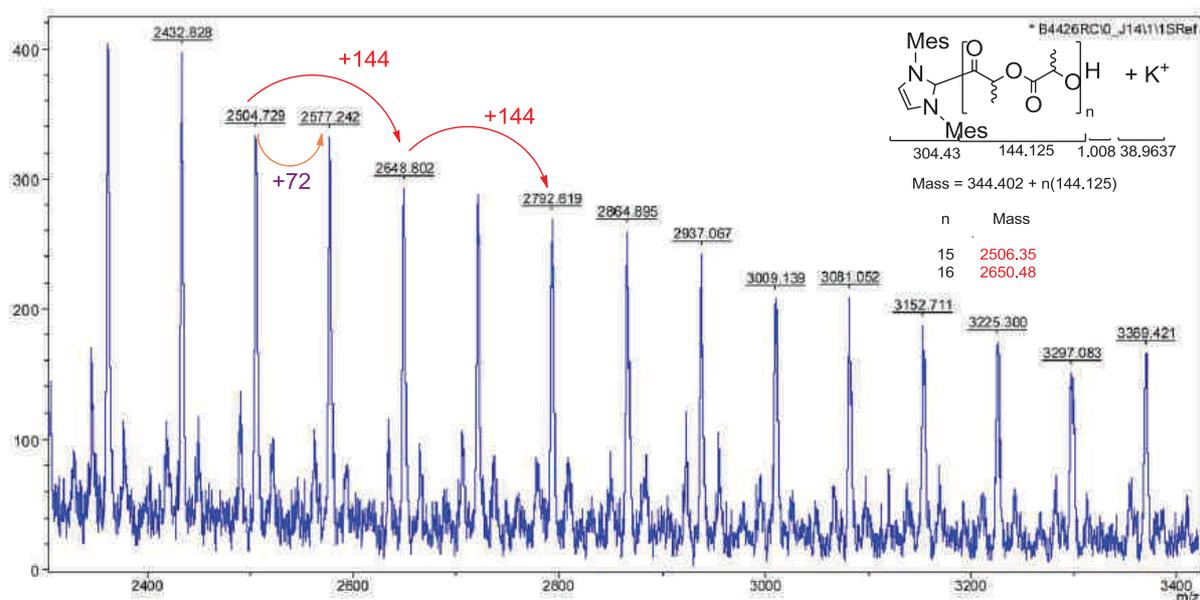
Les polymères obtenus possèdent des polydispersités acceptables (PDI entre 1.3 et 1.4). De plus, les longueurs de chaînes déterminées par GPC sont proches des valeurs théoriques attendues et la longueur de chaîne varie linéairement avec la conversion du monomère en po-

lymère (**Graphique 1**). Toutes ces données indiquent que le processus de polymérisation est contrôlé.



Graphique 1 : Corrélation linéaire entre le Mn et la conversion.

Le spectre MALDI-TOF du polymère obtenu (ROP initiée par **1a**) suggère un mécanisme de type coordination/insertion comme proposé précédemment, car le carbène *N*-hétérocyclique (IMes) est bien présent en bout de chaîne du polymère (**Graphique 2**). Cette observation est confirmée par les données RMN ^1H du polymère.



Graphique 2 : Spectre Maldi-Tof (Zoom) du polymère issu de la ROP du rac-LA initiée par **1a**.

L'espacement des pics de masse du spectre MALDI-TOF (+72) correspond à une entité de lactide (OCHMeCO), ce qui suggère la présence de réactions de trans-estérification lors de la polymérisation. Ces réactions de trans-estérification expliquent pourquoi les longueurs de chaînes des polymères initiés par **2a**, **2b** et **1c** sont plus faibles que celles prévues (**Tableau 3**).

Ainsi, la polymérisation du *rac*-lactide s'effectue de manière contrôlée et les polymères obtenus ont des polydispersités relativement étroites. Cette réactivité de la liaison Al-Carbène permet d'envisager l'activation de petites molécules, d'autant plus que certains adduits formés (cf. **Chapitre 1**) présentent les caractéristiques similaires aux paires de Lewis frustrées.

III. Réactivité des complexes neutres d'aluminium

1. Réactivité générale des paires de Lewis frustrées

Initialement, l'observation de réactivité intéressante avec des FLPs a été faite à travers l'activation d'alcènes (**Schéma 12**) dans les années 60.¹¹ L'étude de la réactivité des paires de Lewis frustrées ou Frustrated Lewis Pairs (FLPs) n'a pris son essor que très récemment, suite à la formulation du concept de paires de Lewis frustrées par Stephan¹² et Piers.¹³

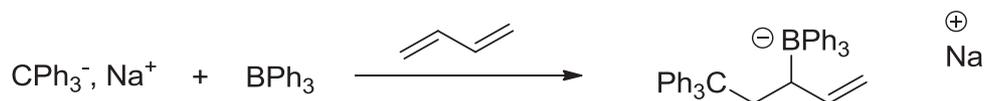


Schéma 12 : Activation d'alcène par des paires de Lewis frustrées.

Depuis, ce concept a été développé à travers l'élaboration de nouvelles paires de Lewis et de nouvelles réactivités,¹⁴ dont la plus représentative est l'activation réversible de dihydrogène (**Schéma 13**).¹⁵

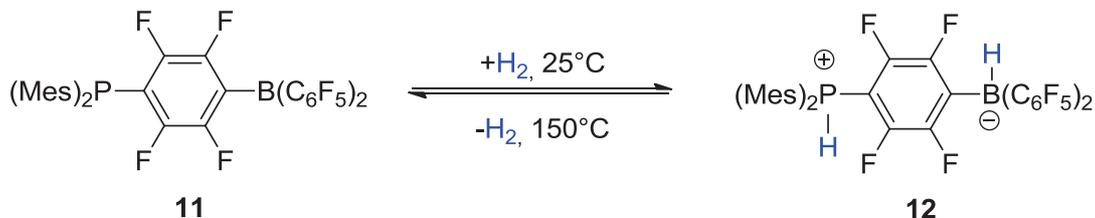


Schéma 13 : Activation réversible du dihydrogène.

En effet, le complexe **11** permet la rupture hétérolytique de H_2 pour former l'espèce zwitterionique **12**, stable à l'air. La réaction inverse est possible en chauffant le zwitterion **12**, ce qui permet l'élimination de dihydrogène.

Ce nouveau système permet d'envisager le stockage de dihydrogène, mais également prometteur pour l'hydrogénation catalytique d'imines,¹³ énoles silylés.¹⁶ De plus, ce système présente l'avantage de ne pas utiliser des métaux de transitions (**Schéma 14**).

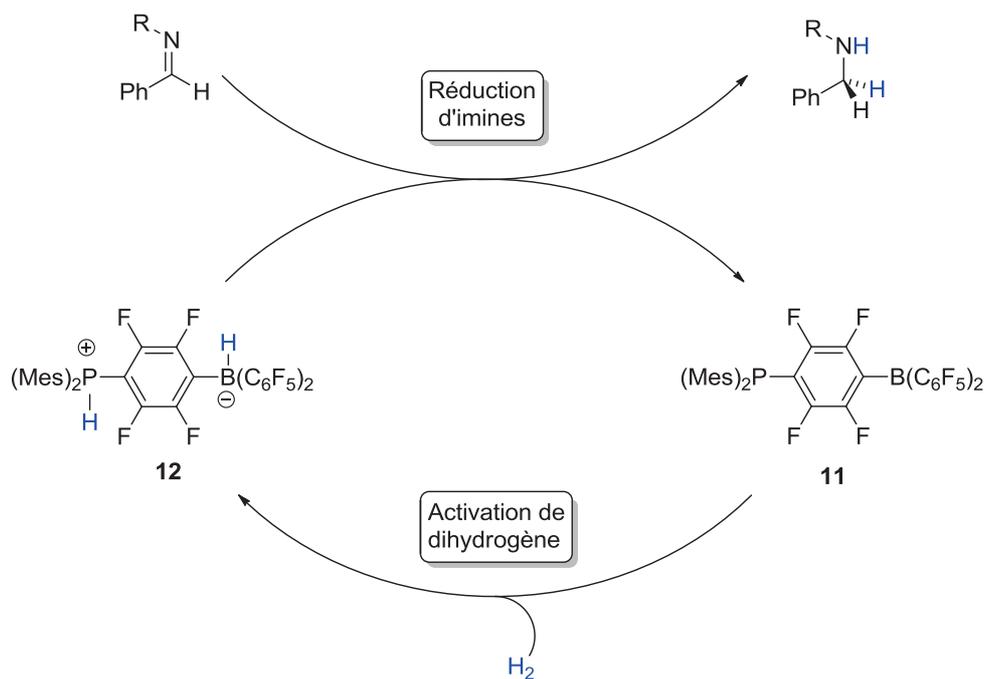


Schéma 14 : Hydrogénation catalytique d'imines.

D'autre part, les FLPs réagissent spécifiquement avec un large panel de substrats, comme l'ouverture de cycle du THF,¹⁷ l'addition coopérative sur des dérivés carbonyles,¹⁸ des alcènes,¹⁹ d'alcynes.²⁰ L'utilisation de FLPs permet également l'activation de liaison B-H²¹ ou du dioxyde de carbone (**Schéma 15**).²²

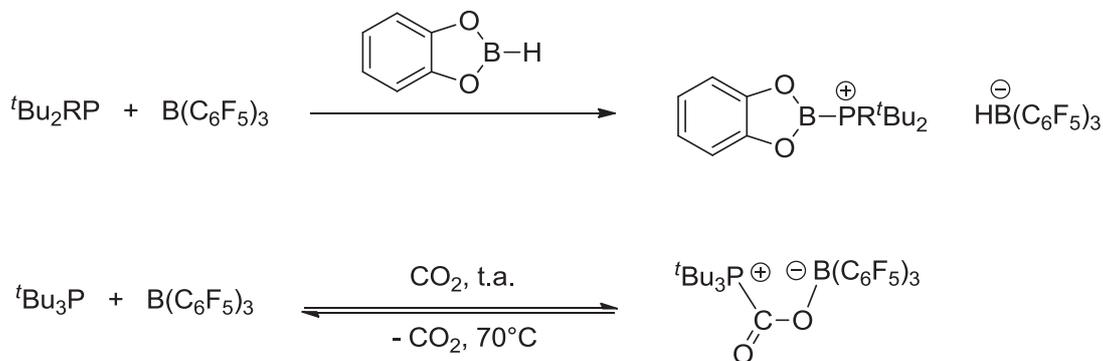


Schéma 15 : Activation de liaison B-H et de CO_2 .

Les FLPs font donc l'objet de nombreuses recherches pour améliorer leurs performances, particulièrement en augmentant l'acidité de Lewis ; c'est pourquoi des paires de Lewis frustrées composées d'aluminium ont été récemment développées.²³ Ce type de composés permet principalement la fixation de CO₂, mais également des activations de liaisons C-H et d'alcynes (**Schéma 16**).²³ Ces paires de Lewis frustrées sont aussi capables de réduire le CO₂ en méthanol, en présence NH₃BH₃ comme source d'hydrures et de protons.^{18b}

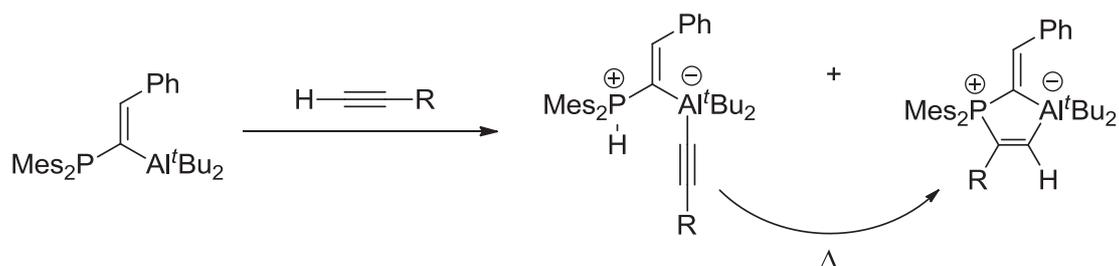


Schéma 16 : Phosphoaluminium d'alcynes.

Aucun exemple de FLPs associant des dérivés aluminiques simples et commerciaux du type trialkylaluminium AlR₃, avec des carbènes *N*-hétérocycliques n'a été décrit dans la littérature. Seules des combinaisons entre des précurseurs de bore et des NHCs ont montré leurs aptitudes à activer du dihydrogène ou du THF (**Schéma 17**).²⁴

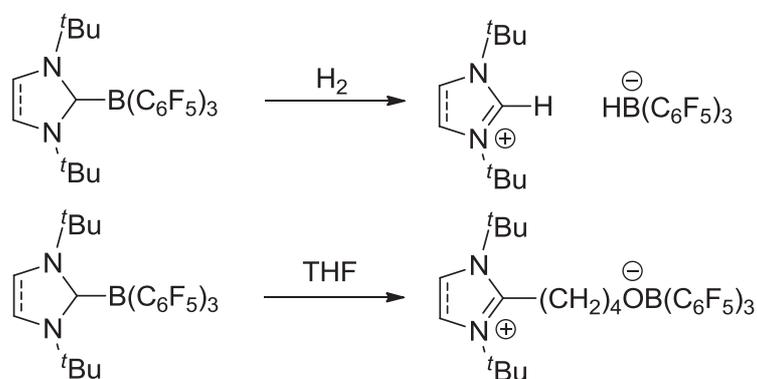


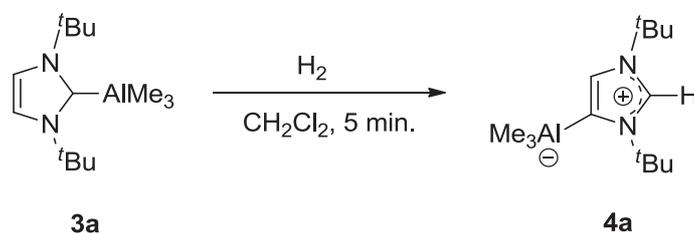
Schéma 17 : paires de Lewis frustrées NHC/Bore.

C'est dans ce contexte que les travaux suivants ont été axés sur l'étude de la réactivité des adduits préalablement synthétisés pour l'activation de dihydrogène dans un premier temps, puis de petites molécules polaires dans un second temps.

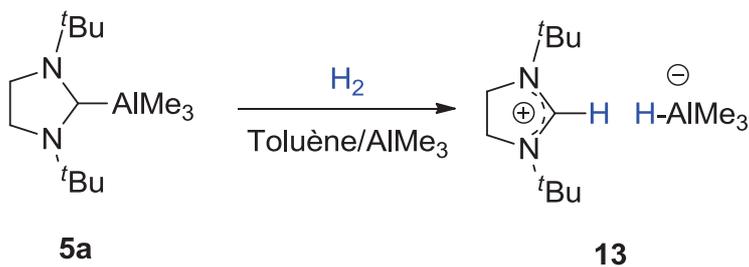
2. Travaux effectués

a. Activation de dihydrogène par les adduits encombrés **3a** ($t\text{BuAlMe}_3$) et **5a** ($\text{Si}^t\text{BuAlMe}_3$)

La première investigation s'est concentrée sur l'activation de dihydrogène, réaction de référence pour les paires de Lewis frustrées. Le complexe **3a** devrait être un bon candidat du fait de l'important encombrement stérique de ce complexe. Pour cela, nous avons fait réagir du H_2 (5 min., t.a.) dans une solution de dichlorométhane du complexe **3a** (Schéma 18). Il est intéressant de noter que le dihydrogène promeut le réarrangement du complexe **3a** en complexe réarrangé **4a**.

Schéma 18 : Réaction du dihydrogène avec le complexe **3a**.

Pour pallier à ce problème (formation du complexe réarrangé), le choix s'est porté sur le complexe **5a** dont l'hétérocycle du NHC est saturé, pour la réaction d'activation de H_2 . En effet, ce complexe présente l'avantage de ne pas se réarranger et l'encombrement stérique autour de l'atome d'aluminium est très important. Cette réaction a été effectuée en présence d' AlMe_3 afin de piéger toute trace d'eau ou autre source protique éventuelle (Schéma 19).

Schéma 19 : Réaction du dihydrogène avec le complexe **5a**.

Dans ces conditions, une activation de H_2 est bien observée avec une conversion de 70% en sel d'imidazolium (Schéma 19). Les données RMN montrent bien la formation du sel d'imidazolium correspondant, cependant aucun signal relatif à l'hydrure n'est observable sur les spectres RMN. Le complexe **5a** a été mis à réagir avec du dideutérium D_2 dans des

conditions similaires afin de confirmer que l'activation attendue avait bien eu lieu (**Schéma 20**).

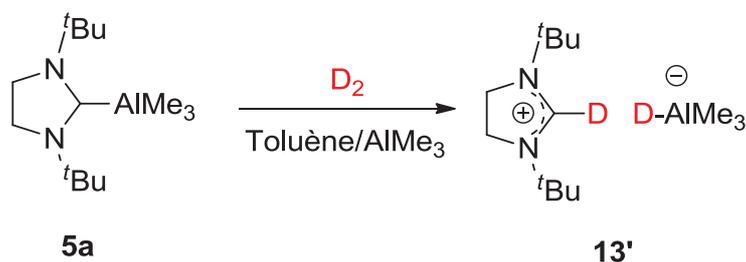


Schéma 20 : Réaction du dihydrogène deutéré avec le complexe **5a**.

La réaction de D_2 avec l'adduit **5a** permet effectivement la formation du sel d'imidazolium **13'**, deutéré en position C_2 , même si les données RMN ne permettent pas de confirmer la présence d'un anion de type DAlMe_3^- . Cette réaction prouve qu'une rupture hétérolytique du dideutérium a bien eu lieu. Le complexe **5a** a donc une réactivité similaire aux paires de Lewis frustrées. Le complexe **13** a été mis à chauffer sous vide, mais la réaction n'est pas réversible.

Par la suite, nous avons fait réagir le dihydrogène avec le complexe **5d** ($\text{Si}^t\text{Bu-Al}^t\text{Bu}_3$), qui présente toutes les caractéristiques d'une FLP. Cependant, aucune réaction d'activation n'est observable avec ce complexe avant décomposition de ce dernier. En effet, le complexe **5d** est très instable en solution et cette instabilité a limité les études de réactivité avec H_2 et des substrats polaires envisagés.

b. Activation de petites molécules polaires

L'activation de dérivés carbonyles par des adduits NHC-Al a été rapportée récemment par Ong *et al.* (**Schéma 21**).¹⁰ En effet, le substrat (benzaldéhyde ou isocyanate) peut s'insérer dans la liaison Al-Carbène pour former les zwitterions correspondants.

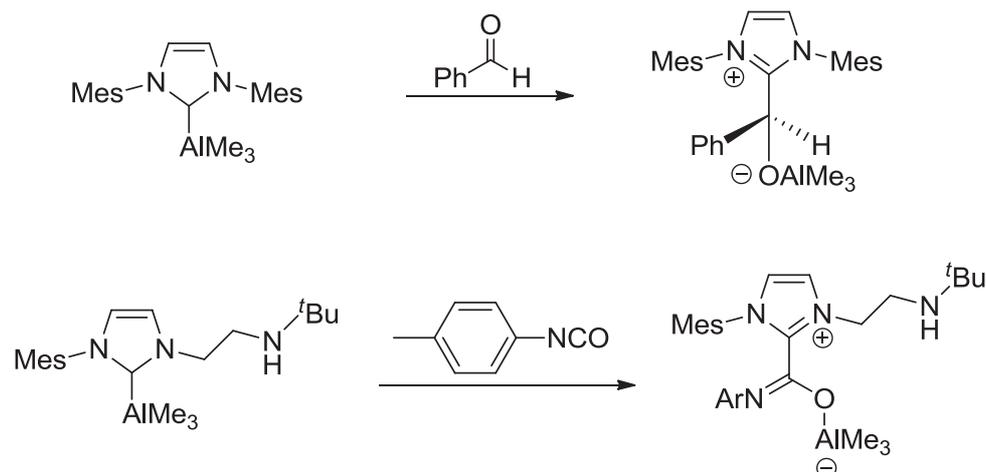


Schéma 21 : Activation de dérivés carbonyles par des adduits NHC-Al.

C'est dans ce contexte que la réactivité des petites molécules polaires représentées ci-dessous (Schéma 22) avec les adduits **3a** et **5a** a été étudiée, puisque ces deux molécules possèdent une bonne stabilité en solution et un important encombrement stérique.

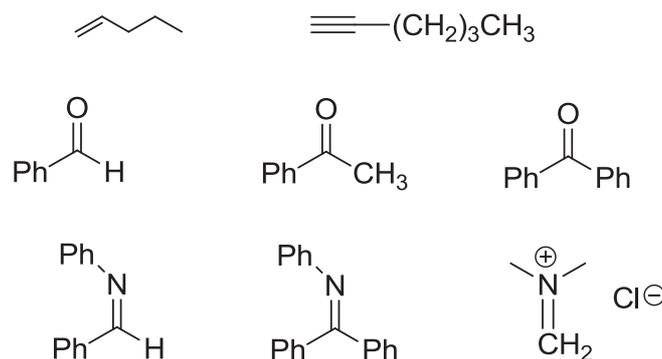
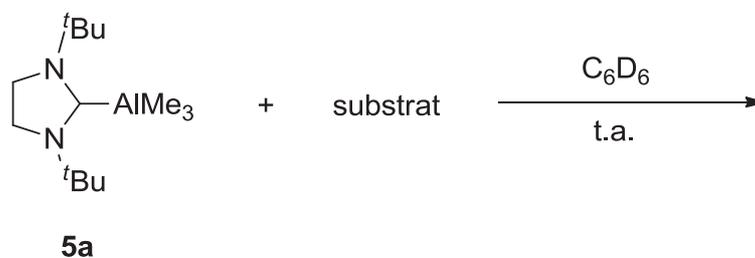


Schéma 22 : Différentes molécules polaires étudiées.

Pour le complexe **5a**, le mode opératoire pour l'activation de ces molécules est le suivant (Schéma 23).

Schéma 23 : Mode opératoire avec **5a**.

Les réactions ont été effectuées dans le benzène deutéré, car le complexe **5a** est instable dans le dichlorométhane. Dans l'ensemble, les différentes réactions menées n'ont pas abouti à la formation d'un produit bien défini, mais en de nombreux produits, dont celui issu de la dégradation du carbène. Ce complexe semble donc trop réactif pour réagir proprement avec ce type de molécules.

Nous sommes donc intéressés à l'activation de molécules polaires avec le complexe **3a** (Schéma 24).

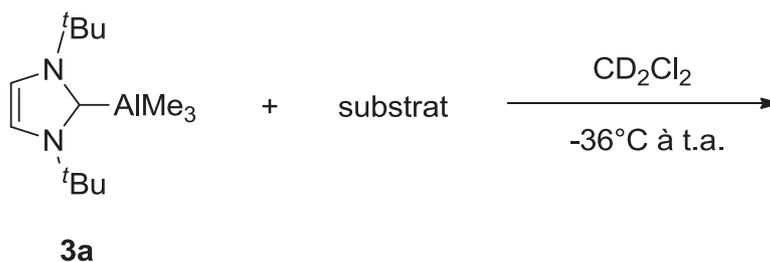


Schéma 24 : Mode opératoire avec **3a**.

Cependant, même à basse température, les différentes expériences d'activation de substrats polaires avec ce complexe n'ont pas permis clairement d'identifier un produit majoritaire. Seule la réaction avec la benzophénone permet la formation du complexe **14** majoritaire qui précipite du dichlorométhane (Schéma 25).

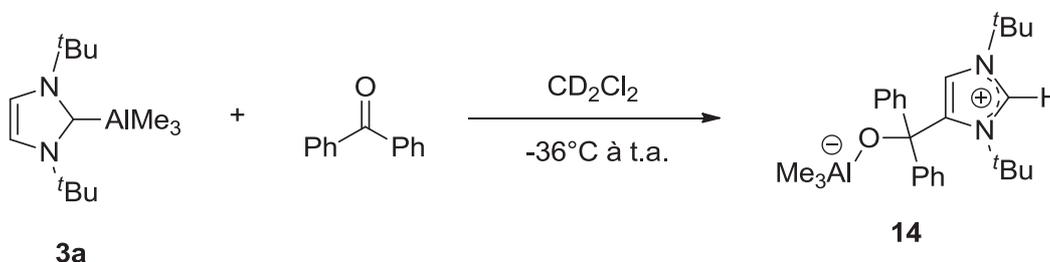
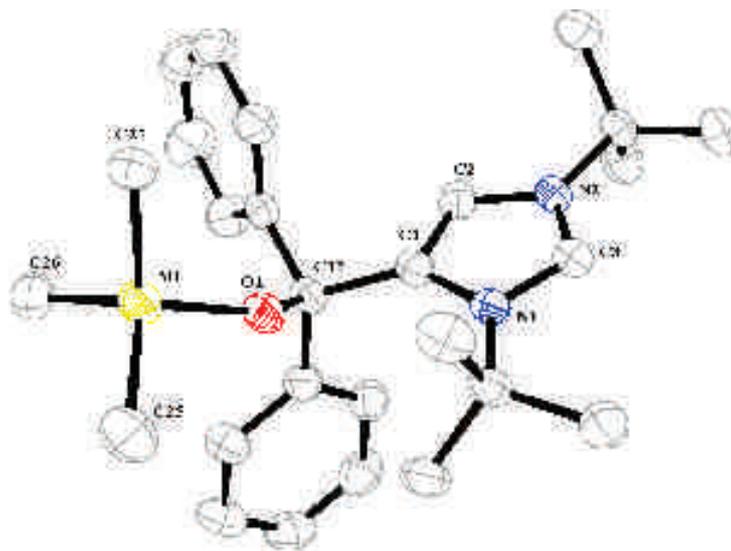


Schéma 25 : Formation du complexe **14** par réaction de la benzophénone avec l'adduit **3a**.

Les différentes données RMN obtenues pour ce complexe sont cohérentes avec la formation d'un complexe anormal fonctionnalisé en position C₄ par une fonction alcoolate d'aluminium. En effet, ce complexe possède toutes les caractéristiques spectroscopiques d'un complexe NHC anormal, à la différence de l'absence d'une résonance pour le carbène en RMN ¹³C. La structure du complexe **14** a été confirmée par diffraction des rayons X (Figure 2).



Sélection de longueurs de liaisons (Å)	Sélection d'angles (°)
C(1)-C(12) = 1.535(3)	O(1)-C(12)-C(1) = 109.89(14)
O(1)-C(12) = 1.383(2)	C(27)-Al(1)-O(1) = 108.79(10)
Al(1)-O(1) = 1.782(14)	C(25)-Al(1)-O(1) = 103.02(9)

Figure 2 : Structure cristalline du complexe **14**.

Cette structure cristalline est cohérente avec les données RMN obtenues pour ce complexe. L'aluminium adopte une géométrie tétraédrique déformée due à la coordination de l'atome d'oxygène. La distance Al-O (1.782(14) Å) est dans l'ordre de grandeur de ce type de liaisons décrites dans la littérature (1.77 Å).^{1a}

Par analogie avec le mécanisme de réarrangement du complexe **3a** en **4a** (cf. Chapitre 1), on peut expliquer la formation de **14** à partir de **3a** et de la benzophénone. Dans un premier temps, la benzophénone doit jouer le rôle de base de Lewis et permettre la dissociation de **3a** pour former le carbène **C** et l'adduit Benzophénone-AlMe₃ (Schéma 26). Le carbène **C** peut alors s'isomériser grâce à l'eau résiduelle présente dans le solvant deutéré (CD₂Cl₂). Enfin, l'attaque nucléophile du carbonyle activé par le carbène anormal formé **3** permettrait d'accéder au complexe **14** (Schéma 26). Le mécanisme proposé est en accord avec le fait qu'aucune réaction ne se produit entre le complexe anormal **4a** et la benzophénone. Ainsi, le complexe **4a** n'est pas un intermédiaire de réaction pour la formation de **14**.

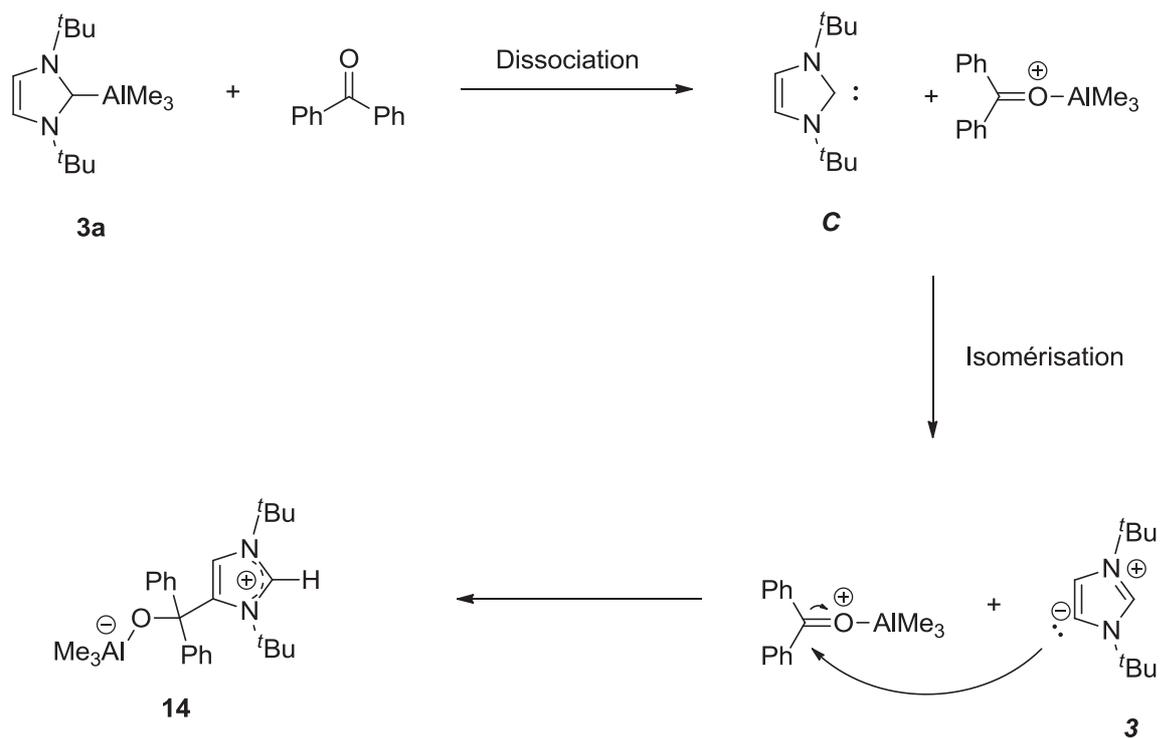


Schéma 26 : Mécanisme proposé de formation du complexe **14**.

Ce type de réactivité est très intéressant, car cela permet d'envisager une fonctionnalisation aisée et directe (de NHCs encombrés) en position C₄.

IV. Réactivité des complexes anormaux d'aluminium

1. Réactivité des molécules polaires avec les complexes anormaux de type NHC-AlMe₃

Des études de réactivité ont été envisagées entre les substrats organiques précédents (**Schéma 22**) et les complexes anormaux de l'aluminium **4a** ou **4d**, qui sont des entités plus stables. Ces expériences ont été conduites dans le THF, pour éventuellement promouvoir la dissociation du complexe anormal (**Schéma 27**).

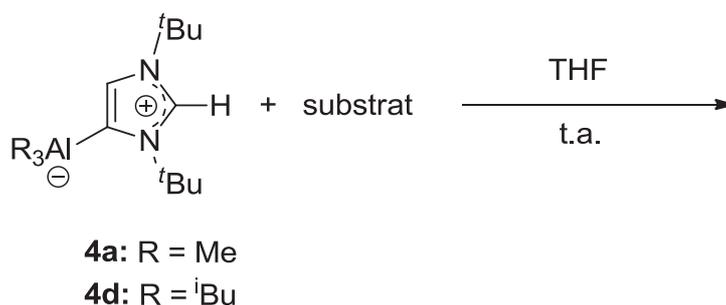


Schéma 27 : Mode opératoire avec **4a** et **4d**.

Cependant, les complexes anormaux ne sont pas réactifs dans les conditions étudiées (CD₂Cl₂, t.a., 12h). Ceci contraste avec la trop grande réactivité des adduits normaux Al-NHC correspondants (**Schéma 28**). La stabilité accrue des complexes Al-NHC anormaux peut expliquer l'absence de réactivité observée.

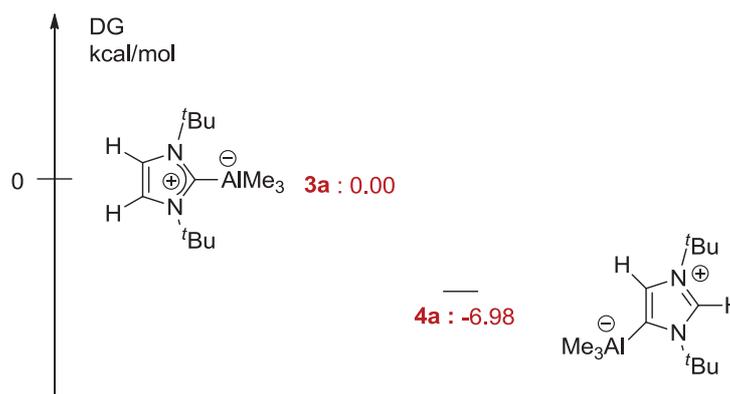


Schéma 28 : Stabilité relative de **4a** vs. **3a** (énergies relatives en kcal/mol).

2. Formation de dicarbènes *N*-hétérocycliques (NHDCs)

La remarquable stabilité des complexes anormaux synthétisés nous a incités à les étudier en tant que précurseurs potentiels de complexes dicarbéniques. Au début de ces travaux de thèse, deux principaux modes de coordination étaient connus pour les complexes NHC-Métaux (Schéma 29).

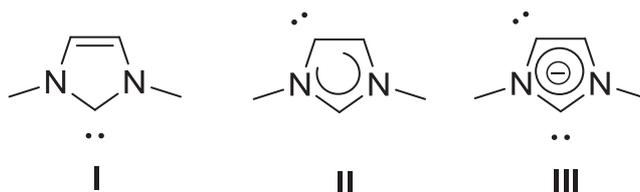


Schéma 29 : Mode de coordination des carbènes *N*-hétérocycliques : **I** carbènes normaux (NHCs), **II** Carbènes anormaux (aNHCs), **III** dicarbènes (NHDCs).

En effet, les modes de coordination **I** (normale) et **II** (anormal) sont déjà bien établis. Cependant, le mode de coordination **III** (dicarbène) devrait également pouvoir être observé, d'autant que Bertrand *et al.* ont rapporté la synthèse de dicarbènes basés sur un hétérocycle triazole (Schéma 30).²⁵

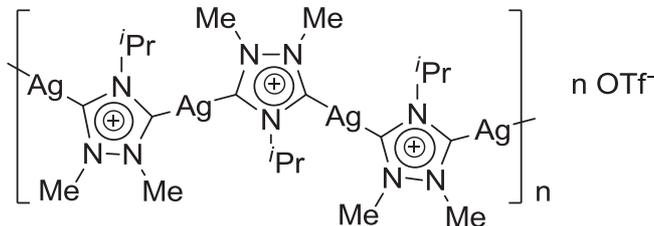


Schéma 30 : Polymère de coordination avec un dicarbène dérivé du triazole.

Récemment, Robinson *et al* ont montré que des dicarbènes pouvaient être synthétisés avec des cycles imidazoles.²⁶ La méthode utilisée est très simple, car le dicarbène **15** est préparé par la réaction du carbène IDipp avec du ⁿBuLi (Schéma 27).²⁶

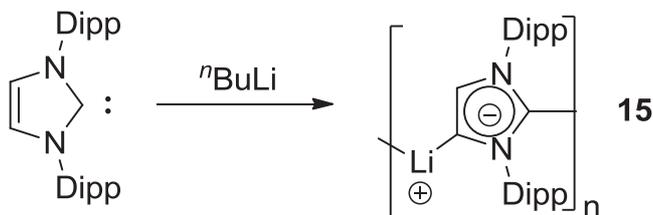


Schéma 27 : Synthèse de NHDCs

Une autre voie de synthèse est possible en faisant réagir le carbène Dipp avec du lithium métallique, en présence de THF (**Schéma 28**).²⁶

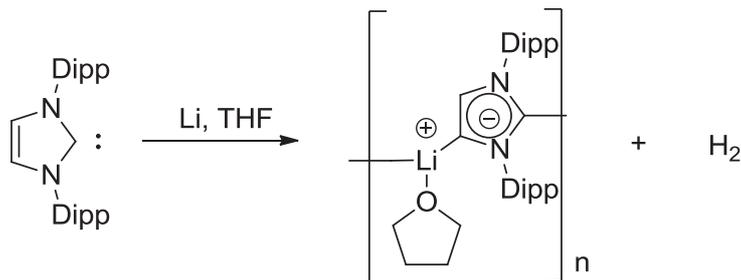


Schéma 28 : Autre voie de synthèse pour former des NHDCs.

Le caractère anionique de l'hétérocycle a été mis en évidence par des réactions avec différents acides de Lewis (**Schéma 29**).^{26,27}

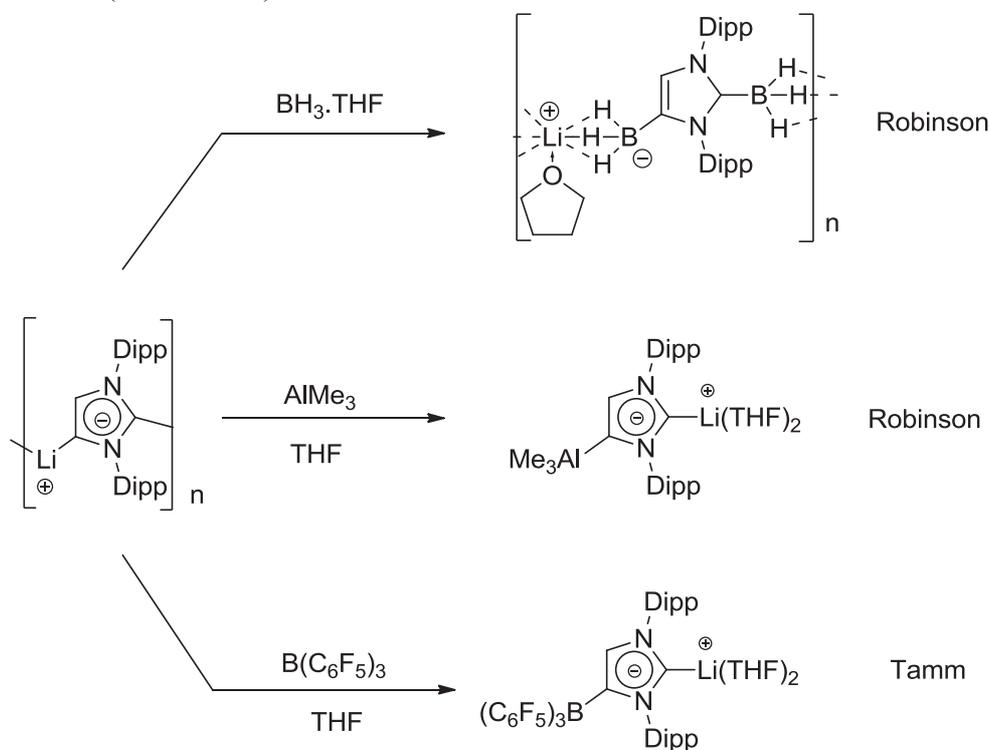


Schéma 29 : Diversité structurale de complexes NHDCs présents dans la littérature.

Il est intéressant de noter que les différents acides de Lewis testés (**Schéma 29**) se coordinent préférentiellement en position C₄, plutôt qu'en position C₂. En effet, le carbène en position C₄ a un caractère plus anionique que son homologue en position C₂ ; d'où la réaction préférentielle des composés électrophiles avec ce carbène.

3. Nouvelle voie de synthèse pour la formation de NHDCs

Pour synthétiser ces NHDCs, une nouvelle voie de synthèse a été développée à partir du complexe anormal **4a**. Dans la littérature, une voie de synthèse similaire a été développée à partir de complexe NHC-Bore,²⁸ cependant, nos études préliminaires ont montré que la réaction entre le complexe **3a** et le ⁿBuLi conduit à la formation du complexe **16** (Schéma 30).

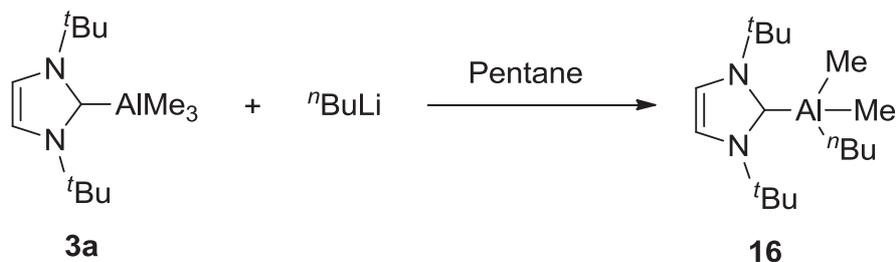
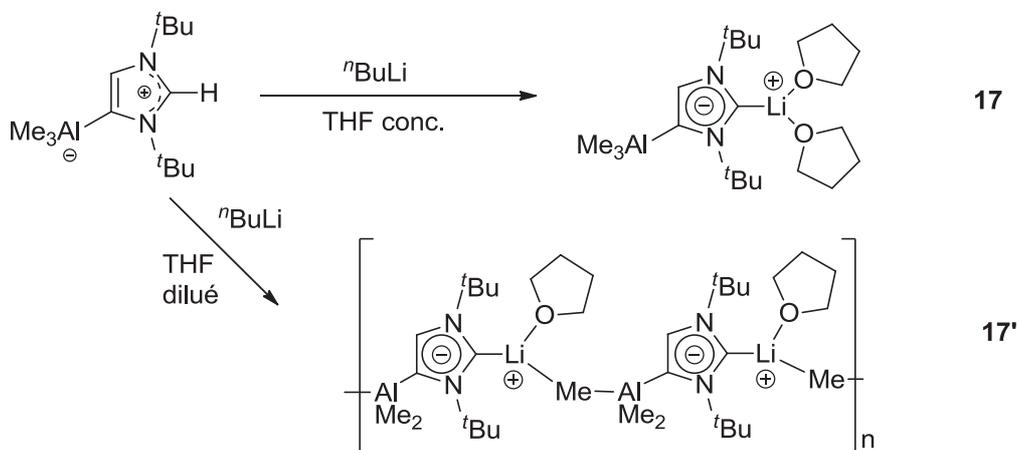


Schéma 30 : Réaction d'échange de ligands.

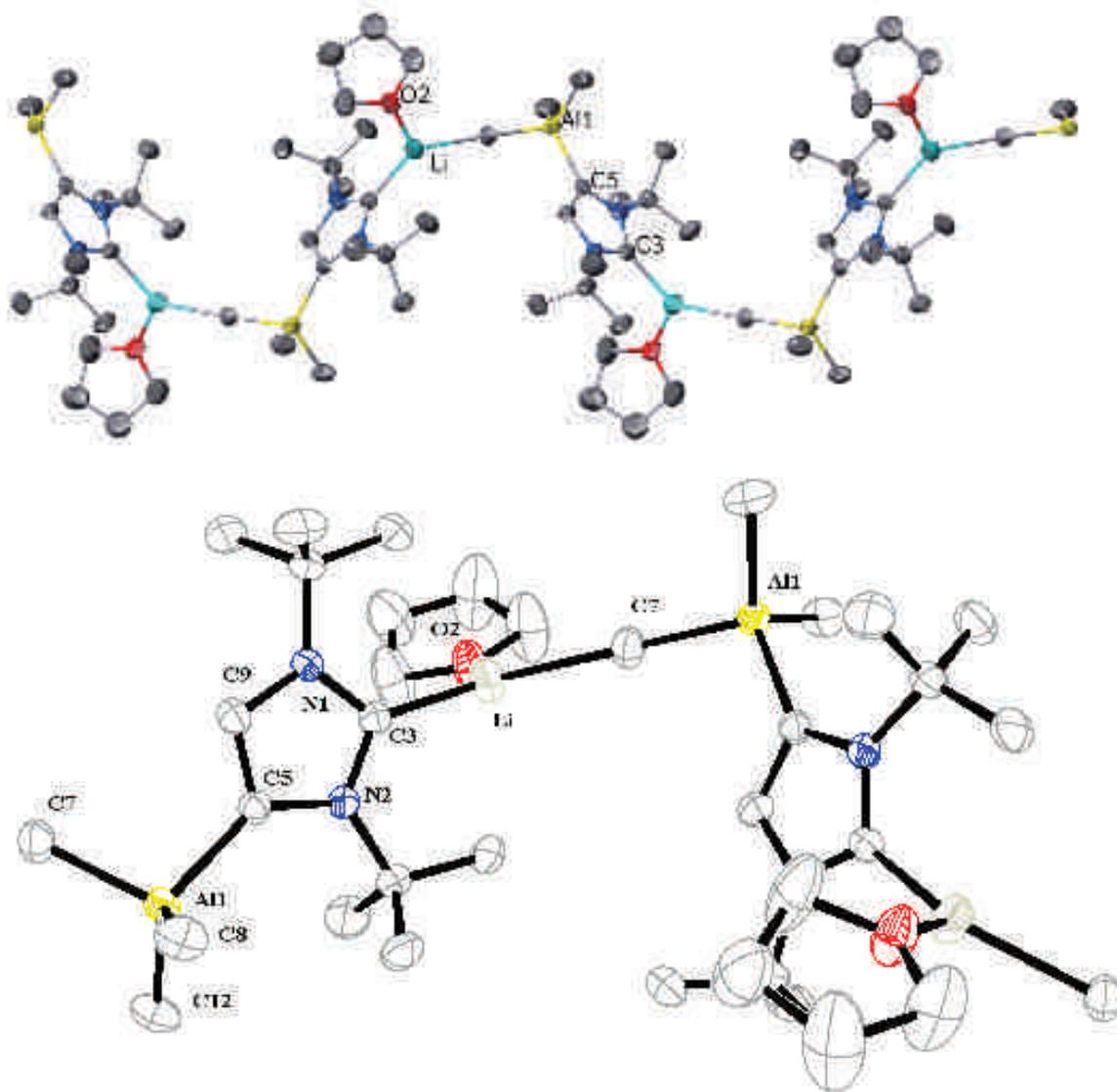
Dès lors, les NHDCs ont donc été synthétisés en faisant réagir le complexe anormal **4a** avec du ⁿBuLi de façon stœchiométrique. Lorsque la réaction est conduite dans une solution concentrée de THF, on obtient quantitativement une entité discrète (complexe **17**), alors que dans une solution de THF diluée, on obtient le polymère de coordination **17'** (Schéma 31).

Schéma 31 : Synthèse de dicarbènes (complexe **17** et polymère de coordination **17'**) à partir du complexe **4a**.

Les données RMN sont cohérentes avec les structures proposées. La réaction de déprotonation est confirmée par la disparition du signal du proton pro-carbénique (8.00 ppm dans CD₂Cl₂) dans les deux cas. Cependant, des différences significatives mettent en évidence les différences structurales entre ces deux complexes. Tout d'abord, les intégrations relatives aux si-

gnaux du THF correspondent à deux molécules de THF pour le complexe **17**, mais à une seule molécule de THF pour **17'**. De plus, dans **17**, un seul signal est observé pour AlMe_3 en RMN ^1H et ^{13}C . Les données RMN de **17'** présentent deux signaux dans un ratio 1/2, ce qui est cohérent avec une interaction d'un des Al-Me avec Li^+ (comme observé à l'état solide).

La structure cristalline de **17'** a pu être déterminée par diffraction des rayons X (**Figure 3**).

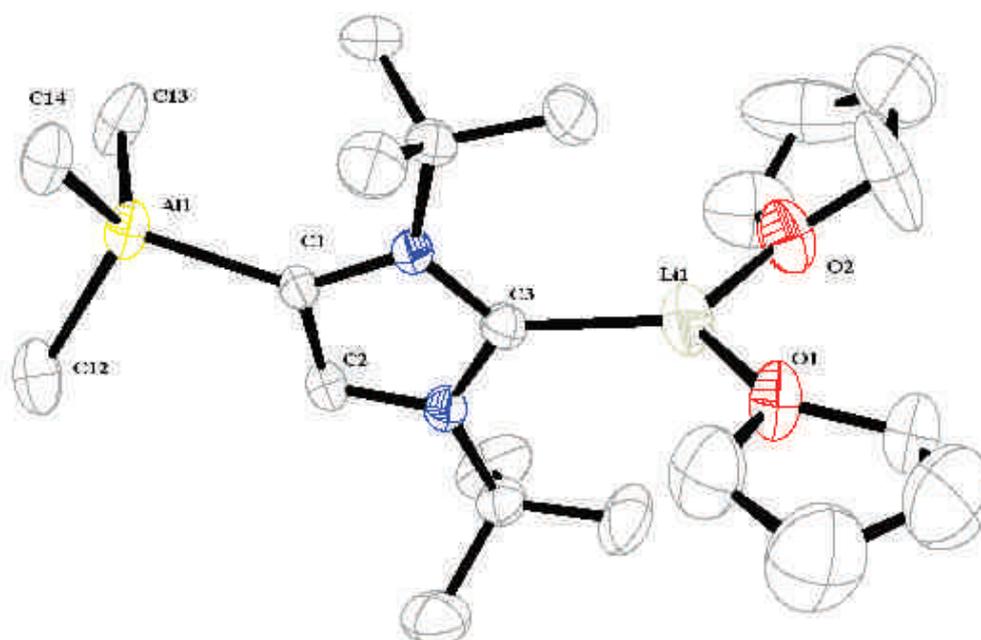


Sélection de longueurs de liaisons (Å)	Sélection d'angles (°)
$\text{Al}(1)\text{-C}(5) = 2.031(3)$	$\text{C}(7)\text{-Al}(1)\text{-C}(5) = 103.61(12)$
$\text{Li-C}(3) = 2.099(6)$	$\text{O}(2)\text{-Li-C}(3) = 116.41(3)$
$\text{Li-C}(7) = 2.295(6)$	$\text{C}(7)\text{-Li-O}(3) = 112.80(9)$
$\text{Al}(1)\text{-C}(7) = 2.014(3)$	$\text{C}(7)\text{-Li-C}(5) = 130.69(9)$

Figure 3 : Structure cristalline du complexe **17'**.

La structure moléculaire du composé dicarbénique est en accord avec celle déduite des données en solution. Chaque atome de lithium est bien tricoordiné et adopte une géométrie trigonal plane ($O(2)-Li-C(3) = 116.41(3)^\circ$, $C(7)-Li-O(3) = 112.80(9)^\circ$, $C(7)-Li-C(5) = 130.69(9)^\circ$). Cette structure cristalline confirme la liaison entre le lithium et un des méthyles aluminium (2.295 \AA). Les distances Li-Carbène sont comparables avec celles rapportées dans la littérature pour des complexes de type NHC-Li.²⁹ La liaison Al-Carbène ($Al(1)-C(5) = 2.031(3) \text{ \AA}$) est légèrement plus courte que celle du complexe NHC anormal **4a** ($2.067(3) \text{ \AA}$), probablement due au caractère anionique de l'hétérocycle.

Le complexe **17** a été recristallisé, ce qui nous a permis d'obtenir également sa structure cristalline (**Figure 4**). Cette structure moléculaire confirme également que l'hétérocycle est bien composé de deux carbènes en position C_2 et C_4 .



Sélection de longueurs de liaisons (Å)	Sélection d'angles (°)
Al(1)-C(1) = 2.043(3)	O(1)-Li(1)-C(3) = 123.5(4)
Li(1)-C(3) = 2.076(6)	O(1)-Li(1)-O(2) = 113.9(3)
Li(1)-O(1) = 1.889(6)	O(2)-Li(1)-C(3) = 122.6(3)
Li(1)-O(2) = 1.897(7)	

Figure 4 : Structure cristalline du complexe **17**.

L'atome de lithium adopte également une géométrie trigonale plane, mais cette fois-ci, il est coordonné à deux molécules de THF. Les distances Al-Carbène et Li-Carbène sont proches de celles observées pour **17'** (Al(1)-C(1) = 2.043(3) et 2.031(3) Å; Li(1)-C(3) = 2.076(6) et 2.099(6) Å respectivement pour **17** et **17'**).

Cette molécule est un nouveau ligand NHC potentiel dont la chimie de coordination reste à étudier.^{27b} En guise d'étude préliminaire, la chimie de coordination de ce dicarbène avec AlMe₃ a été étudiée. Aussi, le complexe **17** a été solubilisé dans AlMe₃ pour conduire à la formation du complexe **18** (Schéma 32).

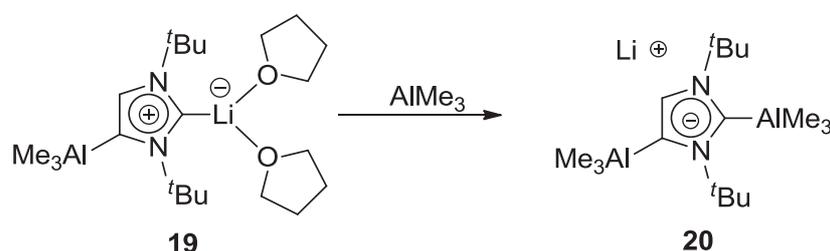


Schéma 32 : Formation du complexe **18**.

Les données RMN de ce composé suggèrent la coordination d'une deuxième molécule d'AlMe₃. En effet, deux signaux correspondant à des molécules d'AlMe₃ coordonnées (RMN ¹H: $\delta = -0.87$ et -0.18 ppm et RMN ¹³C: $\delta = -6.8$ et -6.1 ppm) sont observables dans les spectres des RMN ¹H et ¹³C. De plus, les signaux caractéristiques des carbènes sont fortement blindés dans cette molécule ($\delta = 152.9$ et 157.2 ppm), par rapport à ceux du complexe **17** ($\delta = 151.3$ et 186.7 ppm). La RMN ⁷Li ne permet pas d'obtenir des différences significatives entre les deux complexes **19** et **20**. Cependant, la RMN ²⁷Al prouve la présence de deux molécules d'aluminium tétracoordinées ($\delta = 149.2$ et 153.8 ppm) dans le complexe **18**. C'est la première fois à notre connaissance qu'un dicarbène anionique est stabilisé par deux centres Al(III).

4. Synthèse de NHDCs de gallium et d'indium

Enfin, la voie de synthèse de NHDCs développée lors de ces travaux a été adaptée afin d'accéder aux dérivés correspondants à partir des complexes anormaux de gallium **4e** et d'indium **4f** (Schéma 34).

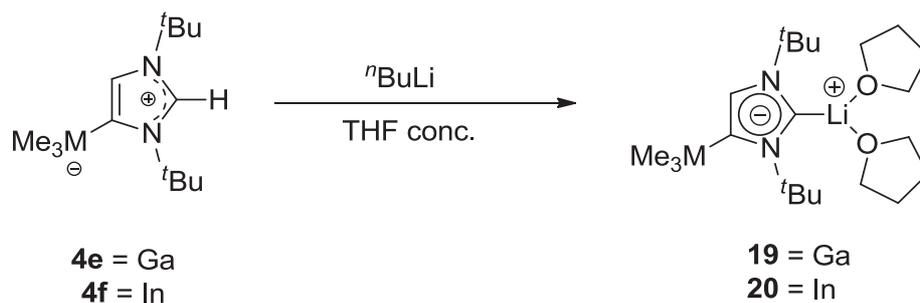


Schéma 34 : Synthèse de dicarbène de gallium et d'indium.

La formation des complexes **19** et **20** est confirmée à l'aide de leurs données RMN par analogie avec les données du complexe **17** : on observe bien la disparition du signal du proton procarbénique et deux molécules de THF coordonnées sont présentes dans le produit isolé.

Pour conclure ce chapitre, l'association de carbènes *N*-hétérocycliques avec des précurseurs métalliques du groupe 13 a permis de mettre en évidence une nouvelle fois, une grande diversité structurale. En effet, grâce à la formation préalable des adduits simples et des complexes anormaux (cf **Chapitre 1**), la synthèse de plusieurs complexes cationiques de gallium et d'aluminium a été rendue possible. Cette réactivité a pu même être étendue à la synthèse de nouveaux complexes anormaux cationiques. Par la suite, une nouvelle voie de synthèse a été développée afin de former des dicarbènes originaux.

Cependant, la faible stabilité des complexes d'aluminium formés, neutres ou cationiques, limite leur utilisation comme catalyseur de polymérisation d'esters cycliques ou encore comme paires de Lewis frustrées. Toutefois, aucun test d'activation de petites molécules polaires n'a été effectué avec des complexes neutres de gallium ou d'indium à ce jour. Pourtant, ces précurseurs métalliques sont réputés pour être plus stables que leurs analogues aluminiques.¹ Des travaux sont donc prévus pour évaluer la capacité de ces complexes à activer des substrats polaires.

Références:

- (1) (a) *The group 13 metal aluminium, gallium indium and thallium, chemical patterns and peculiarities* (ed. S. Aldridge and A. J. Downs), A. J. Downs, H. J. Himmel, Wiley-VCH VerlagGmbH: Weinheim, Germany, 2011, 1. (b) *Chemistry of Aluminium, Gallium, Indium, Thallium* (ed. A. J. Downs), A. J. Miller, Chapman and Hall, London, 1993, 372-429. (c) *Lewis Acids in Organic Synthesis* (ed. H. Yamamoto), W. Wulff, Wiley-VCH VerlagGmbH: Weinheim, Germany, 2000. (d) *The group 13 metal aluminium, gallium, indium and thallium, chemical patterns and peculiarities* (ed. S. Aldridge and A. J. Downs), S. Dagorne, S. Bellemin-Lapponnaz, Wiley-VCH VerlagGmbH: Weinheim, Germany, 2011, 654-700.
- (2) *Organoaluminum Species in Homogeneous Polymerization Catalysis*, S. Dagorne, C. Fliedel, *Topics in Organometallic Chemistry*, 2012, 1. DOI number: 10.1007/3418_2012_35.
- (3) S. Tang, J. Monot, A. El-Hellani, B. Michelet, R. Guillot, C. Bour, V. Gandon, *Chem. Eur. J.*, 2012, **33**, 10239.
- (4) S. Dagorne, D. A. Atwood, *Chem. Rev.*, 2008, **108**, 4037.
- (5) D. Tapu, D. A. Dixon, C. Roe, *Chem. Rev.*, 2009, **109**, 3385.
- (6) (a) G.E. Luckachan, C. K. S. Pillai, *J. Polym. Environ.*, 2011, **19**, 637. (b) M. Söderqvist Lindlblad, Y. Liu, A. C. Albertson, E. Ranucci, S. Karlsson, *Adv. Polym. Sci.*, 2002, 157, 139. (c) S. Mecking, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2004, **43**, 1078.
- (7) Sélections d'exemples de ROP initiés par des complexes organométalliques cationique : (a) Y. Sarazin, B. Liu, T. Roisnel, L. Maron, J.-F. Carpentier, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **50**, 9069. (b) H. Sun, J. S. Ritch, P. G. Hayes, *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 8063. (c) B. J. Ireland, C. A. Wheaton, P. G. Hayes, *Organometallics*, 2010, **29**, 1079. (d) C. A. Wheaton, P. G. Hayes, *Dalton Trans.*, 2010, **39**, 3861. (e) M. Haddad, M. Laghazaoui, R. Welter, S. Dagorne, *Organometallics*, 2009, **28**, 4584. (f) B. Lian, H. Ma, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Dalton Trans.*, 2009, 9033. (g) C. A. Wheaton, B. J. Ireland, P. G. Hayes, *Organometallics*, 2009, **28**, 1282. (h) D. Robert, M. Kondracka, J. Okuda, *Dalton Trans.*, 2008, 2667. (i) Y. Sarazin, M. Schormann, M. Bochmann, *Organometallics*, 2004, **23**, 3296.
- (8) S. Dagorne, F. Le Bideau, R. Welter, S. Bellemin-Lapponnaz, A. Maise-François, *Chem. Eur. J.*, 2007, **13**, 3202.
- (9) (a) O. Dechy-Cabaret, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 6147. (b) *Handbook of Ring-Opening Polymerization* (ed. P. Dubois, O. Coulembier, J.-M. Raquez, Wiley-VCH VerlagGmbH: Weinheim, Germany, 2009.
- (10)(a) W.-C. Shih, C.-H. Wang, Y.-T. Chang, G. P. A. Yap, T.-G. Ong, *Organometallics*, 2009, **28**, 1060. (b) C.-C. Tai, Y.-T. Chang, J.-H. Tsai, T. Jurca, G. P. A. Yap, T.-G. Ong, *Organometallics*, 2012, **31**, 637.

- (11) W. Tochtermann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1966, **5**, 351.
- (12) D. W. Stephan, *Org. Biomol. Chem.*, 2008, **6**, 1535.
- (13) A. L. Kenward, W. E. Piers, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2008, **47**, 38.
- (14) (a) D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, **48**, 46. (b) G. Erker, *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 7475.
- (15) (a) G. C. Welch, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 1880. (b) G. C. Welch, R. R. S. Juan, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Science*, 2006, **314**, 1124.
- (16) H. Wang, R. Fröhlich, G. Kehr, G. Erker, *Chem. Commun.*, 2008, 5966.
- (17) (a) G. Wittig, A. Rückert, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 1950, **566**, 101. (b) J. P. Campbell, W. L. Gladfelter, *Inorg. Chem.*, 1997, **36**, 4094. (c) G. C. Welch, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 478.
- (18) (a) S. Moebis-Sanchez, G. Bouhadir, N. Saffon, L. Maron, D. Bourissou, *Chem. Commun.*, 2008, 3435. (b) M. W. P. Bebbington, S. Bontemps, G. Bouhadir, D. Bourissou, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, **46**, 3333.
- (19) (a) J. S. J. McCahill, G. C. Welch, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, **46**, 4968. (b) P. Tarakeshwar, K. S. Kim, *J. Phys. Chem. A*, 1999, **103**, 9116. (c) P. Tarakeshwar, S. J. Lee, J. Y. Lee, K. S. Kim, *J. Phys. Chem. A*, 1999, **103**, 184. (d) M. Ullrich, K. Seto, A. J. Lough, D. W. Stephan, *Chem. Commun.*, 2008, 2335.
- (20) M. A. Dureen, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 8396.
- (21) M. A. Dureen, D. W. Stephan, *Chem. Commun.*, 2008, 4303.
- (22) S. Mitu, M. C. Baird, *Can. J. Chem.*, 2006, **84**, 225.
- (23) (a) M. A. Dureen, C. C. Brown, D. W. Stephan, *Organometallics*, 2010, **29**, 6594. (b) G. Ménard, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 1796. (c) J. Boudreau, M.-A. Courtemanche, F.-G. Fontaine, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 11131. (d) C. Appelt, H. Westenberg, F. Bertini, A. W. Ehlers, J. C. Slootweg, K. Lammertsma, W. Uhl, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **50**, 3925. (e) C. Appelt, J. C. Slootweg, K. Lammertsma, W. Uhl, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, **51**, 5991.
- (24)(a) P. A. Chase, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**, 7433. (b) D. Holschumacher, T. Bannenberg, C. G. Hrib, P. G. Jones, M. Tamm, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**, 7428. (c) D. Holschumacher, C. Taouss, T. Bannenberg, C. G. Hrib, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, M. Tamm, *Dalton Trans.*, 2009, 6927. (d) S. Kronig, E. Theuergarten, D. Holschumacher, T. Bannenberg, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, M. Tamm, *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 7344.
- (25) O. Guerret, S. Solé, H. Gornitzka, M. Teichert, G. Trinquier, G. Bertrand, *J. Am. Chem.*

- Soc.*, 1997, **119**, 6668.
- (26) Y. Wang, Y. Xie, M. Y. Abraham, P. Wei, H. F. Schaefer III, P. V. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 14370.
- (27) (a) Y. Wang, Y. Xie, M. Y. Abraham, P. Wei, H. F. Schaefer III, P. V. R. Schleyer, G. H. Robinson, *Organometallics*, 2011, **30**, 1303. (b) S. Kronig, E. Theuergarten, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, M. Tamm, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, **51**, 3240. (c) Y. Wang, M. Y. Abraham, R. J. Gilliard, P. Wei, J. C. G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 14370.
- (28) A. Solovyev, E. Lacôte, D. P. Curran, *Org. Lett.*, 2011, **13**, 6042.
- (29) (a) V. Lavallo, Y. Ishida, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 6652. (b) R. Frankel, C. Birg, U. Kernbach, T. Habereeder, H. Noth, W. P. Fehlhammer, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2001, **40**, 1907. (c) A. J. Arduengo, M. Tamm, J. C. Calabrese, F. Davidson, W. J. Marshall, *Chem. Lett.*, 1999, 1021. (d) P. L. Arnold, M. Rodden, K. M. Davis, A. C. Scarisbrick, A. J. Blake, C. Wilson, *Chem. Commun.*, 2004, 1612.

Chapitre 3

Nouveaux complexes polynucléaires anioniques d'aluminium : des analogues au réactif de Tebbe

I. Accès à des complexes polynucléaires d'aluminium : une réactivité inattendue des ligands carbènes <i>N</i>-hétérocycliques	116
II. Application en méthylation de dérivés carbonyles	125
1. Méthylation de dérivés carbonyles	125
a. <u>Réactif de Wittig</u>	125
b. <u>Réactif de Tebbe</u>	126
2. Les complexes polynucléaires d'aluminium : des analogues au réactif de Tebbe	131
a. <u>Réactivité des complexes polynucléaires d'aluminium avec les cétones et aldéhydes</u>	130
b. <u>Réactivité de l'anion méthylénure polynucléaires d'aluminium avec les esters et amides : études préliminaires</u>	134
c. <u>Chemosélectivité des complexes polynucléaires d'aluminium en méthylation</u>	135

Dans les **chapitres 1** et **2**, il a été montré que l'association de carbènes *N*-hétérocycliques encombrants et de simples précurseurs d'aluminium du type AlR_3 pouvait être la source de nouvelles réactivités avec, en particulier, la synthèse de manière contrôlée de complexes NHCs dits « anormaux » d'aluminium (**Schéma 1**).

Comme présenté et détaillé dans le présent chapitre, la combinaison NHCs encombrés/ AlR_3 permet également de mettre à profit le caractère basique (au sens de Brønsted) des NHCs pour la formation de complexes polynucléaires d'aluminium intéressants pour la médiation de transformations organiques.

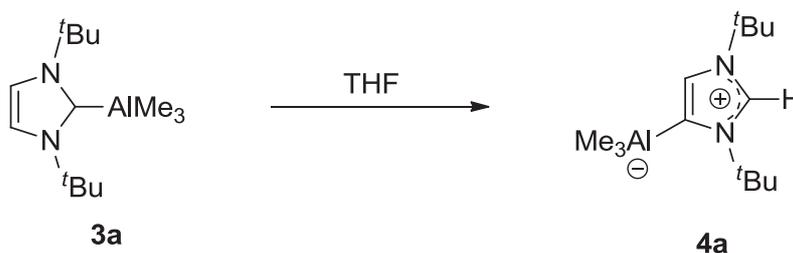


Schéma 1 : Formation de complexes anormaux d'aluminium.

I. Accès à des complexes polynucléaires d'aluminium : une réactivité inattendue des ligands carbènes *N*-hétérocycliques

Lors de la synthèse de l'adduit (1,3-di-*tert*-butylimidazol-2-ylidene) AlMe_3 (**3a**), un suivi RMN de la réaction indique également la formation de deux produits minoritaires. Le premier produit a pu être isolé sous la forme d'un complexe anormal d'aluminium (cf **Chapitre 1**), cependant l'identité du second (par la suite identifié comme le composé **21**) a fait l'objet d'études complémentaires.

La réaction du complexe **3a** en présence de cinq équivalents de triméthylaluminium (20h, t.a., CH_2Cl_2) permet la formation quantitative du complexe **21**, isolé sous la forme d'un liquide ionique (**Schéma 2**). L'état physique de ce composé nous indique qu'il pourrait s'agir d'un sel d'imidazolium, car ce type de sels entre régulièrement dans la composition de liquides ioniques.¹ À basse température (-35°C), ce produit est solide, il a donc été possible de le cristalliser (d'une solution 1 :10 CH_2Cl_2 /pentane) et sa structure moléculaire a été déterminée par diffraction des RX. La **Figure 1** représente la structure cristalline du complexe **21**.

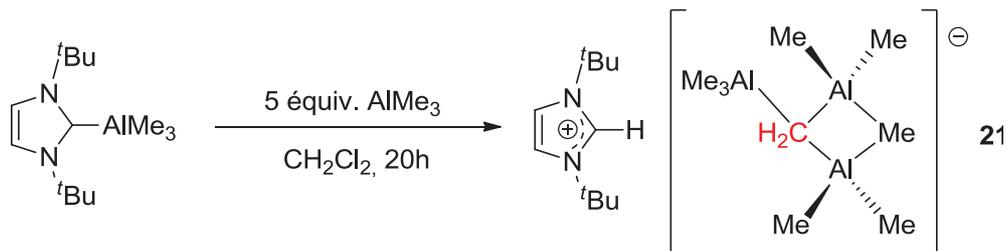
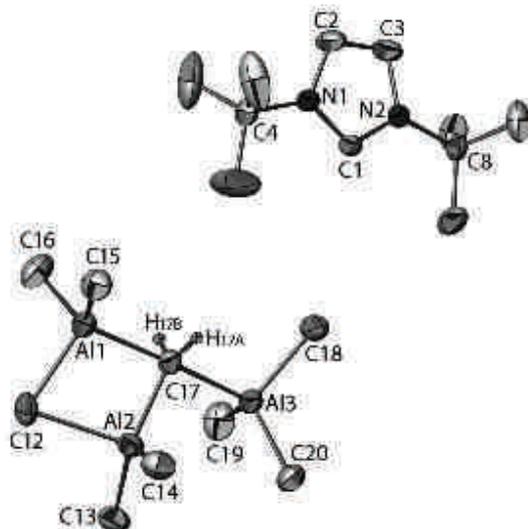


Schéma 2 : Formation du complexe trinucéaire d'aluminium 21.



Sélection de longueurs de liaisons (Å)	Sélection d'angles (°)
Al(1)-C(17) = 2.061(3)	Al(1)-C(17)-Al(3) = 170.8(2)
Al(2)-C(17) = 1.991(3)	Al(3)-C(17)-Al(2) = 99.3(2)
Al(3)-C(17) = 2.128(3)	Al(1)-C(17)-Al(2) = 81.5(2)
Al(2)-C(12) = 2.266(3)	
Al(1)-C(12) = 2.104(4)	

Figure 1. Structure cristalline et paramètres structuraux du complexe 21.

La structure moléculaire est composée du sel d'imidazolium correspondant et d'un anion (CH₃)₂Al-CH₂⁻ stabilisée par deux molécules d'AlMe₃. Dans l'anion, le groupement méthylène adopte une géométrie inhabituelle du type bipyramide à base trigonale au vu des données structurales (Al(1)-C(17)-Al(3) = 170.8(2)°, Al(3)-C(17)-Al(2) = 99.3(2)°, Al(1)-C(17)-Al(2) = 81.5(2)°, **Figure 1**). Ainsi, cet atome possède toutes les caractéristiques d'un carbone penta-coordiné (**Schéma 2**).³ Selon la littérature, l'identification du produit issu de la déprotonation d'une molécule d'AlMe₃ n'a jamais été

reportée à ce jour.

La formation du composé **21** peut s'expliquer selon l'hypothèse de départ suivante. L'association du NHC *t*Bu avec un excès d'AlMe₃ génère la formation initiale du complexe **3a** ; ce dernier se dissocie (au moins dans une certaine mesure) et le carbène joue alors le rôle de base de Brønsted en déprotonant un groupement Al-Me (de AlMe₃) pour former l'imidazolium correspondant ainsi que l'entité « (CH₃)₂Al-CH₂⁻ » stabilisée par deux molécules d'AlMe₃ (ce qui est possible du fait de l'excès en AlMe₃). Cependant, un suivi RMN de la réaction de l'adduit simple avec un excès d'AlMe₃ (5 équivalents, CD₂Cl₂, t.a., 30 min.) ne permet pas de conclure quant à la dissociation de l'adduit. En effet, seul l'adduit et un excès d'AlMe₃ non coordonné sont observables sur le spectre RMN : la dissociation de l'adduit est donc peu favorisée. Ainsi, une autre possibilité serait la formation du sel d'imidazolium selon un mécanisme concerté faisant intervenir l'adduit et deux molécules d'AlMe₃, comme ci-dessous (**Schéma 3**).

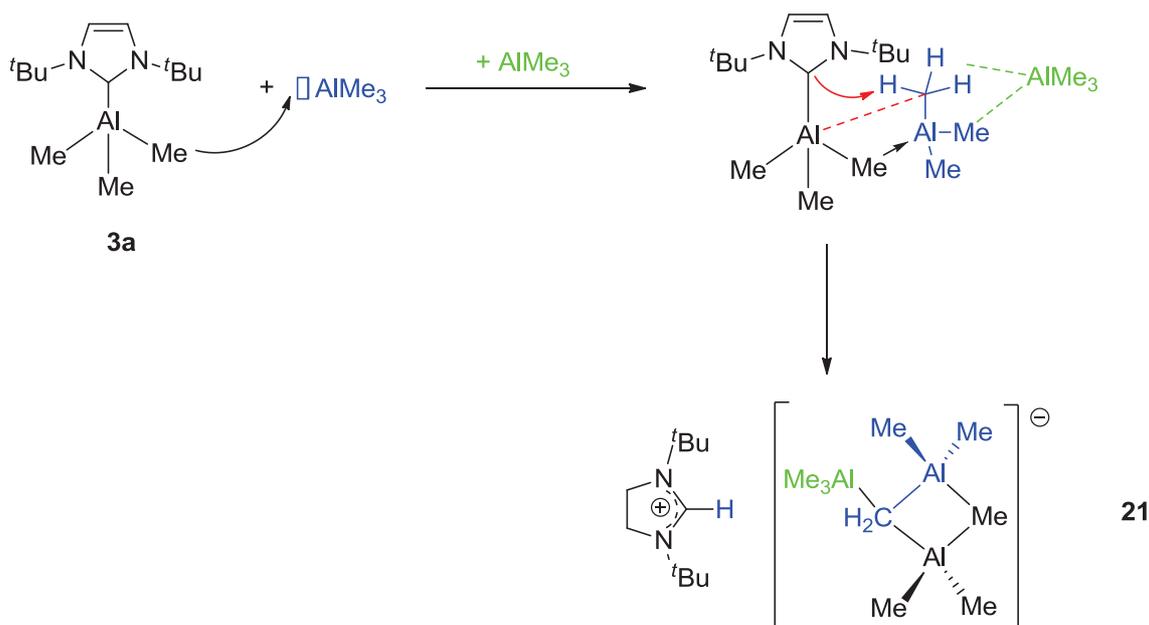


Schéma 3 : Mécanisme possible pour la formation du complexe **21**.

Connus pour être des ligands fortement σ -donneurs (base de Lewis), les carbènes *N*-hétérocycliques le sont moins pour jouer le rôle de bases de Brønsted en chimie organométallique. Cependant, quelques rares exemples dans la littérature montrent que leurs caractères basiques peuvent catalyser des réactions de transestérifications.²

L'analyse RMN du composé **21** isolé permet de confirmer que le produit ainsi formé correspond bien au produit minoritaire observé préalablement (**Schéma 4**).

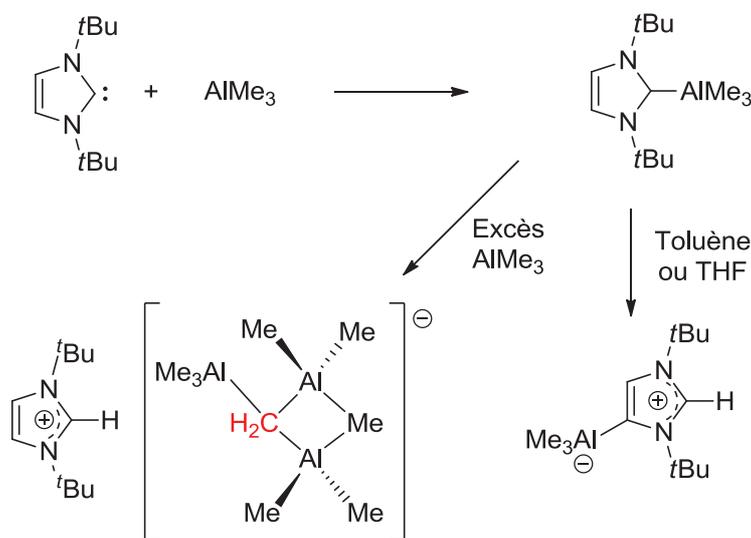


Schéma 4 : Identification des sous-produits pendant la synthèse de l'adduit **3a**.

Ces données sont cohérentes avec la structure obtenue à l'état solide et suggère donc que la structure moléculaire ionique à l'état solide du composé **21** est maintenue en solution. A température ambiante, les données RMN suggèrent un échange rapide entre les différents Al-Me et Al-CH₂⁻, due à la présence d'un signal large pour tous ces protons (RMN ¹H : δ = -0.83 ppm). Cependant, une RMN à basse température (-50°C, CD₂Cl₂) ralentit ces échanges et plusieurs signaux sont alors observables [RMN ¹H : δ = -1.04 (AlCH₂), -0.88 (Al-Me₃) ; RMN ¹³C : -6.4 (AlCH₂), -5.3 (AlMe), -4.5 (AlMe)]. La présence de l'entité Al-CH₂ en solution a été confirmée par une expérience de type DEPT RMN ¹³C à basse température. Ces données RMN montrent également que l'imidazolium est sous forme « libre » ; il n'y a apparemment pas d'interaction entre le cation et l'anion dans le CH₂Cl₂. Il est important de noter que le complexe **21** est instable (à t.a.) dans le benzène alors qu'aucune dégradation intervient dans une solution de dichlorométhane. Un solvant comme le benzène est un solvant moins dissociant et augmente donc la réactivité entre les ions, alors qu'un solvant polaire comme le CH₂Cl₂ permet une meilleure dissociation de l'anion et du cation et peut empêcher d'éventuelles réactions de dégradation entre ces deux entités. Cette bonne stabilité dans un solvant usuel, malgré un groupement méthylène très réactif, sera un atout pour d'éventuelles applications futures.

Afin d'étudier dans quelle mesure cette nouvelle réactivité de déprotonation était généralisable à d'autres NHCs, le choix s'est tout d'abord porté sur l'utilisation de l'analogue saturé au carbène $t\text{Bu}$, c'est à dire SI^tBu . Ce choix est motivé par le fait que ces deux carbènes possèdent des caractéristiques électroniques et stériques analogues. Ainsi, la formation quantitative du sel d'imidazolium **22** (Schéma 5) a également été observée en faisant réagir le carbène SI^tBu avec un excès d' AlMe_3 . Si la synthèse du composé **22** peut être effectuée par réaction d'un équivalent du complexe **5a** avec cinq équivalents de triméthylaluminium, la voie de synthèse consistant à utiliser directement le carbène libre solubilisé dans AlMe_3 (10 équiv.) est privilégiée, car elle ne nécessite pas la formation préalable de l'adduit (Schéma 5).

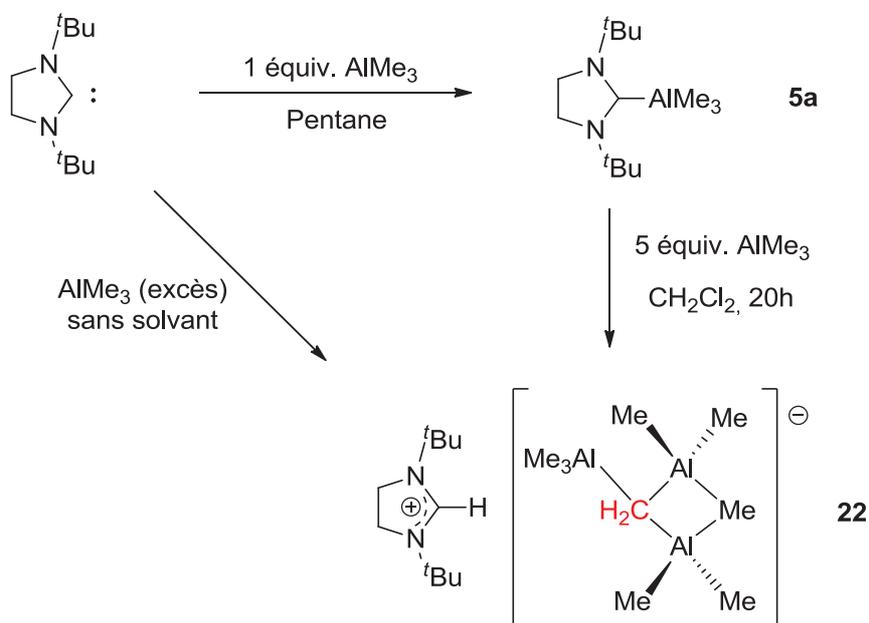


Schéma 5 : Formation du complexe polynucléaire d'aluminium **22**.

Par analogie avec les données RMN du composé analogue **21**, les différentes données RMN obtenues pour le complexe **22** confirment bien la formation de l'anion Al-CH_2^- attendu, avec la présence d'un méthylène stabilisé ($\delta = -0.82$ (24H, AlMe_3), -0.72 (2H, AlCH_2)). Les déplacements chimiques de l'anion sont différents du composé **21**. Il semble donc qu'il existe tout de même une interaction entre le cation et l'anion. Ce complexe est également instable dans le benzène et en présence de deux équivalents de THF : la réaction de déprotonation du sel d'imidazolium par l'entité Al-CH_2^- est observée, ce qui conduit à la formation de l'adduit simple **5a** (Schéma 6).

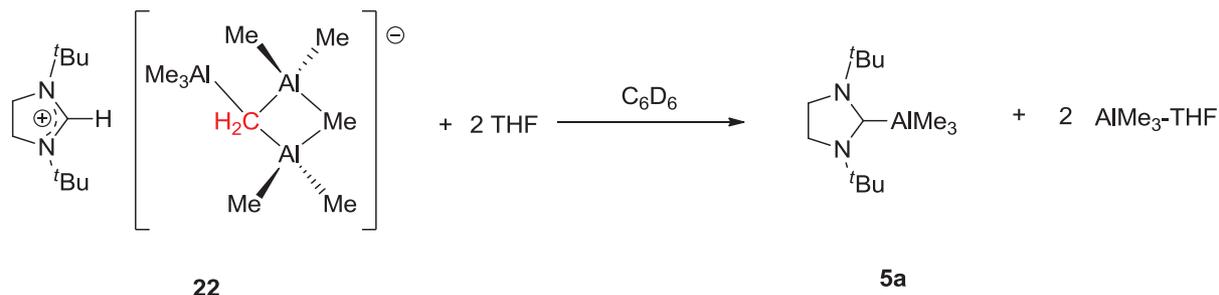


Schéma 6 : Conversion du complexe **22** en l'adduit de départ **5a** et THF-AlMe₃.

Par la suite, le choix de l'agent de déprotonation s'est porté sur les carbènes IMes et IDipp, présentant des propriétés générales relativement proches des deux carbènes précédents mais étant stériquement moins encombrants. Cependant, malgré plusieurs tentatives, aucune réaction de déprotonation s'est produite, même en chauffant la solution à des températures élevées (**Schéma 7**). Seule une dégradation de l'adduit est observée après avoir chauffé la solution à 100°C.

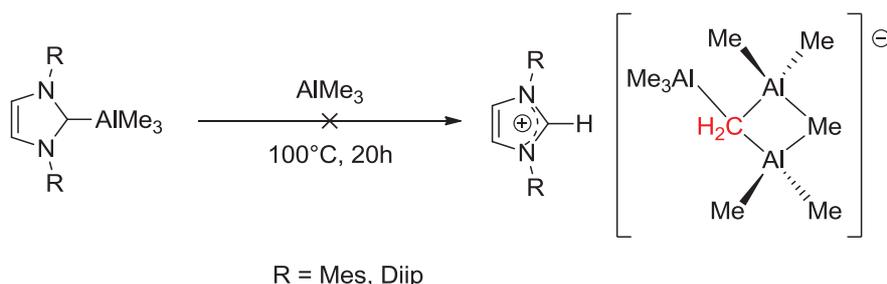


Schéma 7: Absence de réaction entre les complexes **1a** ou **2a** et un excès d'AlMe₃.

Deux raisons peuvent expliquer ce résultat :

i) l'encombrement stérique des groupements Mes et Dipp est moins important que celui des groupements ^tBu (**Tableau 1**).⁴

NHC	%V _{occ} (NHC)IrCl(CO) ₂
IMes	33.8
IDipp	34.5
^t Bu	37.6

Tableau 1 : Paramètre stérique %V_{occ} des ligands utilisés.

Par conséquent, la formation et, surtout, la non-dissociation de l'adduit NHC-AlMe₃ formé ne permet pas la réaction de déprotonation observée avec les carbenes I^tBu et SI^tBu.

ii) les pK_a des carbènes IMes et IDipp (pK_a = 20.8 et 21.1, respectivement) sont moins élevés que celui de leurs analogues I^tBu et SI^tBu (pour I^tBu, pK_a = 25.2).⁵ Ainsi, les carbènes IMes et IDipp pourraient n'être pas assez basiques pour déprotoner un des méthyles du triméthylaluminium.

La réactivité des carbènes *N*-hétérocycliques à 6 chaînons portant des groupements *tert*-butyl et mesityl sur les atomes d'azote (**Schéma 8**) avec AlMe₃ a également été étudiée.

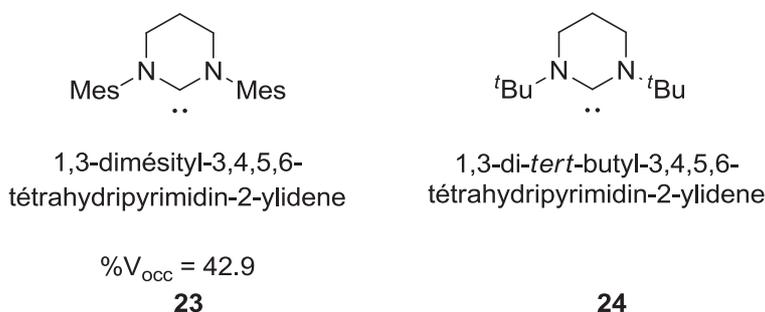
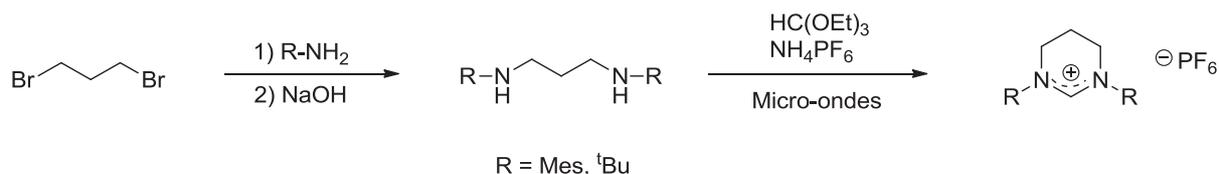


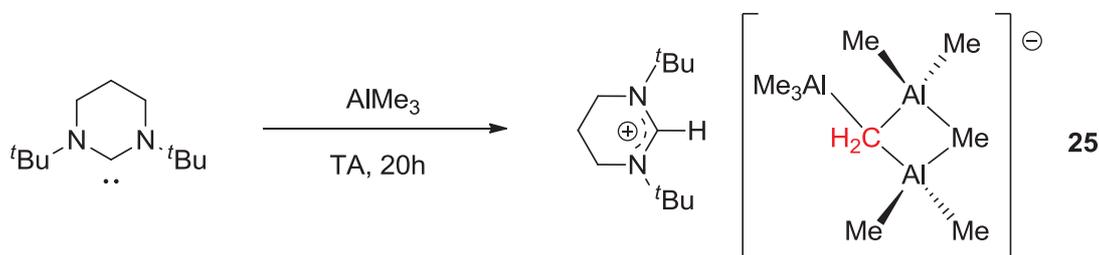
Schéma 8 : Carbènes tétrahydropyrimidinylidène utilisés.

L'encombrement stérique de ces ligands est plus important que pour les dérivés imidazoliums, ceci pouvant favoriser la dissociation des adduits NHC-AlMe₃ éventuellement formés (**Schéma 8**).^{4b} De plus, quoique non connus, les pK_a de ces carbènes sont sans doute du même ordre de grandeur que celui de leurs analogues avec des *N*-substituants éthyls et iso-propyls (pK_a = 27.8 et 28.2 respectivement).⁵ Au vu de ces valeurs de pK_a et des résultats obtenus précédemment avec I^tBu et S^tBu, on peut donc s'attendre à ce que la déprotonation d'AlMe₃ par les carbenes **23** et **24** soit thermodynamiquement favorisée.

Dans un premier temps, les deux sels de pyrimidinium (précurseurs des carbenes correspondants) ont été préparés selon une voie de synthèse quasiment identique pour les groupements Mesityl⁶ et ^tBu.⁷ La première étape consiste en une réaction de substitution nucléophile du 1,3-dibromopropane par l'amine appropriée (**Schéma 9**). Afin de faciliter la synthèse, la cyclisation de la bis-amine obtenue a été assistée par micro-onde.⁸ La formation des ligands carbènes a ensuite été effectuée par déprotonation des sels en présence d'un amidure, le KHMDS.

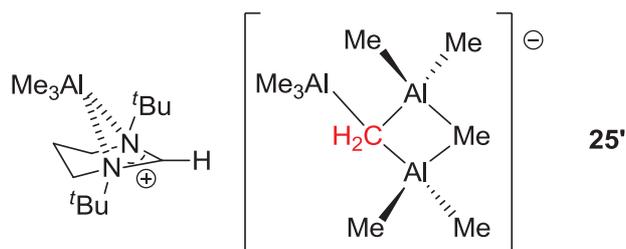
**Schéma 9** : Synthèse des sels de pyrimidinium.

Pour synthétiser les complexes polynucléaires d'aluminium avec ces deux carbènes *N*-hétérocycliques, la voie de synthèse développée pour leur analogue ^tSi^tBu a été privilégiée. Ainsi, le carbène avec les *N*-substituants ^tBu a été mis à réagir directement avec un excès d'AlMe₃ pour former le composé ionique **25** souhaité, isolé sous forme d'une huile jaune (**Schéma 10**).

**Schéma 10** : Synthèse du complexe polynucléaire d'aluminium **25**.

Les données RMN nous confirment la formation d'un sel de pyrimidinium et le spectre DEPT RMN ¹³C (à basse température) attestent de la présence d'un méthylène dans le complexe **25** ($\delta = -5.8$ ppm). Les spectres RMN ¹H prouvent également que deux molécules d'AlMe₃ stabilisent une entité « (CH₃)₂Al-CH₂⁻ » ($\delta = -0.88$ (AlMe₃), -0.83 (AlMe₃), -0.72 (AlCH₂)).

Si la synthèse des complexes **21** et **22** permet leurs préparations quantitatives, il est intéressant de noter que les premières expériences réalisées pour synthétiser le complexe **25** ont également abouti à la formation de deux produits. Le produit majoritaire est bien le complexe **25**, mais en présence d'un excès d'AlMe₃, un second produit, dont la structure est probablement celle d'un adduit de type pyrimidinium-AlMe₃ (**25'**, **Schéma 12**), est également observé.

**Schéma 12** : Probable sous-produit lors de la synthèse du complexe **25'**.

Le complexe **25'** peut toutefois être converti en sel **25** en évaporant l'excès de triméthylaluminium.

Pour le carbène avec les *N*-substituants Mésityl, la même voie de synthèse a été envisagée (**Schéma 11**). Cependant, les différentes expériences conduites n'ont pas permis d'isoler le composé **26**.

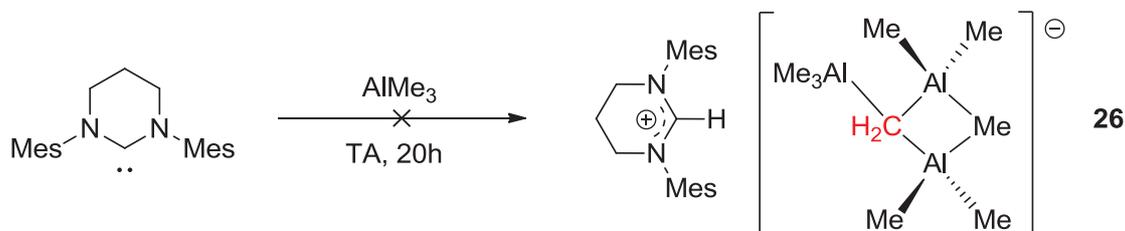


Schéma 11 : Voie de synthèse utilisée pour former le complexe polynucléaire d'aluminium **26**.

Malgré tout, les RMN ¹H et ¹³C du produit majoritaire obtenu confirment sans ambiguïté la formation d'un sel de pyrimidinium et l'absence du carbène libre. Ainsi, une réaction acide/base avec le carbène a bien eu lieu au cours de ces expériences. Cependant, la présence de produits secondaires est observée, notamment dans la région Al-Me: c'est pourquoi la présence d'une entité méthylène ne peut pas être confirmée.

Pour conclure cette partie, une nouvelle voie de synthèse permettant l'isolation de méthylénures d'aluminium a été développée en utilisant la basicité de Brønsted et l'encombrement stérique de certains carbènes *N*-hétérocycliques. À notre connaissance, c'est la première fois que le produit de la réaction de déprotonation d'AlMe₃ a pu être isolé. Les anions méthylénures obtenus (de manière assez simple) sont potentiellement intéressants en tant qu'agents méthylénants de substrats organiques insaturés (entités carbonyles, par exemple). Leur stabilité dans les solvants polaires tel que le dichlorométhane, nous a ainsi encouragé à poursuivre les études en ce sens.

II. Application en méthylation de dérivés carbonyles

1. Méthylation de dérivés carbonyles

Les alcènes sont des composés insaturés très importants en chimie de synthèse, car ils sont présents dans de nombreuses molécules biologiques d'intérêt thérapeutique. De plus, les composés éthyléniques interviennent dans bon nombre de réactions (hydroboration, métathèse des oléfines, époxydation, *etc*). Outre les traditionnelles réactions d'élimination ou d'hydrogénation d'alcynes, le transfert de méthylène est également une méthode de choix pour créer des alcènes à partir de dérivés carbonyles. Pour ce faire, il existe deux voies de synthèse privilégiées :

- a. Réaction de Wittig.
- b. Utilisation du Réactif de Tebbe.

a. Réaction de Wittig.

Découverte en 1954 par Georg Wittig (Prix Nobel de Chimie en 1979),⁹ la réaction de Wittig est largement utilisée en synthèse organique pour la formation d'alcènes substitués.¹⁰ En effet, une grande diversité d'alcène peut être créée grâce à un large panel de sels de phosphonium aisément accessibles (variations des groupements R^1 et R^2). Ensuite, l'action d'une base forte (typiquement un organolithien, amidure ou hydrure) permet la formation d'ylures de phosphonium ou réactifs de Wittig (**Schéma 13**).

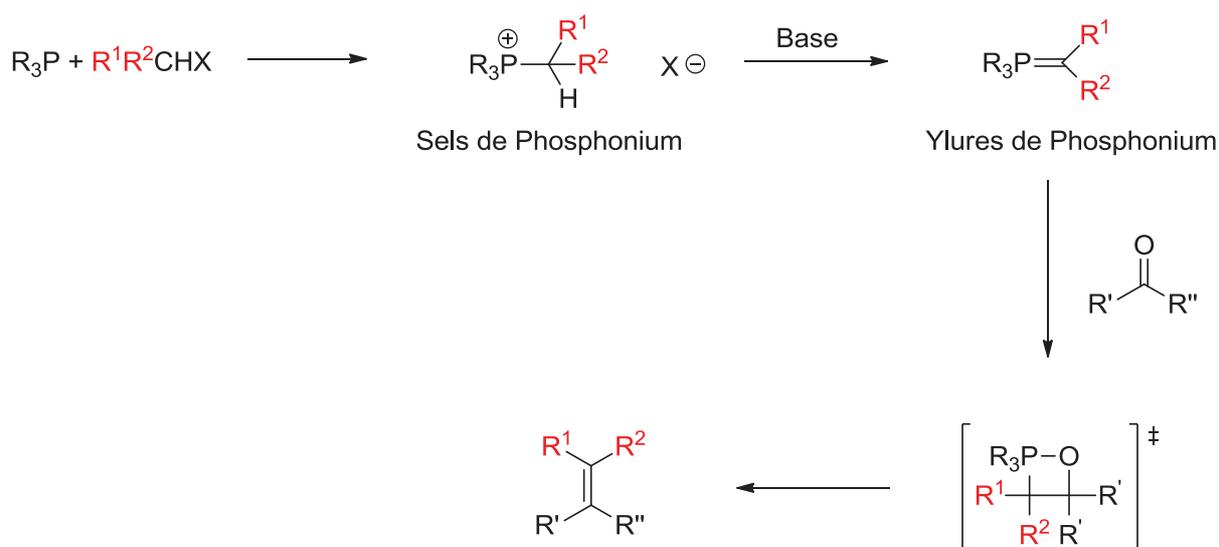


Schéma 13 : Formation d'ylures de phosphonium et réaction de Wittig.

En présence d'un dérivé carbonyle, la formation de l'alcène va se produire via un composé intermédiaire, l'oxaphosphéthane. Cette réaction est favorisée thermodynamiquement par la formation d'oxyde de phosphine.

Les réactifs de Wittig peuvent donc former une grande variété de composés éthyléniques (variations des groupements R^1 et R^2), cependant il existe plusieurs limites à l'utilisation de cette réaction qui sont principalement dues à la nature du substrat :

- i) Inactif avec des esters ou des amides.¹¹
- ii) Faible rendement avec des substrats encombrés.¹²
- iii) Substrats sensibles aux bases.¹³

b. Réactif de Tebbe.

Le réactif de Tebbe est utilisé pour transformer des dérivés carbonyles en alcènes terminaux. Ce réactif est un métallacycle préparé par action de triméthylaluminium avec du titanocène dichlorure.¹⁴ En présence d'une base (Pyridine ou THF), le carbène de Schrock **27** généré réagit avec un carbonyle pour former l'alcène via la formation d'un titanacycle (**Schéma 14**).

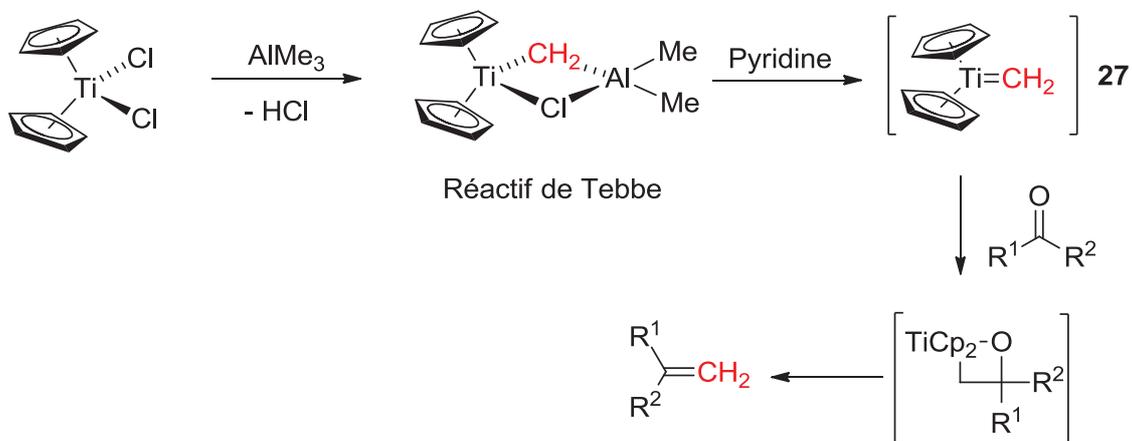


Schéma 14 : Formation et réactivité du réactif de Tebbe à travers des carbonyles.

Comparé au réactif de Wittig, le réactif de Tebbe présente l'avantage de réagir avec une plus grande variété de carbonyles. Outre les cétones et les aldéhydes, ce réactif est capable de méthyler des esters,¹⁵ lactones,¹⁶ amines,¹⁷ thioesters.¹⁸ ou encore carbonates.¹⁹ Il présente encore d'autres avantages comparé aux réactifs de Wittig : i) l'utilité de cette méthode n'est pas limitée aux substrats encombrés ; ii) le réactif de Tebbe, formé sans l'ajout de base forte, fa-

vorise la formation d'alcènes pour les substrats sensibles aux bases (susceptibles de s'énoliser ou de s'épimérisation).²⁰

Le **tableau 2** permet d'illustrer ces différentes observations. Pour un substrat encombré comme la benzophénone, l'utilisation de réactif de Tebbe montre tout son intérêt (entrée **2**). De même, pour des substrats facilement énolisables, la formation de l'alcène correspondant est privilégiée avec ce même réactif (entrées **1**, **6** et **7**).

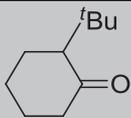
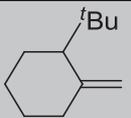
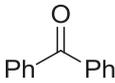
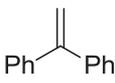
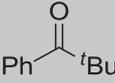
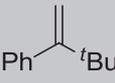
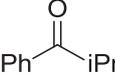
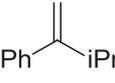
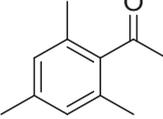
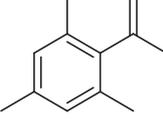
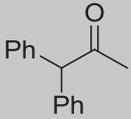
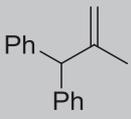
Entrée	Substrat	Produit	Tebbe (%)	Wittig (%)
1			96	80
2			97	46
3			96	80
4			98	91
5			93	90
6			77	4
7			63	38

Tableau 2 : Comparaison entre les réactifs de Tebbe et de Wittig de la méthylation de cétones (rendements en %).

Des réactions originales peuvent être également observées en utilisant le réactif de Tebbe : la conversion de sulfoxydes, sélénioxydes et oxydes de pyridinium en sulfides, séléniures et 2-méthyl pyridines, respectivement (**Schéma 15**).²¹

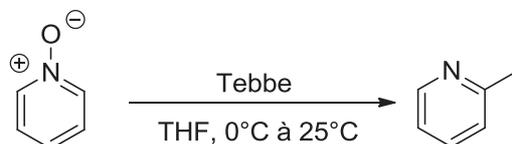
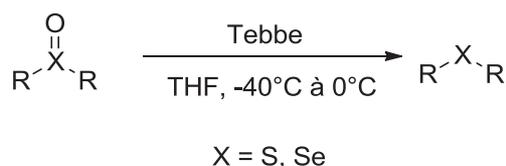


Schéma 15 : Désoxygénation de sulfoxydes, sélénoxydes et N-Oxydes.

En synthèse totale, l'utilité de ce réactif est importante car l'atome de titane peut intervenir dans la médiation de réactions postérieures à la méthylation. Par exemple, des éthers cycliques **29** peuvent être synthétisés à partir du composé **28** en utilisant deux équivalents du réactif de Tebbe, l'un pour former l'alcène correspondant, l'autre pour effectuer une métathèse par fermeture de cycle (**Schéma 16**).²²

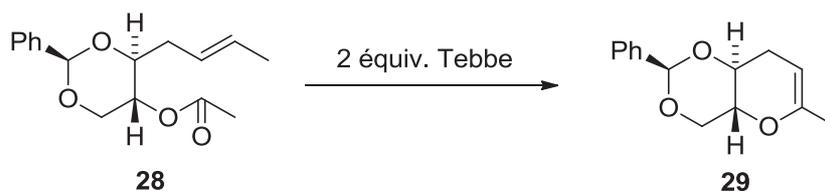


Schéma 16 : Méthylation et métathèse d'oléfines conduites par le réactif de Tebbe.

La formation d'un alcène peut également être à l'origine de réactions secondaires, comme le réarrangement de Claisen, comme illustré par le **Schéma 17**.²³

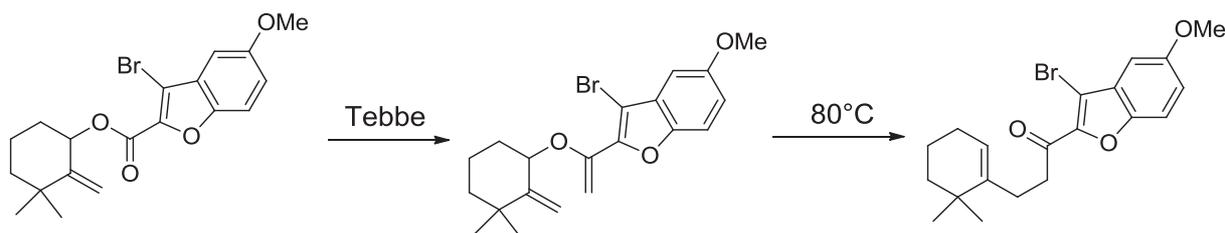


Schéma 17 : Méthylation suivie d'un réarrangement de Claisen.

Dans la littérature, il existe un grand nombre de stratégies de synthèse impliquant initialement une méthylation, et celles-ci ont fait l'objet de revues récentes.²⁴

Pour toutes ces raisons, le réactif de Tebbe est un agent de méthylation de choix. C'est la raison pour laquelle ce réactif est disponible commercialement dans une solution de toluène

(0.5M). Cependant, il est limité à la formation d'alcènes terminaux. Pour synthétiser des alcènes substitués, une alternative est possible avec la préparation des réactifs de Petasis.²⁵ En effet, la réaction du titanocène dichlorure avec deux équivalents d'organolithien ou organomagnésien approprié, permet de synthétiser une grande variété d'agents alkylants (**Schéma 18**).^{26,27,28,29}

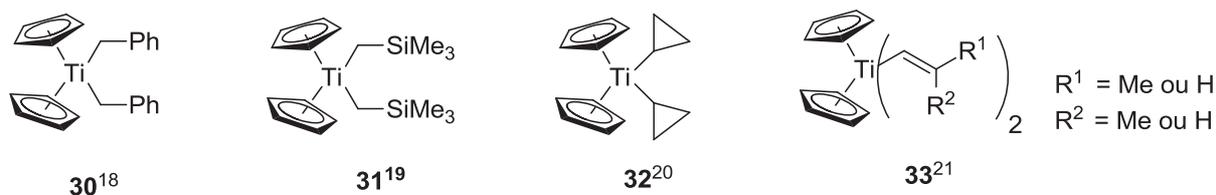


Schéma 18 : Sélection des principaux réactifs de Petasis.

Ces dernières années, la synthèse de nouveaux complexes analogues au réactif de Tebbe a été l'objet de nombreuses recherches.³⁰ Plusieurs complexes avec des métaux du groupe 4 stabilisés par des dérivés aluminiques ont été rapportés dans la littérature (**Schéma 19**).³¹ L'utilisation de triméthylaluminium a même permis de stabiliser une entité Ti-CH très réactive (complexe **35**, **Schéma 19**).³²

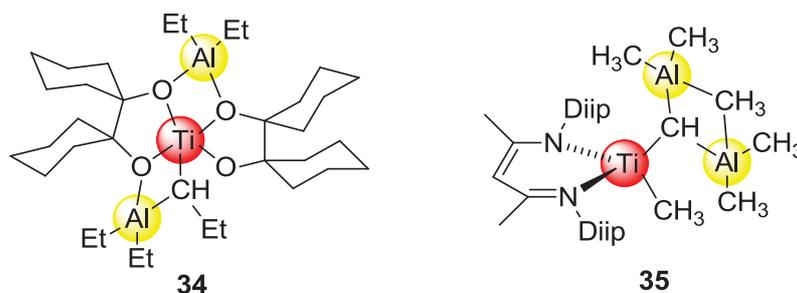


Schéma 19 : Analogues au réactif de Tebbe du groupe 4 stabilisés par des dérivés organoaluminiques.

La formation de méthylènes stabilisés par des aluminiques a également été observée avec des métaux du groupe 3 comme le Scandium (complexe **36**)³³ ou l'Yttrium³⁴, mais aussi des lanthanides comme le Lanthanum (complexe **37**)³⁵ ou le Samarium³⁶ (**Schéma 20**).

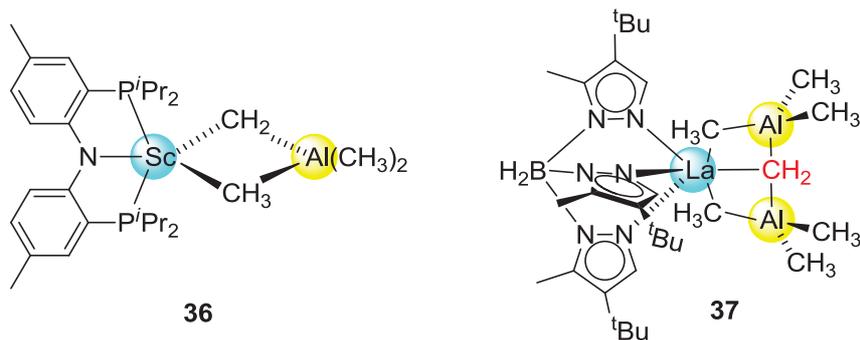


Schéma 20 : Analogues au réactif de Tebbe du block f stabilisés par des dérivés organoaluminiques.

À travers ces différents exemples, la formation d'espèces de types $M=CH_2$ est obtenue par action d'un dérivé organoaluminique sur un complexe bien défini (métaux du groupe 4 ou lanthanides). L'utilisation en excès du composé aluminique permet de stabiliser le carbène de Schrock généré. Par conséquent, la présence de dérivés organoaluminiques est indissociable de la synthèse de tels réactifs.

2. Les complexes polynucléaires d'aluminium : des analogues au réactif de Tebbe

a. Réactivité des complexes polynucléaires d'aluminium avec les cétones et aldéhydes

Comme mentionné plus tôt, la présence d'un groupement $Al-CH_2-Al$ dans les complexes polynucléaires d'aluminium **21**, **22** et **23** permet d'envisager leur utilisation comme réactifs pour la méthylation de substrats carbonyles (**Schéma 21**).

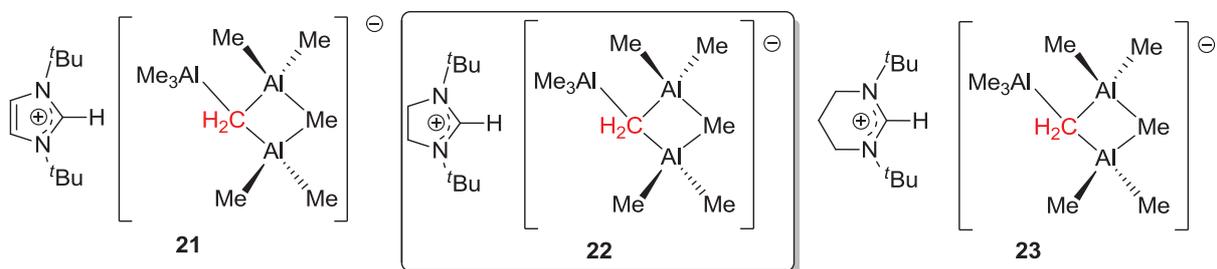


Schéma 21 : Complexes actifs en méthylation de dérivés carbonyles.

Les études préliminaires de ce travail ont montré que ces complexes réagissent efficacement, proprement et rapidement avec la benzophénone pour former quantitativement l'alcène correspondant (diphényléthylène) dans de bonnes conversions (**Schéma 22**).

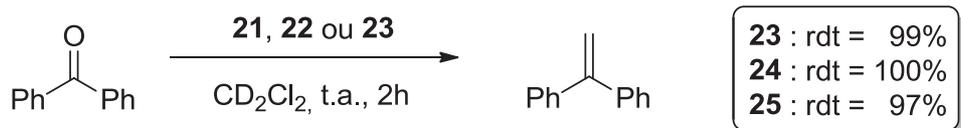


Schéma 22 : Méthylation de la benzophénone avec les complexes **21**, **22** et **23**.

Comme attendu, la nature des cations imidazolium, imidazolinium ou pyrimidinium semble avoir peu d'influence sur la réaction. En effet, les données RMN et surtout les données cristallographiques de **21** indiquent que peu d'interactions sont observables entre le cation et l'anion. Aucune différence significative de réactivité étant observée entre ces complexes (**Schéma 22**), l'étude complète de la méthylation de divers dérivés carbonyles a été effectuée avec le complexe **22** car il présente l'avantage d'être solide à température ambiante.

Pour cette étude, la procédure sera quasiment identique quelque soit la nature du substrat étudié (**Schéma 23**), impliquant une réaction stœchiométrique du complexe **22** avec le substrat carbonyle (CH_2Cl_2 , 2h, t.a.). Pour certains substrats, en particulier les substrats énolisables, les réactions ont été effectuées à froid (de -36°C à t.a.). Les produits organiques obtenus ont été analysés par RMN ^1H et GCMS.

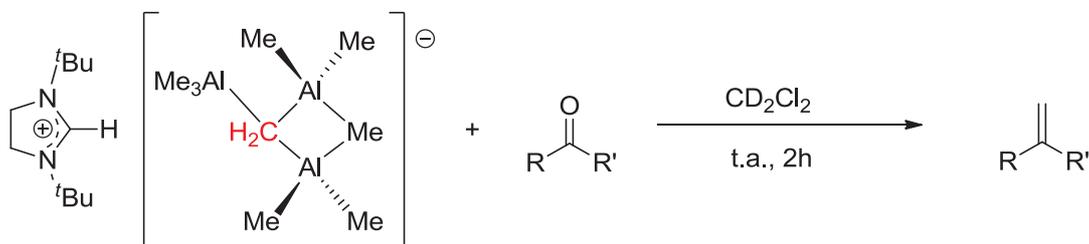


Schéma 23 : Procédure générale pour la méthylation de carbonyles.

Les principaux résultats des tests de méthylation des différents dérivés carbonyles (principalement des cétones) sont regroupés dans le **Tableau 3**. Tout d'abord, les résultats obtenus pour des cétones encombrées (entrées **1** et **2**) et pour des cétones énolisables (entrées **3** et **4**) sont comparables à ceux obtenus avec le réactif de Tebbe.²⁰ En effet, des conversions quasi quantitatives sont obtenues pour la méthylation de la benzophénone et de la 2-méthyl-1-phenylpropan-1-one. Pour l'acétophénone et la 2,4,6-triméthylacétophénone, la réaction doit être effectuée à basse température pour obtenir les produits désirés dans de bons rendements. Par exemple, la méthylation de 2,4,6-triméthylacétophénone à température ambiante conduira majoritairement à la formation de l'énol correspondant (**Schéma 24**).

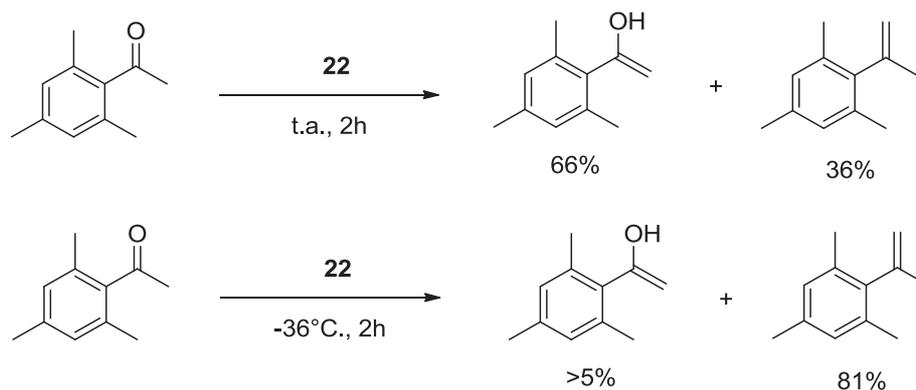


Schéma 24 : Contrôle de méthylation à basse température.

Pour la dodécénone, les conversions sont plus modérées même si la réaction est conduite à basse température (entrées 5). Cela peut s'expliquer par le nombre élevé de protons énolisables dans ce dérivé cyclique.

Entrée	Substrat	Produit	Condition	Conversion (complexe 22)	Conversion (Tebbe)
1			45min. t.a.	100	97
2			2h t.a.	93	98
3			45min. -36°C	70	93
4			2h -36°C	81	77
5			2h -36°C	50	/
6			2h -36°C	100	/

Tableau 2 : Réactions de méthylation de cétones.

Pour la méthylation d'aldéhydes, cet anion polynucléaire d'aluminium est également très efficace (entrée 6). Cependant, à température ambiante, on peut observer le produit de la méthylation (Schéma 25), c'est pourquoi la réaction est conduite à basse température afin d'améliorer les rendements. Étant donné la nature de l'anion aluminium utilisé et le rôle bien connu des alkylaluminium en tant qu'agents alkylants, il est remarquable que la réaction s'effectue sélectivement dans la très grande majorité des cas.

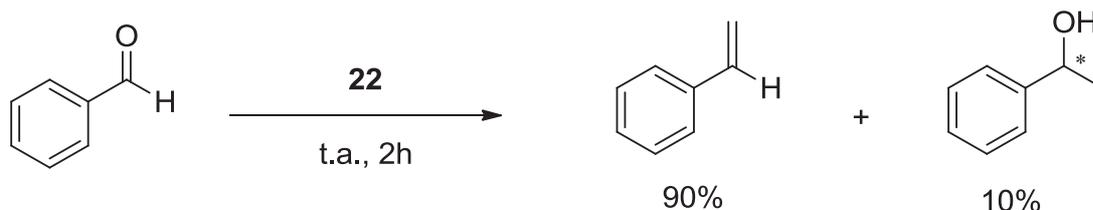


Schéma 25 : Méthylation et méthylation du benzaldéhyde.

Bien que des études complémentaires (notamment des calculs théoriques) soient nécessaires, on peut cependant raisonnablement proposer un mécanisme de méthylation de substrats carbonyles par le méthylène d'aluminium **22** (Schéma 26). Tout d'abord, en présence du substrat carbonyle, un équivalent d' AlMe_3 peut se décoordiner du méthylène pour venir activer le carbonyle. Par la suite, le méthylène **38** plus réactif peut alors réagir avec le carbone électrophile pour former un métalla-cycle du type **39**. Enfin, la synthèse de l'alcène est favorisée thermodynamiquement par la formation de l'oxyde d'aluminium **40**.

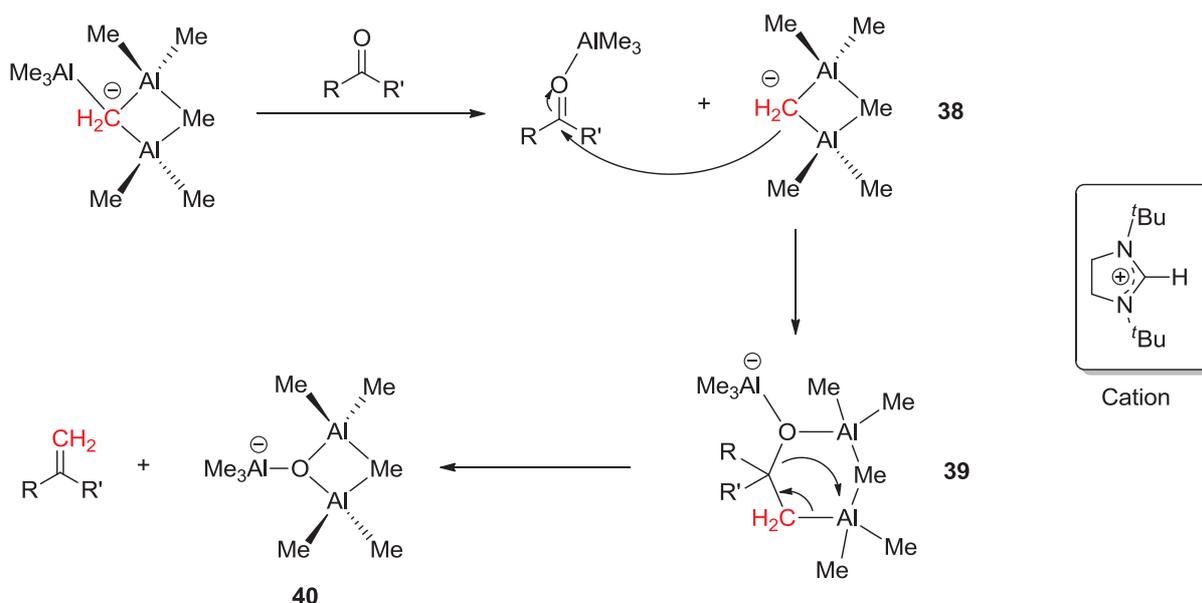


Schéma 26 : Mécanisme proposé pour la réaction de méthylation.

b. Réactivité de l'anion méthylénure d'aluminium avec les esters et amides : études préliminaires

Des études préliminaires ont également été effectuées afin de méthyléner des composés usuels tels que les esters, les amides ou encore les dérivés carbonates (**Tableau 4**), substrats pouvant être méthylénée par le réactif de Tebbe.¹⁵⁻¹⁹ Cependant, pour des dérivés carbonyles moins réactifs comme les esters, le complexe **22** est un agent méthylénant moins efficace (entrée **7** et **8**). Pour le dérivé amide (entrée **9**), aucune réaction de méthylénation n'est observée même en chauffant (60°C): au lieu de cela, la formation quantitative de l'adduit **41** est observée (**Schéma 27**).

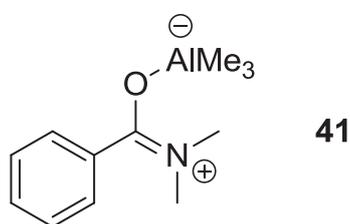


Schéma 27: Formation du complexe **41**.

Afin d'augmenter la réactivité de l'anion méthylénure polynucléaire, le complexe **22** a été mis à réagir avec les substrats portant des fonctions esters ou amide en présence de trois équivalents de THF ou de pyridine afin de défavoriser la formation d'adduits tel que le complexe **41**. Cependant, on n'observe aucune réaction de méthylénation avec ces trois substrats dans ces conditions.

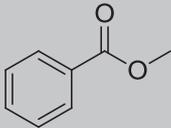
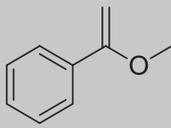
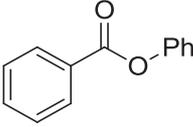
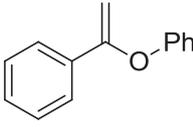
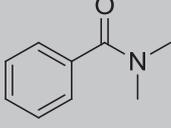
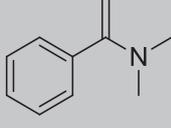
Entrée	Substrat	Produit	Condition	Conversion (%)
7			t.a. 2h.	45
8			t.a. 2h.	45
9			t.a. 2h.	0

Tableau 4 : Réactions de méthylénation de différents composés insaturés usuels.

Enfin, la réaction de méthylation avec des carbonates cycliques a également été testée (triméthylcarbonate et propylènegarbonate) sans donner satisfaction (**Schéma 29**).



Schéma 29 : Absences de méthylation avec des substrats carbonates et imides.

Ces composés doivent être trop réactifs pour espérer obtenir les produits de la méthylation : en particulier, les carbonates cycliques sont connus pour polymériser en présence d'acide de Lewis relativement forts tels que les dérivés aluminiques du type AlX_3 .³⁷ De même, cette réaction avec des dérivés imides a également été étudiée mais sans succès (N-(diphénylméthylène)-1-phenylmethanamine et N-benzylidène-1-phenylmethanamine, **Schéma 29**). Ce résultat n'est pas surprenant car de précédentes études avec le réactif de Tebbe ont décrit la formation de produits indésirables avec de tels substrats.³⁸ Pour les mêmes raisons, les réactions du complexe polynucléaire d'aluminium avec des chlorures d'acide,³⁹ des anhydrides,³⁸ ou encore des β -lactones⁴⁰ n'ont pas été réalisées.

c. Chemosélectivité des complexes polynucléaires d'aluminium en méthylation

Le complexe polynucléaire d'aluminium **22** est un agent de méthylation plus ou moins efficace selon la nature du substrat. Cette observation incite à évaluer la sélectivité de ce réactif avec des substrats contenant des fonctions carbonyles différentes (**Tableau 5**).

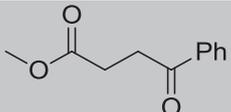
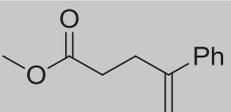
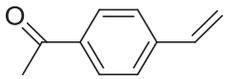
Entrée	Substrat	Produit	Condition	Conversion (%)
13			t.a. 2h.	64
14			-36°C 2h.	61

Tableau 5 : Méthylation chémosélective.

Dans un premier temps, le choix s'est porté sur une molécule possédant une fonction cétone et une fonction ester (entrée **13**). Du fait de leurs réactivités respectives, le complexe **22** devrait réagir sélectivement avec la fonction cétone. En effet, à température ambiante, on obtient bien le produit issu de la méthylation de la fonction cétone avec une bonne conversion.

Dans un second temps, nous avons voulu savoir si la réaction de méthylation pouvait se produire sélectivement en présence de deux fonctions ayant une réactivité très proche comme une cétone et un aldéhyde (entrée **14**). À température ambiante, la réaction du complexe **22** avec le 4-acétylbenzaldehyde aboutit à un mélange de produits. Cependant, à basse température, la formation du produit issu de la méthylation sélective de l'aldéhyde est observée majoritairement. Le complexe **22** est donc capable de réagir chémo-sélectivement entre une cétone et un ester, mais plus remarquablement entre un aldéhyde et une cétone.

Les réactifs de Tebbe sont également capables de méthyler chémo-sélectivement (**Schéma 30**).

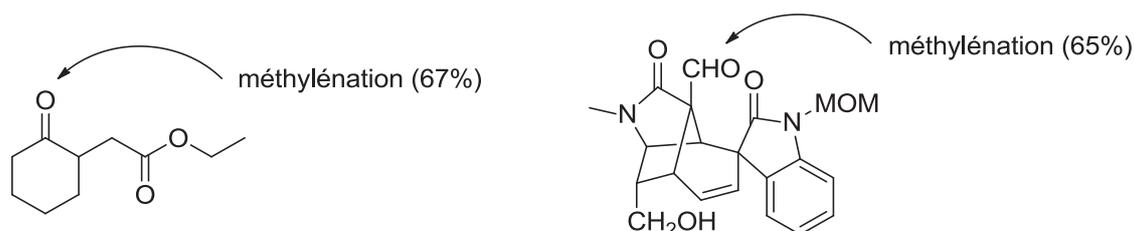


Schéma 30 : Méthylation chémo-sélective avec le réactif de Tebbe.

En effet, il est également possible de faire réagir préférentiellement le réactif de Tebbe avec une fonction cétone ou aldéhyde plutôt qu'avec une fonction ester ou amide respectivement.^{17,41} Cependant, c'est la première fois, à notre connaissance, qu'un analogue au réactif de Tebbe réagit sélectivement avec un aldéhyde plutôt qu'une cétone. A cet égard, les dérivés méthylénures polynucléaires d'aluminium étudiés constituent une alternative intéressante au réactif de Tebbe.

En définitive, nous avons développé une synthèse originale de nouveaux analogues au réactif de Tebbe. Cette synthèse présente l'avantage d'être plus accessible que celle des titanocènes (réactif de Tebbe), puisqu'elle implique une simple réaction acide-base entre un carbène libre et AlMe_3 . En terme de coût, cette voie de synthèse est avantageuse car elle n'implique pas de ligands ancillaires sophistiqués et AlMe_3 est un composé organométallique peu coûteux et produit à l'échelle industrielle.

Ces complexes polynucléaires d'aluminium ont montré tout leur potentiel en méthylation de substrats carbonyles. En effet, pour les aldéhydes et les cétones, leur réactivité est similaire au réactif de Tebbe et est bien meilleure que celle du réactif de Wittig. Seule la formation d'alcènes à partir de carbonyles moins réactifs, comme les esters et les amides, est privilégiée en utilisant le réactif de Tebbe. Néanmoins, les chémosélectivités observées font de ces complexes **21**, **22** et **23** une alternative intéressante pour la méthylation de substrats carbonyles. En perspective, la réactivité de ces complexes avec d'autres substrats insaturés (alcènes, alcynes) pourrait être étudiée. De plus, la synthèse de ce type de complexes pourrait être adaptée au GaMe₃ ou InMe₃ afin de moduler leur réactivité.

Références:

- (1) *Green Industrial Applications of Ionic Liquids*, ed. R. Rogers, K. Seddon, S. Volkov, Springer, 2003.
- (2) (a) R. W. Alder, P. R. Allen, S. J. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1995, 1267. (b) G. A. Grasa, R. M. Kissling, S. P. Nolan, *Org. Lett.*, 2002, **4**, 3583. (c) G. W. Nyce, J. A. Lamboy, E. F. Connor, R. M. Waymouth, J. L. Hedrick, *Org. Lett.*, 2002, **4**, 3587. (d) G. W. Nyce, T. Glauser, E. F. Connor, A. Möck, R. M. Waymouth, J. L. Hedrick, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 3046. (e) G. A. Grasa, R. Singh, S. P. Nolan, *Synthesis*, 2004, 971. (f) M. Movassaghi, M. A. Schmidt, *Org. Lett.*, 2005, **7**, 2453. (g) J. J. Song, Z. Tan, J. T. Reeves, D. R. Fandrick, N. K. Yee, C. H. Senanayake, *Org. Lett.*, 2008, **10**, 877. (h) E. M. Phillips, M. Riedrich, K. A. Scheidt, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 13179. (i) Q. Kang, Y. Zhang, *Org. Biomol. Chem.*, 2011, **9**, 6715. (j) L. Candish, D. W. Lupton, *Chem. Sci.*, 2012, **3**, 380.
- (3)(a) W. T. Klooster, R. S. Lu, R. Anwender, W. J. Evans, T. F. Koetzle, T. F. Bau, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1998, **37**, 1268; (b) J. E. Kickham, F. Guérin, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 11486.
- (4) (a) S. Diez-Gonzalez, S. P. Nolan, *Coord. Chem. Rev.*, 2007, **251**, 874. (b) T. Dröge, F. Glorius, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, **49**, 6940.
- (5) E. M. Higgins, J. A. Sherwood, A. G. Lindsay, J. Armstrong, R. S. Massey, R. W. Alder, A. C. O'Donoghue, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 1559.
- (6) M. Mayr, K. Wurst, K.-H. Ongania, M. R. Buchmeiser, *Chem. Eur. J.*, 2004, **10**, 1256.
- (7) M. K. Denk, S. Gupta, J. Brownie, S. Tajammul, A. J. Lough, *Chem. Eur. J.*, 2001, **7**, 4477.
- (8) A. Aidouni, S. Bendahou, A. Demonceau, L. Delaude, *J. Comb. Chem.*, 2008, **10**, 886.
- (9) (a) G. Wittig, U. Schöllkopf, *Chem. Ber.*, 1954, **87**, 1318. (b) G. Wittig, W. Haag, *Chem. Ber.*, 1955, **88**, 1654. (c) R. W. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, **40**, 1411.
- (10) B. E. Maryanoff, A. B. Reitz, *Chem. Rev.*, 1989, **89**, 863.
- (11) P. J. Murphy, J. Brennan, *Chem. Soc. Rev.*, 1988, **17**, 1.
- (12) (a) R. L. Sowerby, R. M. Coates, *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 4758. (b) R. K. Boehman, S. M. Silver, *Tetrahedron Lett.*, 1973, 3497. (c) J. E. MacMurry, W. Choy, *Tetrahedron Lett.*, 1980, **21**, 2477.
- (13) (a) A. Maercker, *Org. React.*, 1965, **14**, 270. (b) M. Fieser, L. F. Fieser, *Reagents for Organic Synthesis*, Vol 5, Wiley, New York, 1975, **458**, 527. (c) *Organophosphorus Reagents, Organic Synthesis Cadogan, J. I. G.*, Academic Press, New York, 1979.
- (14) N. F. Tebbe, G. W. Parshall, G. S. Reddy, *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, **100**, 3611.

- (15) R. K. Olsen, X. Feng, M. Campbell, R. Shao, S. K. Math, *J. Org. Chem.*, 1995, **60**, 6025.
- (16) S. H. Pine, G. Kim, V. Lee, *Org. Synth.*, 1990, **69**, 72.
- (17) S. H. Pine, R. J. Pettit, G. D. Geib, S. G. Cruz, C. H. Gallego, T. Tijerina, R. D. Pine, *J. Org. Chem.*, 1985, **50**, 1212.
- (18) N. Pelloux-Léon, F. Minassian, J. Levillain, J. L. Ripoll, Y. Vallée, *Tetrahedron Lett.*, 1998, **39**, 4813.
- (19) K. A., Brown-Wensley, S. L. Buchwald, L. Cannizzo, L. Clawson, S. Ho, D. Meinhardt, J. R. Stille, D. Straus, R. H. Grubbs, *Pure Appl. Chem.*, 1983, **55**, 1733.
- (20) S. H. Pine, G. S. Shen, H. Hoang, *Synthesis*, 1991, 165.
- (21) K. C. Nicolaou, A. E. Koumbis, S. A. Snyder, K. B. Simonsen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, **39**, 2529.
- (22) K. C. Nicolaou, M. H. D. Postema, C. F. Claiborne, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 1565.
- (23) M. Inoue, A. J. Frontier, S. J. Danishefsky, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, **39**, 761.
- (24) (a) R. C. Hartley, G. J. McKiernan, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2002, 2763. (b) R. C. Hartley, J. Li, C. A. Main, G. J. McKiernan, *Tetrahedron*, 2007, **63**, 4825.
- (25) (a) N. A. Petasis, E. I. Bzowej, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 6392. (b) J. F. Payack, D. L. Hughes, D. Cai, I. F. Cottrell, T. R. Verhoeven, *Org. Synth.*, 2002, **79**, 19.
- (26) N. A. Petasis, E. I. Bzowej, *J. Org. Chem.*, 1992, **57**, 1327.
- (27) N. A. Petasis, I. Akritopoulou, *Synlett*, 1992, 665.
- (28) N. A. Petasis, E. I. Bzowej, *Tetrahedron Lett.*, 1993, **34**, 943.
- (29) N. A. Petasis, Y.-H. Hu, *J. Org. Chem.*, 1997, **62**, 782.
- (30) J. Scott, D. J. Mindiola, *Dalton Trans.*, 2009, 8463.
- (31) (a) C. Krueger, R. Mynott, C. Siedenbiedel, L. Stehling, G. Wilke, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1991, **30**, 1668. (b) F. W. Hartner, J. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, **103**, 4979. (c) A. Herzog, H. W. Roesky, Z. Zak, M. Noltemeyer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1994, **33**, 967. (d) A. Herzog, H. W. Roesky, F. Jager, A. Steiner, M. Noltemeyer, *Organometallics*, 1996, **15**, 909.
- (32) G. B. Nikiforov, H. W. Roesky, B. C. Heisen, C. Grosse, R. B. Oswald, *Organometallics*, 2008, **27**, 2544.
- (33) (a) J. D. Masuda, K. C. Jantunen, O. V. Ozerov, K. J. T. Noonan, D. P. Gates, B. L. Scott, J. L. Kiplinger, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 2408. (b) J. L. Scott, H. Fan, B. F. Wicker, A. R. Fout, M.-H. Baik, D. J. Mindiola, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 14438.
- (34) H. M. Dietrich, H. Grove, K. W. Törnroos, R. Anwander, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 1458.
- (35) R. Litlabó, M. Zimmermann, K. Saliu, J. Takats, K. W. Törnroos, R. Anwander, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**, 9560.

- (36) (a) K. Aparna, M. Ferguson, R. G. Cavell, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 726. (b) R. G. Cavell, R. P. KamaleshBabu, K. Aparna, *J. Organomet. Chem.*, 2001, **617–618**, 158.
- (37) (a) O. Dechy-Cabaret, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 6147. (b) *Handbook of Ring-Opening Polymerization* (ed. P. Dubois, O. Coulembier. J.-M. Raquez, Wiley-VCH VerlagGmbH: Weinheim, Germany, 2009.
- (38) L. F. Cannizzo, R. H. Grubbs, *J. Org. Chem.*, 1985, **50**, 2316.
- (39) (a) J. R. Stille, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, **105**, 1664. (b) T. S. Chou, S. B. Huang, *Tetrahedron Lett.*, 1983, **24**, 2169.
- (40) (a) L. M. Dollinger, A. R. Howell, *J. Org. Chem.*, 1996, **61**, 7248. (b) L. M. Dollinger, A. J. Ndakala, M. Hashemzadeh, G. Wang, Y. Wang, I. Martinez, J. T. Arcari, D. J. Galluzzo, A. R. Howell, A. L. Rheingold, J. S. Figuero, *J. Org. Chem.*, 1999, **64**, 7074.
- (41) T. Fukuyama, G. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 7426.

Conclusion et perspectives.

Au moment où ces travaux ont été initiés, l'association entre des carbènes *N*-hétérocycliques et des précurseurs métalliques du groupe 13 était peu étudiée surtout pour les métaux portants des groupements alkyles (Me, Et ou ⁱBu). En effet, seule la synthèse de quatre complexes NHC avec ce type de précurseurs était décrite dans la littérature. Ce travail a permis d'étendre le nombre de complexes NHC/métaux du groupe 13 comme le prouve le **Schéma 1**.

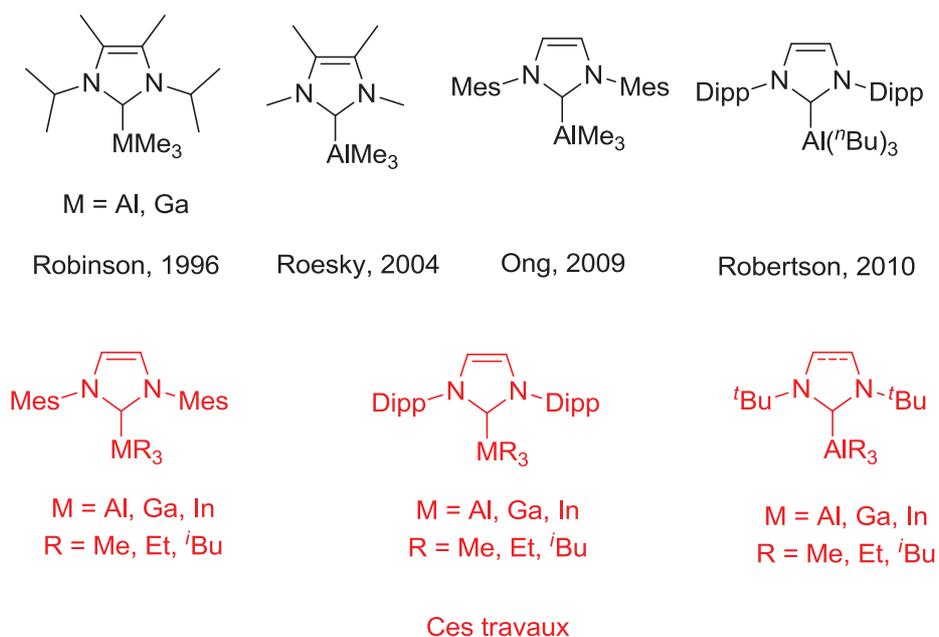


Schéma 1 : Contribution de ces travaux de thèse.

D'autre part, au début de la thèse, un seul type d'interaction entre des entités NHCs et MX_3 (X = alkyles, halogénures, hydrures) : la formation de simples adduits NHC-M. Ainsi, l'association de carbènes *N*-hétérocycliques plus encombrés et de précurseurs métalliques du groupe 13 a permis de mettre en évidence de nouvelles réactivités comme la formation de complexes NHC anormaux du groupe 13 (aNHCs), de paires de Lewis frustrées (FLPs) ou encore d'espèces dicarbéniques (NHDCs). Au cours de ces travaux, trois nouveaux modes de coordination issus de l'interaction entre un ligand NHC et des dérivés du type AlX_3 ont été développés (**Schéma 2**). Ces nouveaux modes de coordination témoignent de la diversité structurale de la combinaison entre NHCs et métaux du groupe 13.

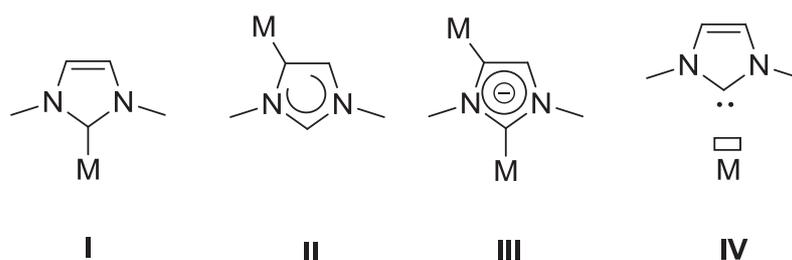


Schéma 2 : Modes de coordination des carbènes *N*-hétérocycliques avec des métaux du groupe 13 : **I** carbènes normaux (NHCs), **II** Carbènes anormaux (aNHCs), **III** Dicarbènes (NHDCs), **IV** paires de Lewis frustrées (FLPs).

Les structures originales observées comme la formation de complexes anormaux ont été plus amplement étudiées durant ces travaux. Des études de la cinétique de la réaction, appuyées par des calculs théoriques ont permis de comprendre pour la première fois le mécanisme de réarrangement d'adduits simples mais encombrés du type NHC-AlR₃ (R = alkyl) en complexes NHC anormaux. D'autre part, les carbènes *N*-hétérocycliques ont montré de bonnes aptitudes pour stabiliser des complexes cationiques d'aluminium et de gallium.

Les applications potentielles de ces différents types de complexes ont été toutefois limitées par l'instabilité de telles espèces. Cependant, la fonctionnalisation en position-4 de sels d'imidazolium a été possible grâce à la réaction de l'adduit **3a** avec de la benzophénone. Des adduits du groupe 13 plus stables, comme les analogues de gallium et d'indium, pourrait permettre de fonctionnaliser plus proprement ces sels d'imidazolium. Si cette hypothèse se vérifie, une grande variété de nouveaux sels d'imidazolium devrait voir le jour, engendrant ainsi une nouvelle méthode de choix pour fonctionnaliser des carbènes *N*-hétérocycliques.

Enfin, une réactivité originale des carbènes *N*-hétérocycliques (base de Brønsted) a permis d'isoler des analogues au réactif de Tebbe (**Schéma 3**).

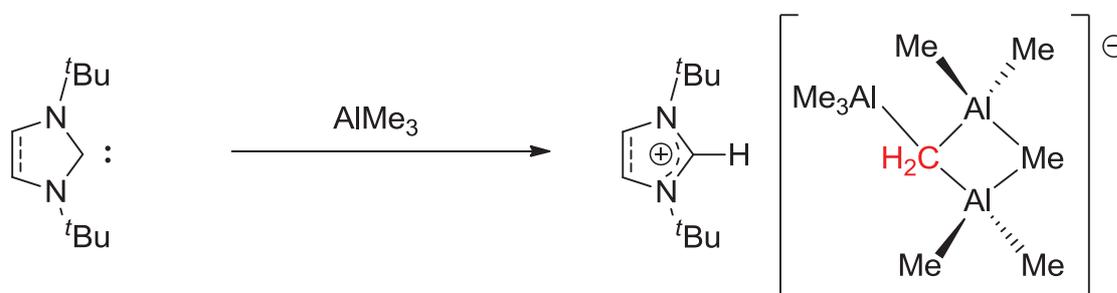


Schéma 3 : Formation de complexes polynucléaires anioniques d'aluminium.

Les complexes polynucléaires d'aluminium formés possèdent un groupement méthylène stabilisé et se sont avérés être de bons réactifs pour la méthylation de dérivés carbonyles (aldéhydes, cétones). Cette réactivité, couplée à la capacité à méthylener chémo-sélectivement, font de ces complexes une alternative intéressante au réactif de Tebbe et un meilleur réactif que celui de Wittig pour la formation d'alcènes terminaux. Des études sont en cours pour reproduire cette réactivité originale des NHCs avec des précurseurs de gallium et d'indium. La formation de tels composés devrait permettre l'accès à divers agents méthylénants ayant une réactivité potentiellement différente et donc complémentaire à celles des dérivés aluminiques.

Experimental section index

General Procedure	149
Materials	149
Nuclear Magnetic Resonance	149
Size-exclusion chromatography (SEC) analysis	149
MALDI-TOF analysis	150
Elemental analysis	150
X-Ray crystallography	150
Calculation	151
Chapter 1	153
<i>N</i> -Heterocyclic Carbenes synthesis	153
NHCs complexes synthesis	153
Kinetic studies	171
Chapter 2	179
Cationic complexes synthesis	179
Typical procedure for ROP of rac-LA initiated by complexes 1a to 2c	182
Reactivity toward small molecules	184
NHDCs complexes synthesis	185
Chapter 3	188
Polynuclear aluminium salts synthesis	188
Reactivity toward carbonyl compounds	191
Appendix	195
Crystal Data	195
Reactivity overview	202
Synthesized Compounds	204

General Procedure

Materials

Air sensitive experiments were carried out under N₂ using standard Schlenk techniques or in a nitrogen-filled MBraun Unilab glovebox. Dichloromethane, pentane, toluene and diethylether were first dried through a solvent purification system (MBraun SPS) and stored for at least a couple of days over activated molecular sieves (4 Å) in a glovebox prior to use. Tetrahydrofuran was distilled over Na/benzophenone and stored over activated molecular sieves (4 Å) for a couple of days in a glovebox prior to use. Trimethylene carbonate was purchased from either T.C.I. Europe Corporation or Boehringer: it was dried over CaH₂ in THF for 24h and precipitated with pentane prior to use. ϵ -caprolactone was purchased from Aldrich: it was distilled over CaH₂ and stored over molecular sieves 24 h in the glovebox prior to use. *Rac*-lactide was purchased from Aldrich: it was sublimed prior to use. All other chemicals were purchased from Aldrich and were used as received unless otherwise indicated.

Nuclear Magnetic Resonance

Deuterated solvents were purchased from Eurisotope (CEA, Saclay, France), degassed under a N₂ flow and stored over activated molecular sieves (4 Å) in a glovebox prior to use. NMR spectra were recorded on Bruker AC 300 MHz, 400 MHz, 500 MHz or 600 MHz NMR spectrometers, in Teflon-valved J-Young NMR tubes at ambient temperature unless otherwise indicated. ¹H, ¹⁹F and ¹³C chemical shifts are reported vs. SiMe₄ and were determined by reference to the residual ¹H, ¹⁹F and ¹³C solvent peaks.¹ ²⁷Al chemical shifts are reported vs. Al(NO)₃.

Size-exclusion chromatography (SEC) analysis

The number-average, weight-average molar masses (M_n and M_w , respectively) and molar mass distribution (M_w/M_n) of the polyesters (PLA) samples were determined by size exclusion chromatography (SEC) at 30 °C or 40 °C with Shimadzu LC20AD ultra-fast liquid chromatography equipped with a Shimadzu RID10A refractometer detector. Tetrahydrofuran (THF) was used as the eluent and the flow rate was set up at 1.0 mL/min. A Varian PLGel pre-column and a Varian PLGel 5 μ m were used. Calibrations were performed using polystyrene standards (400-100000 g/mol) and raw values of $M_{n(SEC)}$ were thus obtained.

MALDI-TOF analysis

Mass spectra were acquired on a time-of-flight mass spectrometer (MALDI-TOF-TOF-Autoflex II TOF-TOF, Bruker Daltonics, Bremen, Germany) equipped with a nitrogen laser ($\lambda = 337$ nm) at the “Service de Spectrométrie de Masse de l’Institut de Chimie de Strasbourg” (Strasbourg, France) and run in a positive mode. An external multi-point calibration was carried out before each measurement using the singly charged peaks of a standard peptide mixture (0.4 μ m in water acidified with FlexAnalysis 3.0 software.

α -cyano-4-hydroxy-cinnamic acid (CHCA) was obtained from Sigma (St Louis, MO, USA) and 1,8,9-anthracenetriol (dithranol) from Alfa Aesar (Karlsruhe, Germany).

Matrix solutions were freshly prepared : CHCA was dissolved to saturation in a H₂O/CH₃CN/HCOOH (50/50.1 %) solution and dithranol to saturation in THF. Typically, a 1/1 mixture of the sample solution in CH₂Cl₂ was mixed with the matrix solution and 0.5 μ L of the resulting mixture was deposited on the stainless steel plate.

Elemental analysis

Elemental analyses for all compounds were performed at the “Service de Microanalyse” of the Université de Strasbourg (Strasbourg France).

X-Ray crystallography

Single crystals of complexes were mounted on glass fibers and data collected on a Nonius Kappa-CCD or Bruker Apex II DUO Kappa-CCD area detector diffractometer (MoK α $\lambda = 0.71073$ Å). The complete conditions of data collection (Denzo software)² and structure refinements are provided in the different chapter’s experimental sections.

All structures were solved using direct methods (SHELXS97) and refined against F² using the SHELXL97 software.³ All non-hydrogen atoms were refined anisotropically.

Calculation

We have used Density Functional Theory in the Kohn-Sham formulation as implemented in Gaussian09⁴ to locate minima and transition structures on the potential energy surfaces of the systems studied. Considering our experience with density functional for the structures in other organometallic systems against CCSD/def2-TZVPP//CCSD/def2-SVP data,⁵ we have chosen the M06 functional⁶ with the double- ζ quality def2-SVPbasis set.⁷ In order to obtain convergence of the DFT energies with respect to the size of the integration grid, we have used a grid containing 99 radial shells and 590 angular points per shell, as in our previous work.⁶

For all stationary points the stability of the wavefunction has been computed⁸ to guarantee that the wavefunctions are minima in the configuration space of the basis used. Harmonic analysis of the normal vibrational modes (the second derivatives of the energy with respect to the nuclear displacements) has been performed in order to characterize the structures as transition structures (one imaginary frequencies) or minima (no imaginary frequencies). The normal modes corresponding to the imaginary frequencies in transition states have been examined to assign the optimized structures to the desired transformations. When this examination does not provide a completely clear match, intrinsic reaction coordinate (IRC) calculations were performed to unambiguously connect transition structures with reactants and products.

In order to simulate solvation, the Polarizable Continuum Model (PCM) with the integral equation formalism variant (IEFPCM)^{9,10} was used with UFF radii in Gaussian09.

For selected structures (as indicated in the text), Atoms in Molecules (AIM) Theory¹¹ and Natural Bond Orbital (NBO) Theory¹² have been used to respectively analyze the topology of the electron density and the wavefunction of the optimized structures in solution, in order to describe bonding interactions in the organometallic complexes. For the first, we have used wavefunctions calculated with Gaussian09 with the AIMAll code,¹³ for the second, the NBO3.1 code implemented in Gaussian09.¹⁴

- (1) G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stolz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics*, 2010, **29**, 2176.
- (2) *Kappa CCD Operation Manual*, B. V. Nonius, Ed.; Delft : The Netherlands, 1997.
- (3) G.-M. Sheldrick, SHELXL97, *Program for the refinement of Crystal Structures* ; University of Göttingen : Göttingen, Germany, 1997.
- (4) M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox. Gaussian 09 Revision A.1. Gaussian Inc. Wallingford CT 2009.
- (5) O. N. Faza, R. Á. Rodríguez, C. S. López, *Theor. Chem. Acc.*, 2011, **128**, 647.
- (6) Y Zhao, D. G Truhlar, *J. Chem. Phys.*, 2006, 125,194101.
- (7) A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, 1992, **97**, 2571.
- (8) R. Bauernschmitt, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, 1996, **104**, 9047.
- (9) J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 2999.
- (10) J. Tomasi, M. Persico, *Chem. Rev.*, 1994, **94**, 2027.
- (11) R. Bader. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*. Oxford University Press, 1994.
- (12) F. Weinhold, C. R. Landis, *Chem. Educ. Res. Pract. Eur.*, 2001, **2**, 91.
- (13) T. A. Keith. AIMAll (Version 11.12.19). TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA, 2011.
- (14) E. D. Glendening, A. E. Reed, J. E. Carpenter, F. Weinhold. NBO Version 3.1.

Chapter 1

N-Heterocyclic Carbenes synthesis

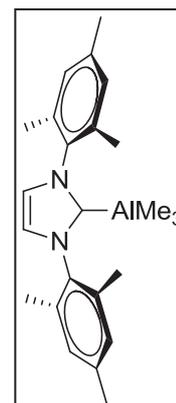
1,3-di-*tert*butylimidazol-2-ylidene and 1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazol-2-ylidene were purchased respectively from TCI and Strem Chemicals and were used as received unless otherwise indicated.

1,3-di-*tert*butylimidazol-2-ylidene,¹⁵ 1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-ylidene¹⁶ and the deuterated 1,3-di-*tert*butylimidazol-2-ylidene¹⁷ were synthesized according to literature procedures.

NHCs complexes synthesis

Synthesis of the (1,3-dimesitylimidazol-2-ylidene)AlMe₃ complex (**1a**).

In a glovebox, a precooled (-35 °C) toluene solution (10 mL) of AlMe₃ (20.8 mg, 0.29 mmol) was added dropwise via a pipette to a precooled toluene solution (-35 °C, 10 mL) of free carbene 1,3-dimesitylimidazol-2-ylidene (88.0 mg, 0.29 mmol) under stirring. The solution was stirred at room temperature for 2 days and then evaporated to dryness to give a white solid. This solid was washed 2 times with pentane (10 mL) to yield the pure complex **1a** (105.0 mg, 96% yield). X-ray quality crystals were grown from a 1/10 CH₂Cl₂/pentane solution cooled -35 °C.



¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = -1.56 (s, 9H, AlMe₃), 2.10 (s, 12H, *o*-CH₃), 2.39 (s, 6H, *p*-CH₃), 7.04 (s, 4H, *m*-CH), 7.10 (s, 2H, NCHCHN).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ = -9.0 (AlMe₃), 17.3 (*o*-CH₃), 20.8 (*p*-CH₃), 123.2 (NCHCHN), 128.9 (CH-Ar), 135.1 (C-Ar), 135.3 (C-Ar), 139.4 (C_{ipso}), 176.6 (C_{carbene}).

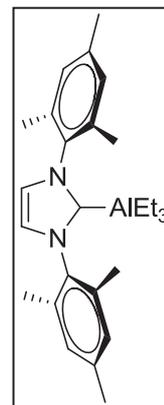
(15) K. Arentsen, S. Caddick, F. G. N. Cloke, *Tetrahedron*, 2005, **61**, 9710.

(16) L. Jafarpour, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *J. Organomet. Chem.*, 2000, **606**, 49.

(17) M. K. Denk, J. M. Rodezno, *J. Organomet. Chem.*, 2001, **617**, 737.

Synthesis of the (1,3-dimesitylimidazol-2-ylidene)AlEt₃ complex (1b).

In a glovebox, a precooled (-35 °C) toluene solution (10 mL) of AlEt₃ (37.5 mg, 0.33 mmol) was added dropwise via a pipette to a precooled toluene solution (-35 °C, 10 mL) of free carbene 1,3-dimesitylimidazol-2-ylidene (100.0 mg, 0.33 mmol) under stirring. The solution was stirred at room temperature for 2 days and then evaporated to dryness to give a white solid. This solid was washed twice with pentane (10 mL) to yield the pure complex **1b** (130.0 mg, 94% yield).



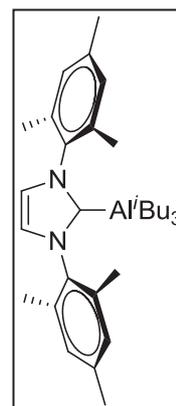
Anal. Calcd for C₂₇H₄₀AlN₂ (419.30): C 77.28; H 9.61; N 6.68; found: C, 77.01; H 9.68.

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = -0.86 (q, 6H, ³J_{HH} = 8.3Hz, AlCH₂CH₃), 0.67 (t, 9H, ³J_{HH} = 8.3Hz, AlCH₂CH₃), 2.08 (s, 12H, *o*-CH₃), 2.37 (s, 6H, *p*-CH₃), 7.02 (s, 4H, *m*-CH), 7.03 (s, 2H, NCHCHN).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ = -0.6 (AlCH₂CH₃), 10.3 (AlCH₂CH₃), 17.4 (*o*-CH₃), 20.9 (*p*-CH₃), 123.4 (NCHCHN), 129.9 (CH-Ar), 135.2 (C-Ar), 135.4 (C-Ar), 139.4 (C_{ipso}), 177.3 (C_{carbene}).

Synthesis of (1,3-dimesitylimidazol-2-ylidene)Al(^{*i*}Bu)₃ complex (1c).

In a glovebox, a precooled toluene solution (-35 °C, 10 mL) of free carbene 1,3-dimesitylimidazol-2-ylidene (270 mg, 1.50 mmol) was added dropwise via a pipette to a precooled (-35 °C) toluene solution (10 mL) of Al(^{*i*}Bu)₃ (1.5 ml, 1.50 mmol) under vigorous stirring. The latter suspension was allowed to stir during 12h at room temperature. The solution was then evaporated to dryness to give quantitatively the pure complex **1c** (568 mg, 99% yield).



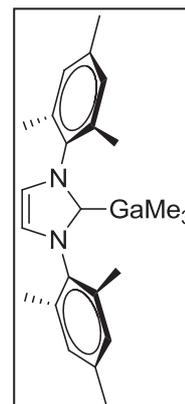
Anal. Calcd for C₃₃H₅₂AlN₂ (503.39): C 78.84; H 10.22; N 5.57; found: C 79.23; H 9.88, N 5.65.

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = -0.73 (d, 6H, ³J_{HH} 6,5Hz, CH₂-^{*i*}Bu), 0.66 (d, 18H, ³J_{HH} 6,5Hz, CH₃-^{*i*}Bu), 1.39 (m, 3H, ³J_{HH} 6,5Hz, CH-^{*i*}Bu), 2.10 (s, 12H, *o*-CH₃), 2.37 (s, 6H, *p*-CH₃), 7.01 (s, 4H, *m*-CH), 7.02 (s, 2H, NCHCHN).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 17.2$ (*o*- CH_3), 20,8 (*p*- CH_3), 22.3 (CH_2 -*i*-Bu), 26,8 (CH -*i*-Bu), 28,4 (CH_3 -*i*-Bu), 123,4 (NCHCHN), 128,9 (CH-Ar), 135,3 (C-Ar), 135,5 (C-Ar), 139,3 (C_{ipso}), 178.5 (C_{carbene}).

Synthesis of the (1,3-dimesitylimidazol-2-ylidene) GaMe_3 complex (**1d**).

In a glovebox, a precooled ($-35\text{ }^\circ\text{C}$) toluene solution (10 mL) of GaMe_3 (38 mg, 0.33 mmol) was added dropwise via a pipette to a precooled toluene solution ($-35\text{ }^\circ\text{C}$, 10 mL) of free carbene 1,3-dimesitylimidazol-2-ylidene (100 mg, 0.33 mmol) under stirring. The solution was stirred at room temperature overnight and then evaporated to dryness to give a white solid. This solid was washed twice with pentane (5 ml) to yield the pure complex **1d** (136.0 mg, 99% yield). X-ray quality crystals were grown from a 1/10 CH_2Cl_2 /pentane solution.



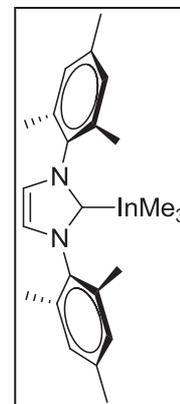
Anal. Calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{Ga}$ (419.25): C 68.75; H 7.93; N 6.68; found: C, 68.98; H 7.96, N 6.45.

^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -1.31$ (s, 9H, GaCH_3), 2.07 (s, 12H, *o*- CH_3), 2.36 (s, 6H, *p*- CH_3), 7.01 (s, 4H, *m*-CH), 7.06 (s, 2H, NCHCHN).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): $\delta -6.9$ (GaCH_3), 17.8 (*o*- CH_3), 21.3 (*p*- CH_3), 123.5 (NCHCHN), , 129.3 (CH-Ar), 135.7 (C-Ar), 135.8 (C-Ar), 139.7 (C_{ipso}), 180.5 (C_{carbene}).

Synthesis of the (1,3-dimesitylimidazol-2-ylidene) InMe_3 (**1e**).

In a glovebox, a precooled ($-35\text{ }^\circ\text{C}$) toluene solution (10 mL) of InMe_3 (50 mg, 0.16 mmol) was added dropwise via a pipette to a precooled toluene solution ($-35\text{ }^\circ\text{C}$, 10 mL) of free carbene 1,3-dimesitylimidazol-2-ylidene (26.3 mg, 0.16 mmol) under stirring. The solution was stirred at room temperature overnight and then evaporated to dryness to give a white solid. This solid was washed twice with pentane (10 ml) to yield the pure complex **1e**



(73.0 mg, 94% yield). X-ray quality crystals were grown from a 1/10 CH₂Cl₂/pentane solution.

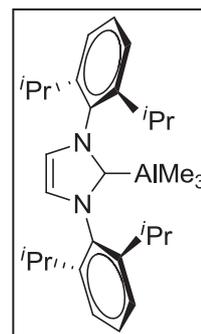
Anal. Calcd for C₂₄H₃₃N₂In (464.35): C 62.08; H 7.16; N 6.03; found: C, 60.22; H 7.20; N 6.03.

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = -1.28 (s, 9H, InCH₃), 2.06 (s, 12H, *o*-CH₃), 2.37 (s, 6H, *p*-CH₃), 7.03 (s, 4H, *m*-CH), 7.10 (s, 2H, NCHCHN).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ -11.9 (InCH₃), 17.7 (*o*-CH₃), 21.3 (*p*-CH₃), 123.5 (NCHCHN), 129.4 (CH-Ar), 135.6 (C-Ar), 135.7 (C-Ar), 139.7 (*C*_{ipso}), 182.9 (*C*_{carbene}).

Synthesis of the (1,3-di-diisopropylphenylimidazol-2-ylidene)AlMe₃ complex (2a).

In a glovebox, a precooled (-35 °C) toluene solution (10 mL) of AlMe₃ (95.6 mg, 1.33 mmol) was added dropwise via a pipette to a precooled toluene solution (-35 °C, 10 mL) of free carbene 1,3-di-diisopropylphenylimidazolin-2-ylidene (518 mg, 1.33 mmol) under stirring. The solution was stirred at room temperature for 2 days and then evaporated to dryness to give a clear yellow solid. This solid was washed 2 times with pentane (10 mL) to yield the pure complex **2a** (461.8 mg, 77% yield). X-ray quality crystals were grown from a 1/10 CH₂Cl₂/pentane solution cooled -35 °C.



Anal. Calcd for C₃₀H₄₆AlN₂ (460.67): C 78.22; H 9.85; N 6.08; found: C, 77.98; H 9.67.

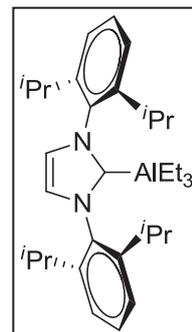
¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = -1.55 (s, 9H, AlMe₃), 1.28 (dd, 24H, ³J_{HH} = 6.4Hz, CH₃-ⁱPr), 2.68 (m, 4H, ³J_{HH} = 6.4Hz, CH-ⁱPr), 7.18 (s, 2H, NCHCHN), 7.35 (d, 4H, ³J_{HH} = 7.9Hz, CH-Ar), 7.53 (t, 2H, ³J_{HH} = 7.9Hz, CH-Ar).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ = -8.3 (AlMe₃), 22.3 (CH₃-ⁱPr), 25.6 (CH₃-ⁱPr), 28.6 (CH-ⁱPr), 123.7 (NCHCHN), 124.6 (CH-Ar), 130.2 (CH-Ar), 135.1 (C-Ar), 145.8 (*C*_{ipso}), 178.9 (*C*_{carbene}).

²⁷Al NMR (156 MHz, CD₂Cl₂): δ = 159.8

Synthesis of the (1,3-di-diisopropylphenylimidazol-2-ylidene)AlEt₃ complex (2b).

In a glovebox, a precooled (-35 °C) toluene solution (10 mL) of AlEt₃ (29.4 mg, 0.25 mmol) was added dropwise via a pipette to a precooled toluene solution (-35 °C, 10 mL) of free carbene 1,3-di-diisopropylphenylimidazolin-2-ylidene (100.0 mg, 0.25 mmol) under stirring. The solution was stirred at room temperature for 2 days and then evaporated to dryness to give a white solid. This solid was washed 2 times with pentane (10 mL) to yield the pure complex **2b** (123.0 mg, 98% yield).



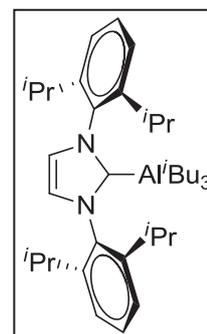
Anal. Calcd for C₃₃H₅₂AlN₂ (502.75): C 78.84; H 10.22; N 5.57; found: C, 78.71; H 10.08.

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = -0.88 (q, 6H, ³J_{HH} = 8.0 Hz, AlCH₂CH₃), 0.64 (t, 9H, ³J_{HH} = 8.0 Hz, AlCH₂CH₃), 1.2 (dd, 24H, ³J_{HH} = 6.7 Hz, CH₃-ⁱPr), 2.65 (m, 4H, ³J_{HH} = 6.7 Hz, CH-ⁱPr), 7.11 (s, 2H, NCHCHN), 7.33 (d, 4H, ³J_{HH} = 7.4 Hz, CH-Ar), 7.50 (t, 2H, ³J_{HH} = 7.4 Hz, CH-Ar).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ = 0.0 (AlCH₂CH₃), 10.8 (AlCH₂CH₃), 22.5 (CH₃-ⁱPr), 26.1 (CH₃-ⁱPr), 29.0 (CH-ⁱPr), 124.1 (CH-Ar), 125.2 (NCHCHN), 130.6 (CH-Ar), 135.6 (*C*_{ipso}), 146.2 (*C*-Ar), 179.9 (*C*_{carbene}).

Synthesis of the (1,3-di-diisopropylphenylimidazol-2-ylidene)Al(ⁱBu)₃ complex (2c).

In a glovebox, a precooled toluene solution (-35 °C, 10 mL) of free carbene 1,3-di-diisopropylphenylimidazolin-2-ylidene (194 mg, 0.5 mmol) was added dropwise via a pipette to a precooled (-35 °C) toluene solution (10 mL) of Al(ⁱBu)₃ (0.5 ml, 0.50 mmol) under vigorous stirring. The latter suspension was allowed to stir during 12h at room temperature. The solution was then evaporated to dryness to give quantitatively the pure complex **2c** (290 mg, 99% yield).



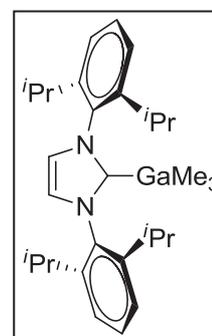
Anal. Calcd for C₃₉H₆₃AlN₂ (586.91): C 79.81; H 10.82; N 4.77; found: C 79.81; H 11.00, N 5.36.

^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ = -0.76 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{Hz}$, CH_2^iBu), 0.61 (d, 18H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{Hz}$, CH_3^iBu), 1.24 (dd, 24H, $^3J = 6.7\text{Hz}$, CH_3^iPr), 1.43 (m, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{Hz}$, CH^iBu), 2.64 (m, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7\text{Hz}$, CH^iPr), 7.07 (s, 2H, NCHCHN), 7.31 (d, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8\text{Hz}$, CH-Ar), 7.48 (t, 2H, $^3J = 7.8\text{Hz}$, CH-Ar).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ = 23.0 (CH_3^iPr), 23.2 (CH_2^iBu), 26.4 (CH_3^iPr), 27.1 (CH^iBu), 28.8 (CH_3^iBu), 29.1 (CH^iPr), 124.1 (CH-Ar), 125.2 (NCHCHN), 130.5 (CH-Ar), 136.3 (C-Ar), 146.4 (C_{ipso}), 181.6 (C_{carbene}).

Synthesis of the (1,3-di-diisopropylphenylimidazol-2-ylidene) GaMe_3 complex (**2d**).

In a glovebox, a precooled ($-35\text{ }^\circ\text{C}$) toluene solution (10 mL) of GaMe_3 (20.6 mg, 0.26 mmol) was added dropwise via a pipette to a precooled toluene solution ($-35\text{ }^\circ\text{C}$, 10 mL) of free carbene 1,3-di-diisopropylphenylimidazol-2-ylidene (100.0 mg, 0.26 mmol) under stirring. The solution was stirred at room temperature overnight and then evaporated to dryness to give a white solid. This solid was washed twice with pentane (10 mL) to yield the pure complex **2d** (128 mg, 99% yield).



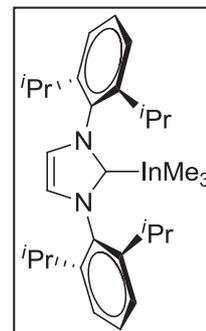
Anal. Calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{AlN}_2$ (503.41): C 71.58; H 9.01; N 5.56; found: C, 71.17; H 9.03.

^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ = -1.33 (s, 9H, GaMe_3), 1.23 (dd, 24H, $^3J = 6.9\text{Hz}$, CH_3^iPr), 2.66 (m, 4H, $^3J = 6.9\text{Hz}$, CH^iPr), 7.13 (s, 2H, NCHCHN), 7.32 (d, 4H, $^3J = 8.1\text{Hz}$, CH-Ar), 7.49 (t, 2H, $^3J = 8.1\text{Hz}$, CH-Ar).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ = -6.3 (GaMe_3), 22.8 (CH_3^iPr), 25.9 (CH_3^iPr), 29.0 (CH^iPr), 124.1 (NCHCHN), 125.9 (CH-Ar), 130.5 (CH-Ar), 135.7 (C-Ar), 146.3 (C_{ipso}), 182.9 (C_{carbene}).

Synthesis of the (1,3-di-diisopropylphenylimidazol-2-ylidene)InMe₃ complex (2e).

In a glovebox, a precooled (-35 °C) toluene solution (10 mL) of InMe₃ (20.6 mg, 0.13 mmol) was added dropwise via a pipette to a precooled toluene solution (-35 °C, 10 mL) of free carbene 1,3-di-diisopropylphenylimidazolin-2-ylidene (50.0 mg, 0.13 mmol) under stirring. The solution was stirred at room temperature overnight and then evaporated to dryness to give a white solid. This solid was washed twice with pentane (10 mL) to yield the pure complex **2e** (70 mg, 77% yield).



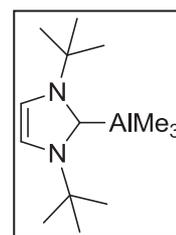
Anal. Calcd for C₃₀H₄₆InN₂ (548.51): C 65.69; H 8.27; N 5.11; found: C, 65.57; H 8.31.

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = -1.33 (s, 9H, InMe₃), 1.13 (dd, 24H, ³J_{HH} = 6.7Hz, CH₃-ⁱPr), 1.29 (dd, 24H, ³J_{HH} = 6.7Hz, CH₃-ⁱPr), 2.62 (m, 4H, ³J_{HH} = 6.7Hz, CH-ⁱPr), 7.18 (s, 2H, NCHCHN), 7.32 (d, 4H, ³J_{HH} = 8.0Hz, CH-Ar), 7.49 (t, 2H, ³J_{HH} = 8.0Hz, CH-Ar).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ = -11.1 (InMe₃), 23.0 (CH₃-ⁱPr), 25.7 (CH₃-ⁱPr), 29.0 (CH-ⁱPr), 124.3 (NCHCHN), 125.0 (CH-Ar), 130.6 (CH-Ar), 135.7 (C-Ar), 146.3 (C_{ipso}), 185.3 (C_{carbene}).

Synthesis of the (1,3-di-*tert*-butylimidazol-2-ylidene)AlMe₃ complex (3a).

In a glovebox, a precooled pentane solution (-35 °C, 5 mL) of free carbene 1,3-di-*tert*-butylimidazolin-2-ylidene (300.0 mg, 1.66 mmol) was added dropwise via a pipette to a precooled (-35 °C) pentane solution (5 mL) of AlMe₃ (120.0 mg, 1.66 mmol) under vigorous stirring. The resulting colorless solution was allowed to warm to room temperature provoking, upon



warming, the massive precipitation of a colorless solid. The latter suspension was stirred for 10 min. at room temperature after which it was filtered through a glass frit. The collected colorless solid was dried *in vacuo* to afford compound **3a** as an analytically pure solid (343 mg, 82% yield). X-ray quality crystals were grown from a 1/10 CH₂Cl₂/pentane solution cooled -35 °C.

Anal. Calcd for $C_{14}H_{29}AlN_2$ (252.37): C 66.63; H 11.58; N 11.10; found: C, 66.27; H 11.71.

1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ = -0.73 (s, 9H, $AlMe_3$), 1.73 (s, 18H, CH_3 - t Bu), 7.18 (s, 2H, NCHCHN).

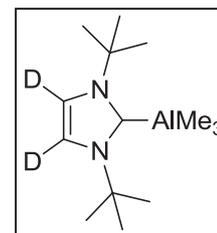
1H NMR (300 MHz, C_6D_6): δ = -0.03 (s, 9H, $AlMe_3$), 1.45 (s, 18H, CH_3 - t Bu), 6.41 (s, 2H, NCHCHN).

$^{13}C\{^1H\}$ NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ = -0.8 ($AlMe_3$), 31.4 (CH_3 - t Bu), 59.1 ($C(CH_3)_3$), 117.4 (NCHCHN), 174.3 ($C_{carbene}$).

^{27}Al NMR (156 MHz, CD_2Cl_2): δ = 150.9.

Synthesis of the deuterated (1,3-di-*tert*-butylimidazol-2-ylidene) $AlMe_3$ complex (**3a'**).

In a glovebox, a precooled pentane solution (-35 °C, 5 mL) of free deuterated carbene 1,3-di-*tert*-butylimidazolin-2-ylidene (106.0 mg, 0.58 mmol) was added dropwise via a pipette to a precooled (-35 °C) pentane solution (5 mL) of $AlMe_3$ (42.0 mg, 0.58 mmol) under vigorous stirring. The resulting colorless solution was allowed to warm to room temperature provoking, upon warming, the massive precipitation of a colorless solid. The latter suspension was stirred for 10min at room temperature after which it was filtered through a glass frit. The collected colorless solid was dried *in vacuo* to afford compound **3a'** as an analytically pure solid (96 mg, 65% yield).

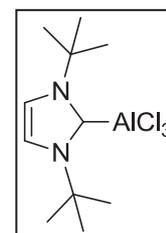


1H NMR (300 MHz, C_6D_6): δ = -0.05 (s, 9H, $AlMe_3$), 1.44 (s, 18H, CH_3 - t Bu).

2H NMR (500 MHz, toluene): δ = 6.47 (s, 2 2H , NCHCHN).

Synthesis of (1,3-di-*tert*-butylimidazol-2-ylidene) $AlCl_3$ complex (**3b**).

In a glovebox, a precooled toluene solution (-35 °C, 10 mL) of free carbene 1,3-di-*tert*-butylimidazolin-2-ylidene (100 mg, 0.55 mmol) was added dropwise via a pipette to a precooled (-35 °C) toluene (with a minimum of ether) solution (10 mL) of $AlCl_3$ (74 mg, 0.55 mmol) under vigorous stirring. The latter suspension was stirred for 20h at room temperature. The solution was then evapo-



rated to dryness to yield pure complex **3b** (157 mg, 91% yield). X-ray quality crystals were grown from a 1/5 CH₂Cl₂/pentane solution cooled -35 °C.

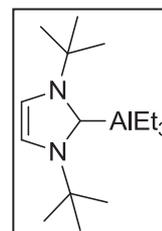
Anal. Calcd for C₁₁H₂₁AlCl₃N₂ (313.63): C 42.13; H 6.43; N 8.93; found: C, 41.98; H 6.37.

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1.91 (s, 18H, CH₃-^tBu), 7.42 (s, 2H, NCHCHN).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): 32.4 (CH₃-^tBu), 62.7 (C(CH₃)₃), 121.7 (NCHCHN), 161.1 (broad C_{carbene}).

Synthesis of the (1,3-di-*tert*-butylimidazol-2-ylidene)AlEt₃ complex (**3c**).

In a glovebox, a precooled (-35 °C) toluene solution (10 mL) of AlEt₃ (63.3 mg, 0.34 mmol) was added dropwise via a pipette to a precooled toluene solution (-35 °C, 10 mL) of free carbene 1,3-di-*tert*-butylimidazol-2-ylidene (100 mg, 0.55 mmol) under stirring. The solution was stirred at room temperature overnight and then evaporated to dryness to give the complex **3c** as an oil (100.0 mg, 99% yield). X-ray quality crystals were grown from a pentane solution cooled -35 °C.



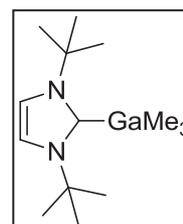
Anal. Calcd for C₁₇H₃₆AlN₂ (295.46): C 69.11; H 12.28; N 9.48; found: C, 69.27; H 11.91; 9.22.

¹H NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 0.01 (q, 6H, ³J_{HH} = 8.2Hz, AlCH₂CH₃), 1.01 (t, 9H, ³J_{HH} = 8.2Hz, AlCH₂CH₃), 1.70 (s, 18H, CH₃-^tBu), 7.17 (s, 2H, NCHCHN).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, C₆D₆): δ = 7.2 (AlCH₂CH₃), 11.8 (AlCH₂CH₃), 31.9 (CH₃-^tBu), 59.6 (C(CH₃)₃), 117.9 (NCHCHN), 177.1 (C_{carbene}).

Synthesis of the (1,3-di-*tert*-butylimidazol-2-ylidene)GaMe₃ complex (**3e**).

In a glovebox, a precooled pentane solution (-35 °C, 5 mL) of free carbene 1,3-di-*tert*-butylimidazol-2-ylidene (300.0 mg, 1.66 mmol) was added dropwise via a pipette to a precooled (-35 °C) pentane solution (5 mL) of GaMe₃ (192.0 mg, 1.66 mmol) under vigorous stirring. The resulting color-



less solution was allowed to warm to room temperature provoking, upon warming, the massive precipitation of a colorless solid. The latter suspension was stirred for 10 min. at room temperature after which it was filtered through a glass frit. The collected colorless solid was dried *in vacuo* to afford compound **3e** as an analytically pure solid (277 mg, 57% yield).

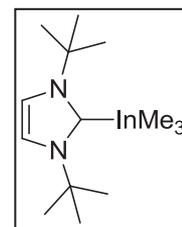
Anal. Calcd for C₁₄H₂₉GaN₂ (295.12): C 56.98; H 9.90; N 9.49; found: C, 56.67; H 9.85.

¹H NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = -0.26 (s, 9H, InMe₃), 1.45 (s, 18H, CH₃-^tBu), 6.47 (s, 2H, NCHCHN).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, C₆D₆): δ = -2.9 (AlMe₃), 31.6 (CH₃-^tBu), 59.2 (C(CH₃)₃), 117.0 (NCHCHN), 183.7 (C_{carbene}).

Synthesis of the (1,3-di-*tert*-butylimidazol-2-ylidene)InMe₃ complex (**3f**).

In a glovebox, a precooled pentane solution (-35 °C, 5 mL) of free carbene 1,3-di-*tert*-butylimidazolin-2-ylidene (200.0 mg, 110 μ mol) was added dropwise via a pipette to a precooled (-35 °C) pentane solution (5 mL) of InMe₃ (178.0 mg, 110 μ mol) under vigorous stirring. The resulting colorless solution was allowed to warm to room temperature provoking, upon warming, the massive precipitation of a colorless solid. The latter suspension was stirred for 10 min at room temperature after which it was filtered through a glass frit. The collected colorless solid was dried *in vacuo* to afford compound **3f** as an analytically pure solid (140 mg, 37% yield).



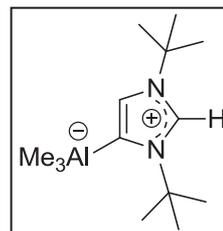
Anal. Calcd for C₁₄H₂₉N₂In (340.21): C 49.43; H 8.59; N 8.23; found: C, 49.51; H 8.70.

¹H NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = -0.24 (s, 9H, InMe₃), 1.42 (s, 18H, CH₃-^tBu), 6.47 (s, 2H, NCHCHN).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, C₆D₆): δ -2.3 (InMe₃), 31.8 (CH₃-^tBu), 59.1 (C(CH₃)₃), 117.3 (NCHCHN), 183.8 (C_{carbene}).

Synthesis of the “abnormal” Al-NHC complex (4a).

In a glovebox, a toluene (5 mL) solution of the analytically pure normal Al-NHC complex **3a** (100 mg, 0.40 mmol) was stirred at room temperature for 20h. The solution was then evaporated to dryness to yield pure complex **4a** (96 mg, 96% yield). X-ray quality crystals were grown from a 1/10 CH₂Cl₂/pentane solution cooled -35 °C.



Anal. Calcd for C₁₄H₂₉AlN₂ (252.37): C 66.63; H 11.58; N 11.10; found: C, 66.85; H 11.32.

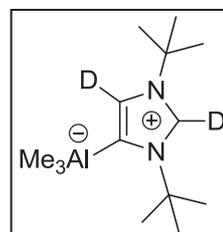
¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = -0.93 (s, 9H, AlMe₃), 1.62 (s, 9H, CH₃-^tBu), 1.68 (s, 9H, CH₃-^tBu), 7.13 (d, ⁴J_{HH} = 2 Hz, 1H, NCHCN), 8.00 (d, ⁴J_{HH} = 2 Hz, 1H, NCHN).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ -6.1 (AlMe₃), 29.9 (CH₃-^tBu), 30.4 (CH₃-^tBu), 57.2 (C(CH₃)₃), 59.1 (C(CH₃)₃), 126.8 (NCHCN), 128.6 (NCHN), 155.9 (C_{carbene}).

²⁷Al NMR (156 MHz, CD₂Cl₂): δ = 148.0.

Synthesis of the “abnormal” deuterated Al-NHC complex (4a’).

In a glovebox, a benzene (1 mL) solution of the analytically pure normal Al-NHC complex **3a’** (10 mg, 0.04 mmol) and THF (3 equiv., 7.0 μL, 0.12 mmol) was stirred at room temperature for 16h. The solution was then evaporated to dryness to yield pure complex **4a’** (96 mg, 96% yield).

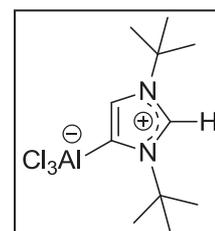


¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = -0.92 (s, 9H, AlMe), 1.62 (s, 9H, CH₃-^tBu), 1.69 (s, 9H, CH₃-^tBu).

²H NMR (500 MHz, toluene): δ = 7.13 (s, ²H, NCHCN), 7.28 (s, ²H, NCHN).

Synthesis of the “abnormal” AlCl₃-NHC complex (4b).

In a glovebox, a precooled toluene solution (-35 °C, 10 mL) of free carbene 1,3-di-*tert*-butylimidazolin-2-ylidene (100 mg, 0.55 mmol) was added dropwise via a pipette to a precooled (-35 °C) toluene (with a minimum



of ether) solution (10 mL) of AlCl_3 (74 mg, 0.55 mmol) under vigorous stirring. The latter suspension was stirred for 20h at room temperature. The solution was then evaporated to dryness to yield pure complex **4b** (157 mg, 91% yield).

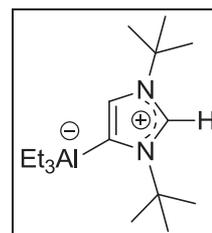
Anal. Calcd for $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{AlCl}_3\text{N}_2$ (313.63): C 42.13; H 6.43; N 8.93; found: C, 42.45; H 6.68.

^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ = 1.64 (s, 9H, CH_3 -*t*Bu), 1.77 (s, 9H, CH_3 -*t*Bu), 7.59 (d, $^4J_{\text{HH}}$ = 2 Hz, 1H, NCHCN), 8.14 (d, $^4J_{\text{HH}}$ = 2 Hz, 1H, NCHN).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ 30.3 (CH_3 -*t*Bu), 31.1 (CH_3 -*t*Bu), 59.3 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 61.3 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 120.6 (NCHCN), 131.4 (NCHN), 142.1 ($\text{C}_{\text{carbene}}$ broad).

Synthesis of the “abnormal” AlEt_3 -NHC complex (**4c**).

In a glovebox, a precooled ($-35\text{ }^\circ\text{C}$) THF solution (10 mL) of AlEt_3 (61.3 mg, 0.34 mmol) was added dropwise via a pipette to a precooled THF solution ($-35\text{ }^\circ\text{C}$, 5 mL) of free carbene 1,3-di-*tert*-butylimidazol-2-ylidene (38.3 mg, 0.34 mmol) under stirring. The solution was stirred at room temperature overnight and then evaporated to dryness to yield the complex **4c** (100.0 mg, 99% yield).



X-ray quality crystals were grown from a 1/5 CH_2Cl_2 /pentane solution cooled $-35\text{ }^\circ\text{C}$.

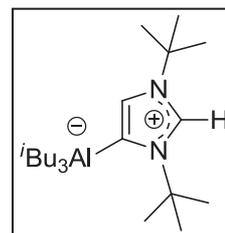
Anal. Calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{36}\text{AlN}_2$ (295.29): C 69.11; H 12.28; N 9.48; found: C, 69.27; H 12.31.

^1H NMR (300 MHz, C_6D_6): δ = 0.65 (q, 6H, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.8Hz, AlCH_2CH_3), 0.72 (s, 9H, CH_3 -*t*Bu), 1.34 (s, 9H, CH_3 -*t*Bu), 1.78 (t, 9H, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.8Hz, AlCH_2CH_3), 7.19 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}}$ = 1.7Hz, NCHCN), 7.21 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}}$ = 1.7Hz, NCHN).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, C_6D_6): δ = 3.4 (AlCH_2CH_3), 11.9 (AlCH_2CH_3), 29.2 (CH_3 -*t*Bu), 30.3 (CH_3 -*t*Bu), 56.3 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 58.9 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 127.2 (NCHCN), 127.4 (NCHN), 156.4 ($\text{C}_{\text{carbene}}$).

Synthesis of the “abnormal” Al(^{*t*}Bu)₃ complex (4d).

In a glovebox, a precooled toluene solution (-35 °C, 10 mL) of free carbene 1,3-di-*tert*-butylimidazolin-2-ylidene (270 mg, 1.50 mmol) was added dropwise via a pipette to a precooled (-35 °C) toluene solution (10 mL) of Al(^{*t*}Bu)₃ (1.50 ml, 1.50 mmol) under vigorous stirring. The latter suspension was allowed to stir during 12h at room temperature. The solution was then evaporated to dryness to give quantitatively the pure complex **4d** (568 mg, 99% yield).



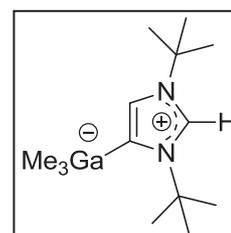
Anal. Calcd for C₂₃H₄₈AlN₂ (379.36): C 72.77; H 12.74; N 11.01; found: C, 73.11; H 12.42; N 11.3.

¹H NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = -0.09 (d, 6H, ³J_{HH} = 6,8Hz, CH₂-^{*t*}Bu), 0.83 (d, 18H, ³J_{HH} = 6,8Hz, CH₃-^{*t*}Bu), 1.62 (m, 9H, ³J_{HH} = 6,8Hz, CH₃-^{*t*}Bu), 1.68 (s, 9H, CH₃-^{*t*}Bu), 1.72 (s, 3H, CH-^{*t*}Bu), 7.14 (d, ⁴J_{HH} = 2 Hz, 1H, NCHCN), 7.95 (d, ⁴J_{HH} = 2 Hz, 1H, NCHN).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, C₆D₆): δ = 26.5 (AlCH₂), 28.1 (CH-^{*t*}Bu), 28.9 (CH₃-^{*t*}Bu), 29.3 (CH₃-^{*t*}Bu), 30.3 (CH₃-^{*t*}Bu), 56.1 (C(CH₃)₃), 58.7 (C(CH₃)₃), 126.8 (NCHCN), 127.7 (NCHN), 157.4 (C_{carbene}).

Synthesis of the “abnormal” Ga-NHC complex (4e).

In a glovebox, a THF (5 mL) solution of the analytically pure normal Ga-NHC complex **3e** (135 mg, 0.46 mmol) was stirred at room temperature for 20h. The solution was then evaporated to dryness to yield pure complex **4e** (135 mg, 100% yield). X-ray quality crystals were grown from a 1/10 CH₂Cl₂/pentane solution.



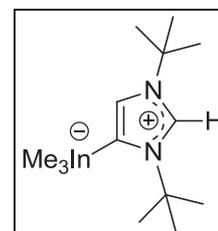
Anal. Calcd for C₁₄H₂₉N₂Ga (295.12): C 56.98; H 9.90; N 9.49; found: C, 56.64; H 9.63; N 9.71.

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = -0.69 (s, 9H, GaMe), 1.59 (s, 9H, CH₃-^{*t*}Bu), 1.65 (s, 9H, CH₃-^{*t*}Bu), 7.01 (d, ⁴J_{HH} = 2 Hz, 1H, NCHCN), 7.98 (d, ⁴J_{HH} = 2 Hz, 1H, NCHN).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ -4.1 (GaMe_3), 30.4 (CH_3 - $t\text{Bu}$), 30.7 (CH_3 - $t\text{Bu}$), 57.6 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 59.6 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 125.7 (NCHCN), 128.8 (NCHN), 158.8 ($\text{C}_{\text{carbene}}$).

Synthesis of the “abnormal” In-NHC complex (4f).

In a glovebox, a THF (5 mL) solution of the analytically pure normal In-NHC complex **3f** (65 mg, 0.19 mmol) was stirred at room temperature for 20h. The solution was then evaporated to dryness to yield pure complex **4f** (65mg, 100% yield). X-ray quality crystals were grown from a 1/10 CH_2Cl_2 /pentane solution.



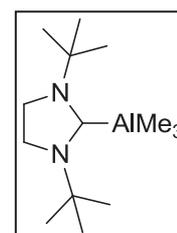
Anal. Calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{In}$ (340.21): C 49.43; H 8.59; N 8.23; found: C, 49.51; H 8.71.

^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ = -0.67 (s, 9H, InMe_3), 1.59 (s, 9H, CH_3 - $t\text{Bu}$), 1.63 (s, 9H, CH_3 - $t\text{Bu}$), 6.97 (d, $^4J_{\text{HH}} = 2$ Hz, 1H, NCHCN), 8.02 (d, $^4J_{\text{HH}} = 2$ Hz, 1H, NCHN).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ -9.9 (InMe_3), 29.8 (CH_3 - $t\text{Bu}$), 30.2 (CH_3 - $t\text{Bu}$), 57.1 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 59.0 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 125.7 (NCHCN), 128.6 (NCHN), 157.5 ($\text{C}_{\text{carbene}}$).

Synthesis of (1,3-di-tert-butylimidazolidin-2-ylidene) AlMe_3 complex (5a).

In a glovebox, a precooled pentane solution (-35 °C, 10 mL) of free carbene 1,3-di-tert-butylimidazolin-2-ylidene (333 mg, 1.54 mmol) was added dropwise via a pipette to a precooled (-35 °C) pentane solution (10 mL) of AlMe_3 (111 mg, 1.54 mmol) under vigorous stirring. The resulting colorless solution was allowed to warm to room temperature provoking, upon warming, the massive precipitation of a colorless solid. The latter suspension was stirred for 10 min at room temperature after which it was filtered through a glass frit. The collected colorless solid was dried *in vacuo* to afford compound **5a** as an analytically pure solid (323 mg, 73% yield). X-ray quality crystals were grown from pentane solution cooled -35 °C.

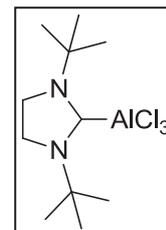


Anal. Calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{31}\text{AlN}$ (254.23): C 66.10; H 12.28; N 11.01; found: C, 66.24; H 12.42; N 11.3. ^1H NMR (300 MHz, C_6D_6): δ = -0.01 (s, 9H, AlMe_3), 1.28 (s, 18H, CH_3 - $t\text{Bu}$), 2.62 (s, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, C_6D_6): $\delta = -0.5$ (AlMe_3), 27.6 (CH_3 - ^tBu), 44.7 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 69.4 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 208.9 ($\text{C}_{\text{carbene}}$).

Synthesis of (1,3-di-*tert*-butylimidazolidin-2-ylidene) AlCl_3 complex (**5b**).

In a glovebox, a precooled toluene solution ($-35\text{ }^\circ\text{C}$, 10 mL) of free carbene 1,3-di-*tert*-butylimidazolin-2-ylidene (142.5 mg, 0.78 mmol) was added dropwise via a pipette to a precooled ($-35\text{ }^\circ\text{C}$) toluene (with a minimum of ether) solution (10 mL) of AlCl_3 (104.3 mg, 0.78 mmol) under vigorous stirring. The latter suspension was stirred for 20h at room temperature after which it was filtered through a glass frit. The collected white solid was dried *in vacuo* to afford compound (**5b**) as an analytically pure solid (179 mg, 72% yield).



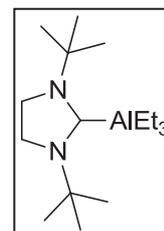
Anal. Calcd for $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{AlCl}_3\text{N}_2$ (315.65): C 41.86; H 7.03; N 8.87; found: C 43.04; H 7.03; N 8.54.

^1H NMR (300 MHz CD_2Cl_2): $\delta = 1.67$ (s, 18H, CH_3 - ^tBu), 3.72 (s, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 30.0$ (CH_3 - ^tBu), 46.4 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 59.9 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

Synthesis of the (1,3-di-*tert*-butylimidazolin-2-ylidene) AlEt_3 complex (**5c**).

In a glovebox, a precooled ($-35\text{ }^\circ\text{C}$) toluene solution (10 mL) of AlEt_3 (25.7 mg, 0.22 mmol) was added dropwise via a pipette to a precooled toluene solution ($-35\text{ }^\circ\text{C}$, 10 mL) of free carbene 1,3-di-*tert*-butylimidazolin-2-ylidene (41.0 mg, 0.22 mmol) under stirring. The solution was stirred at room temperature overnight and then evaporated to dryness to yield the complex **5c** as an oil (65.0 mg, 99% yield).



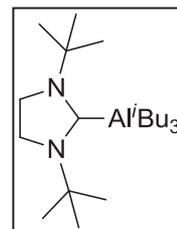
Anal. Calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{38}\text{AlN}_2$ (297.29): C 68.64; H 12.88; N 9.42; found: C, 68.27; H 12.71.

^1H NMR (300 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.46$ (q, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 8.0\text{Hz}$, AlCH_2CH_3), 1.24 (s, 18H, CH_3 - ^tBu), 1.56 (t, 9H, $^3J_{\text{HH}} = 8.3\text{Hz}$, AlCH_2CH_3), 2.70 (s, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, C_6D_6): $\delta = 6.2$ (AlCH_2CH_3), 11.6 (AlCH_2CH_3), 30.0 ($\text{CH}_3\text{-}^i\text{Bu}$), 45.0 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 56.7 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 206.2 ($\text{C}_{\text{carbene}}$).

Synthesis of (1,3-di-*tert*-butylimidazolidin-2-ylidene) $\text{Al}(^i\text{Bu})_3$ complex (**5d**).

In a glovebox, a precooled pentane solution (-35 °C, 10 mL) of free carbene 1,3-di-*tert*-butylimidazolin-2-ylidene (303 mg, 1.66 mmol) was added dropwise via a pipette to a precooled (-35 °C) pentane solution (10 mL) of $\text{Al}(^i\text{Bu})_3$ (1.66 mL, 1.66 mmol) under vigorous stirring. The resulting colorless solution was allowed to warm to room temperature provoking, upon warming, the massive precipitation of a colorless solid. The latter suspension was stirred for 10 min at room temperature after which it was filtered through a glass frit. The collected colorless solid was dried *in vacuo* to afford compound **5d** as an analytically pure solid (48 mg, 7% yield).



Anal. Calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{50}\text{AlN}$ (381.38): C 72.38; H 13.21; N 7.34; found: C, 72.77; H 13.08; N 7.58.

^1H NMR (300 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.47$ (broad s, 6H, $\text{CH}_2\text{-}^i\text{Bu}$), 1.24 (broad s, 18H, $\text{CH}_3\text{-}^i\text{Bu}$), 1.36 (broad s, 18H, $\text{CH}_3\text{-}^i\text{Bu}$), 2.39 (s, 3H, $\text{CH-}^i\text{Bu}$), 2.93 (s, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$).

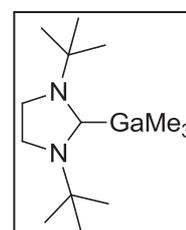
^1H NMR (300 MHz, C_6D_6 , 70°C): $\delta = 0.27$ (broad s, 6H, $\text{CH}_2\text{-}^i\text{Bu}$), 1.24 (broad s, 18H, $\text{CH}_3\text{-}^i\text{Bu}$), 1.27 (broad s, 18H, $\text{CH}_3\text{-}^i\text{Bu}$), 2.21 (s, 3H, $\text{CH-}^i\text{Bu}$), 3.00 (s, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, C_6D_6): $\delta = 24.3$ (AlCH_2), 27.6 ($\text{CH-}^i\text{Bu}$), 29.0 ($\text{CH}_3\text{-}^i\text{Bu}$), 29.6 ($\text{CH}_3\text{-}^i\text{Bu}$), 44.2 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 53.7 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 229.1 ($\text{C}_{\text{carbene}}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, C_6D_6 , 70°C): $\delta = 26.8$ (AlCH_2), 27.9 ($\text{CH-}^i\text{Bu}$), 29.4 ($\text{CH}_3\text{-}^i\text{Bu}$), 30.2 ($\text{CH}_3\text{-}^i\text{Bu}$), 44.9 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 54.3 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 231.7 ($\text{C}_{\text{carbene}}$).

Synthesis of (1,3-di-*tert*-butylimidazolidin-2-ylidene) GaMe_3 complex (**5e**).

In a glovebox, a precooled pentane solution (-35 °C, 10 mL) of free carbene 1,3-di-*tert*-butylimidazolin-2-ylidene (100 mg, 0.55 mmol) was added dropwise via a pipette to a precooled (-35 °C) pentane solution (10 mL) of AlMe_3



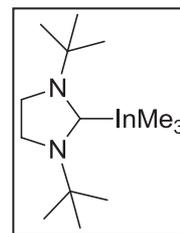
(63 mg, 0.55 mmol) under vigorous stirring. The resulting colorless solution was allowed to warm to room temperature provoking, upon warming, the massive precipitation of a colorless solid. The latter suspension was stirred for 10 min at room temperature after which it was filtered through a glass frit. The collected colorless solid was dried *in vacuo* to afford compound **5e** as an analytically pure solid (323 mg, 73% yield). X-ray quality crystals were grown from pentane solution cooled -35 °C.

Anal. Calcd for C₁₄H₃₁GaN (297.13): C 56.59; H 10.52; N 9.43; found: C, 56.24; H 10.42. **¹H NMR (300 MHz, C₆D₆):** δ = - 0.06 (s, 9H, GaMe₃), 1.32 (s, 18H, CH₃-^tBu), 2.83 (s, 4H, NCH₂CH₂N).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ = -0.8 (GaMe₃), 30.1 (CH₃-^tBu), 44.7 (NCH₂CH₂N), 54.6 (C(CH₃)₃), 232.1 (C_{carbene}).

Synthesis of (1,3-di-*tert*-butylimidazolidin-2-ylidene)InMe₃ complex (**5f**).

In a glovebox, a precooled pentane solution (-35 °C, 10 mL) of free carbene 1,3-di-*tert*-butylimidazolin-2-ylidene (100 mg, 0.55 mmol) was added dropwise via a pipette to a precooled (-35 °C) pentane solution (5 mL) of InMe₃ (88 mg, 0.55 mmol) under vigorous stirring. The resulting colorless solution was allowed to warm to room temperature provoking, upon warming, the massive precipitation of a colorless solid. The latter suspension was stirred for 10 min at room temperature after which it was filtered through a glass frit. The collected colorless solid was dried *in vacuo* to afford compound **5f** as an analytically pure solid (79 mg, 42% yield). X-ray quality crystals were grown from pentane solution cooled -35 °C.



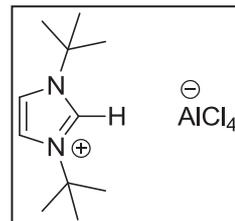
Anal. Calcd for C₁₄H₃₁InN₂ (342.23): C 49.13; H 9.13; N 8.19; found: C, 49.24; H 9.12.

¹H NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = - 0.01 (s, 9H, AlMe₃), 1.31 (s, 18H, CH₃ ^tBu), 2.82 (s, 4H, NCH₂CH₂N).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, C₆D₆): δ = -0.3 (AlMe₃), 30.1 (CH₃ ^tBu), 45.0 (NCH₂CH₂N), 55.2 (C(CH₃)₃), 223.3 (C_{carbene}).

Synthesis of 1,3-di-tertbutyl-1H-imidazol-3-ium tetrachloroaluminate salt (6a):

In a glovebox, complex **3b** (50 mg, 160 mmol) was allowed to stir overnight in a dichloromethane solution (5 ml) at room temperature. The solution was then evaporated to dryness to give quantitatively the pure complex **6a** (55 mg, 99 %).



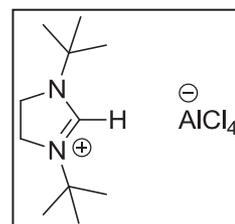
Calcd for C₁₁H₂₁AlCl₄N₂ (350.09): C 37.74; H 6.05; N 8.00; found: C, 37.67; H 6.06.

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1.73 (s, 18H, CH₃-^tBu), 7.47 (s, 2H, NCHCHN), 9.12 (s, 1H, CH_{imidazolium}).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ = 30.2 (CH₃-^tBu), 61.3 (C(CH₃)₃), 117.4 (NCHCHN), 151.1 (CH_{imidazolium}).

Synthesis of 1,3-di-tertbutyl-1H-imidazol-3-inium tetrachloroaluminate salt (6b):

In a glovebox, complex **5b** (50 mg, 158 mmol) was allowed to stir overnight in a dichloromethane solution (10 mL) at room temperature. The solution was then evaporated to dryness to give quantitatively the pure complex **6b** (55 mg, 99 %). X-ray quality crystals were grown from a 1/10 CH₂Cl₂/pentane solution.

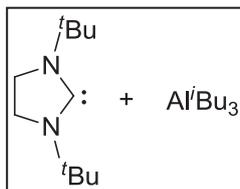


Calcd for C₁₁H₂₄AlCl₄N₂ (352.11): C 37.52; H 6.58; N 7.96; found: C, 37.43; H 6.71.

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1.44 (s, 18H, CH₃-^tBu), 4.03 (s, 4H, NCH₂CH₂N), 7.56 (s, 1H, CH_{imidazolium}).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ = 28.1 (CH₃-^tBu), 45.7 (NCH₂CH₂N), 57.5 (C(CH₃)₃), 151.1 (CH_{imidazolium}).

Characterization of the Frustrated Lewis Pair formed upon combining (1,3-di-tert-butylimidazolidin-2-ylidene) and $\text{Al}(\text{iBu})_3$ (7).



^1H NMR (300 MHz, C_6D_6): δ = 0.40 (s, 6H, $\text{CH}_2\text{-}^i\text{Bu}$), 1.25 (s, 18H, $\text{CH}_3\text{-}^i\text{Bu}$), 1.27 (s, 18H, $\text{CH}_3\text{-}^i\text{Bu}$), 2.17 (s, 3H, $\text{CH-}^i\text{Bu}$), 2.79 (s, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, C_6D_6): δ = 27.2 (AlCH_2), 27.5 ($\text{CH-}^i\text{Bu}$), 29.0 ($\text{CH}_3\text{-}^i\text{Bu}$), 30.1 ($\text{CH}_3\text{-}^i\text{Bu}$), 44.7 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 54.6 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 232.1 ($\text{C}_{\text{carbene}}$).

Kinetic studies

To a solution of CD_2Cl_2 (0.6 mL) with different amounts of complex **3a** ($[\mathbf{3a}] = 0.5\text{M}$, 1M , 2M or 3M) in a J-Young Tube was added 1 or 2 equiv. of THF. After rapid shaking, the isomerization of **3a** in **4a** was followed every minute by ^1H NMR at room temperature. The NMR spectra were analysed by integrating the signals of the ^iBu moiety in order to determine the order of the reaction (Figure 2).

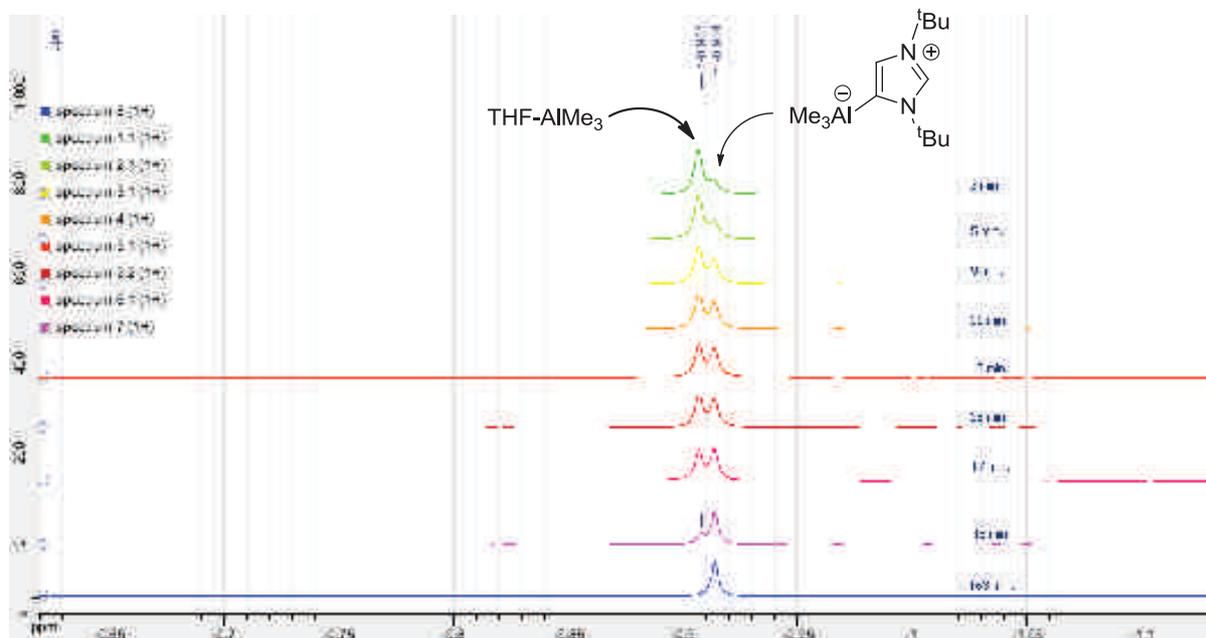


Figure 1: ^1H NMR signals of the AlMe_3 moieties.

Condition : 2 equiv. of THF, $[\mathbf{3a}]_0 = 0.5\text{M}$, CD_2Cl_2 , rt.

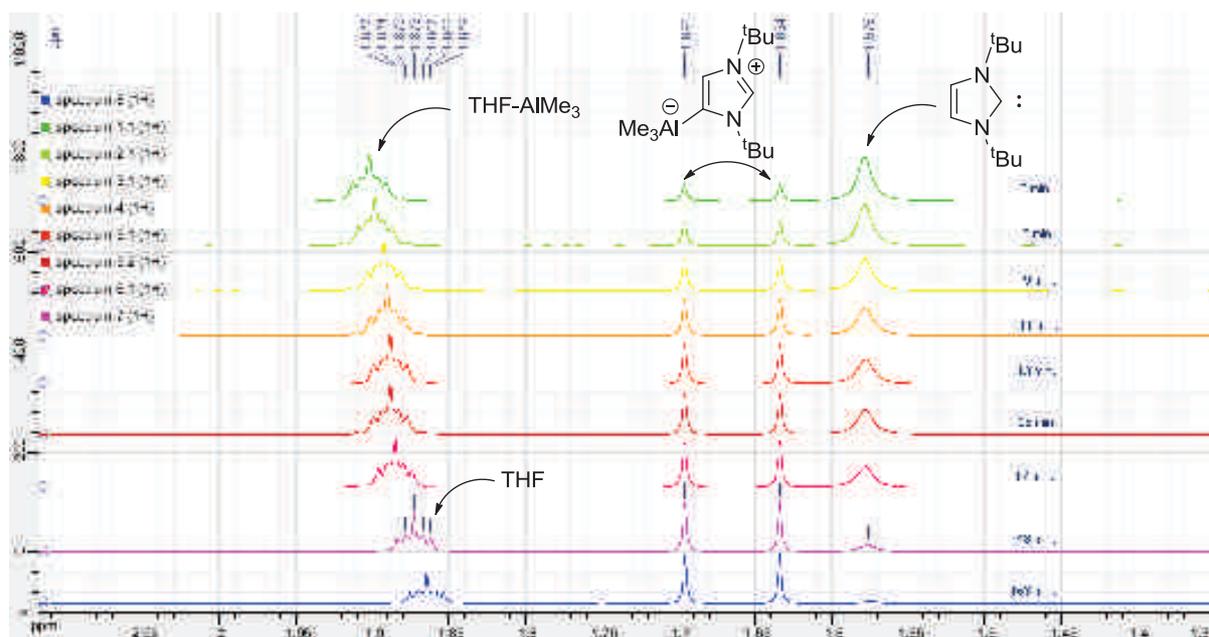


Figure 2: ^1H NMR signals of the ^tBu moieties used to estimate the conversion of **3a** to **4a**.

Condition : 2 equiv. of THF, $[\mathbf{3a}]_0 = 0.5\text{M}$, CD_2Cl_2 , rt.

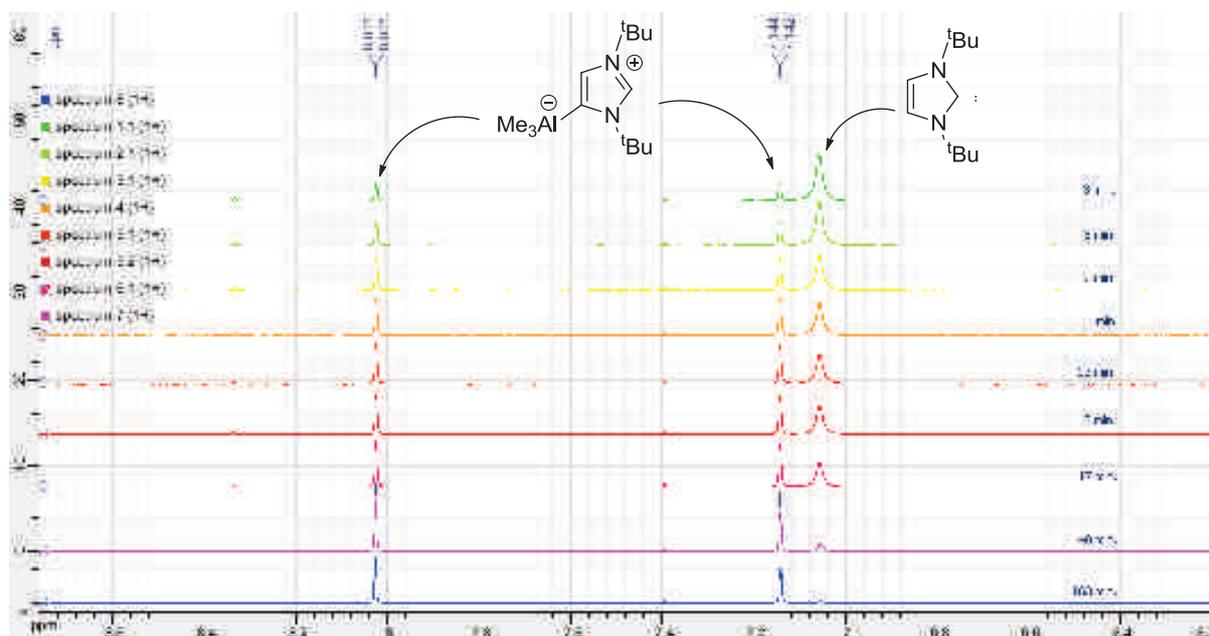
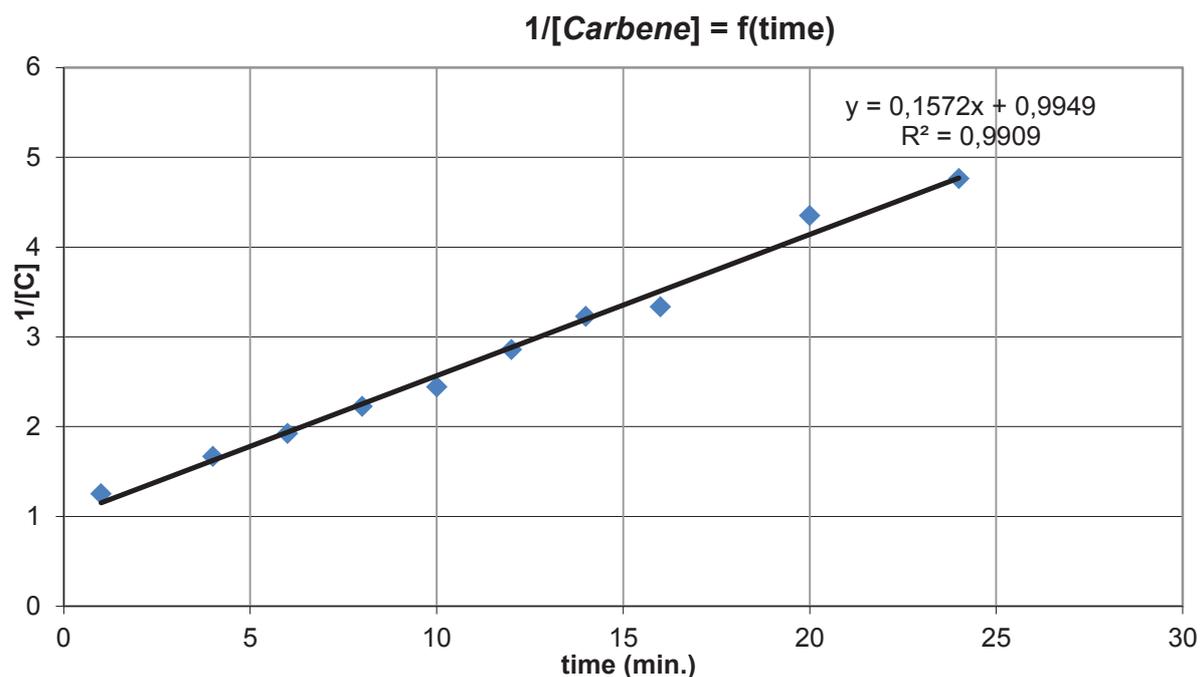


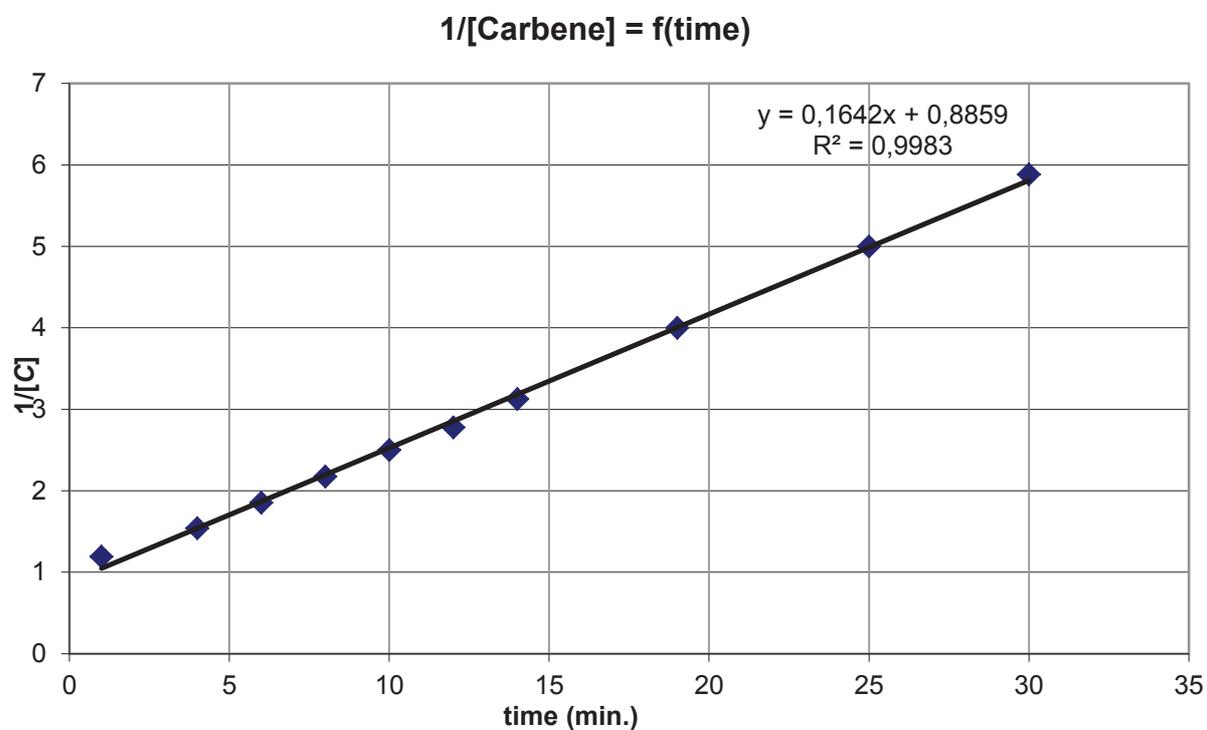
Figure 3: ^1H NMR signals of the imidazolydene moieties.

Condition : 2 équiv. of THF, $[\mathbf{3a}]_0 = 0.5\text{M}$, CD_2Cl_2 , rt.



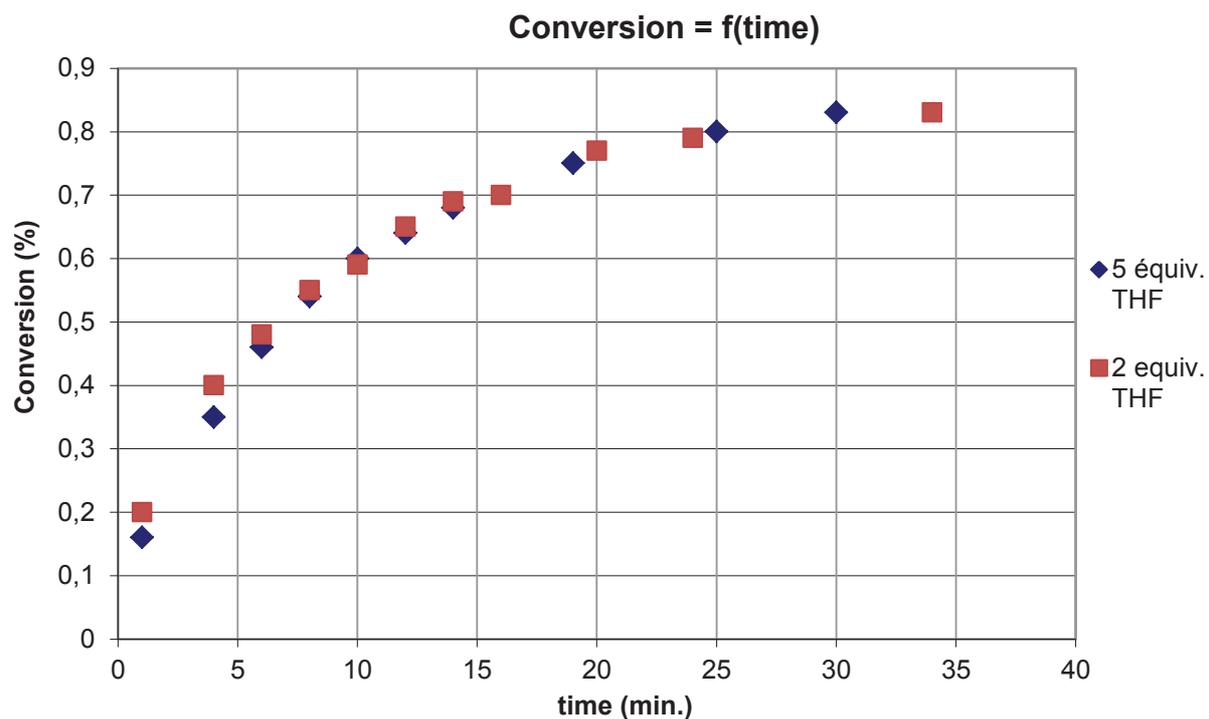
Condition : 2 equiv. of THF, $[3a]_0 = 1M$, CD_2Cl_2 , rt

Figure 4 : Formation of complex **4a** in a second-order reaction.



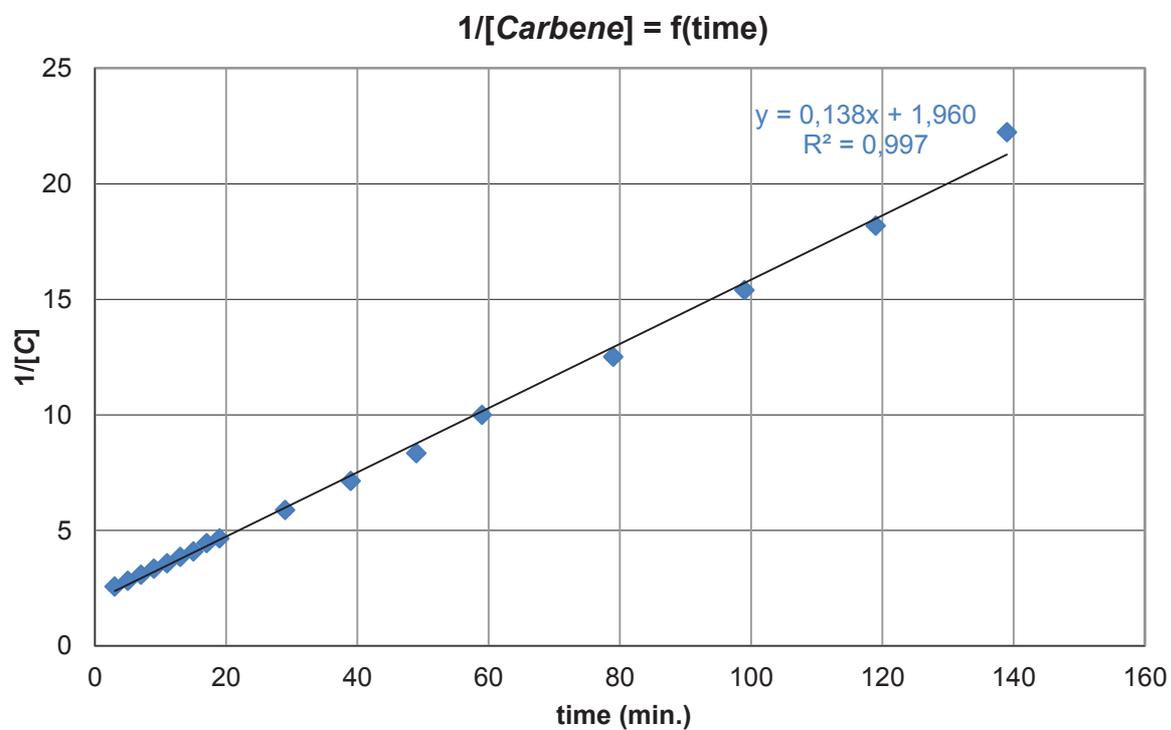
Condition : 5 equiv. of THF, $[3a]_0 = 1M$, CD_2Cl_2 , rt.

Figure 5 : Formation of complex **4a** in a second-order reaction.



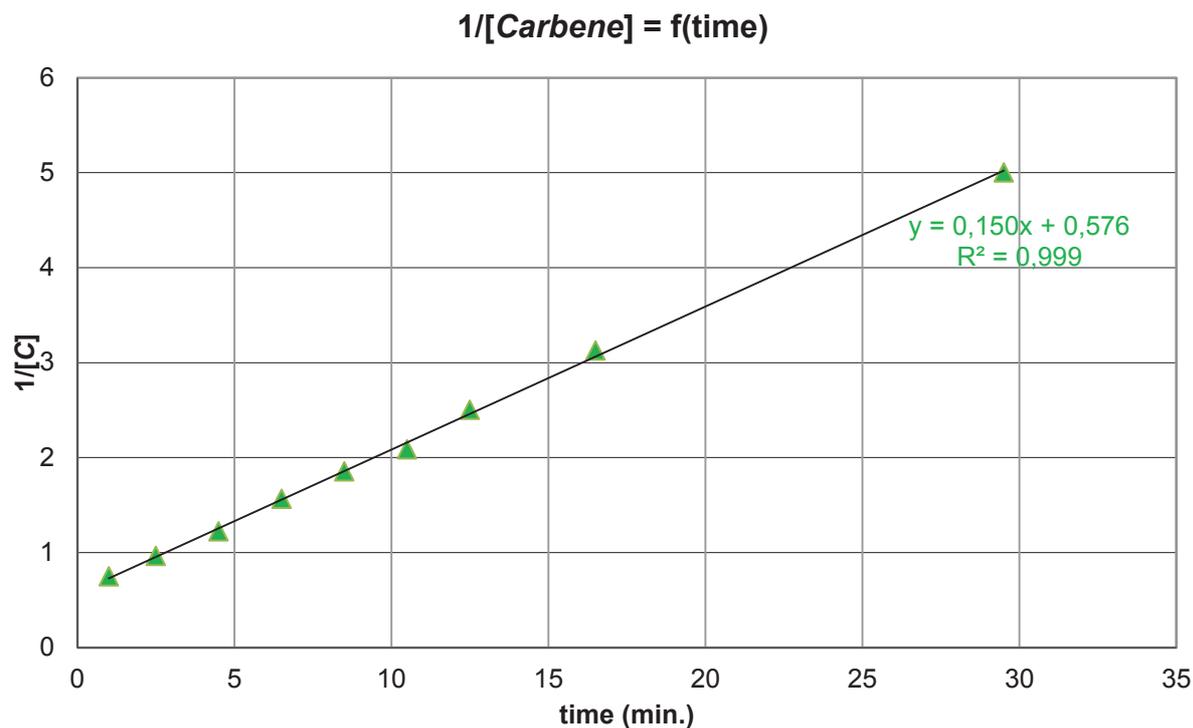
Condition : 2 or 5 equiv. of THF, $[3a]_0 = 1M$, CD_2Cl_2 , rt.

Figure 6 : No influence of THF in the second step.



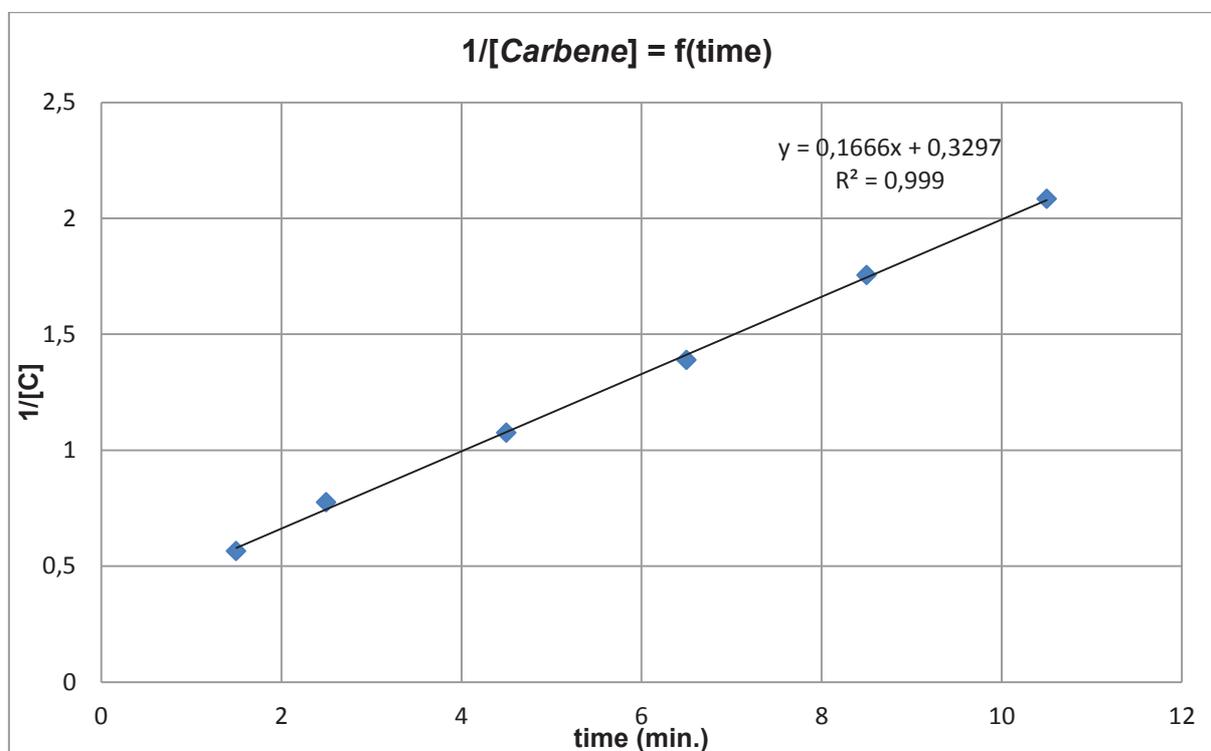
Condition : 2 equiv. of THF, $[3a]_0 = 0.5M$, CD_2Cl_2 , rt.

Figure 7 : Formation of complex **4a** in a second-order reaction.



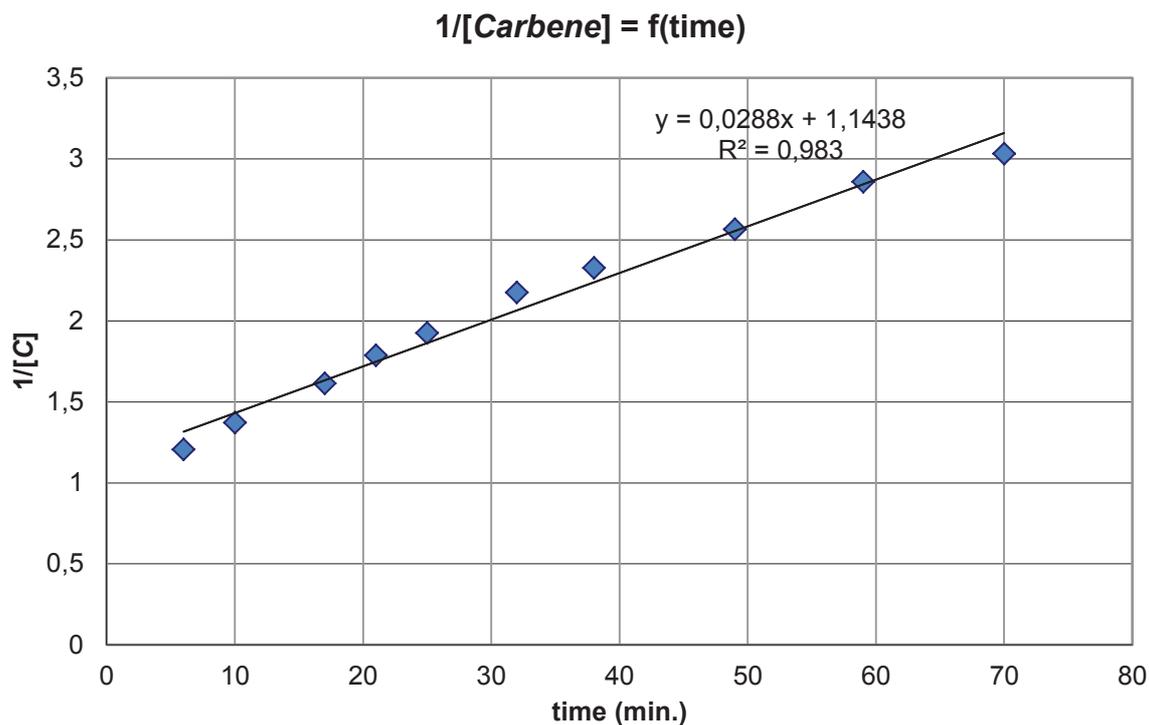
Condition : 2 equiv. of THF, [3a]₀ = 2M, CD₂Cl₂, rt.

Figure 8 : Formation of complex **4a** in a second-order reaction.



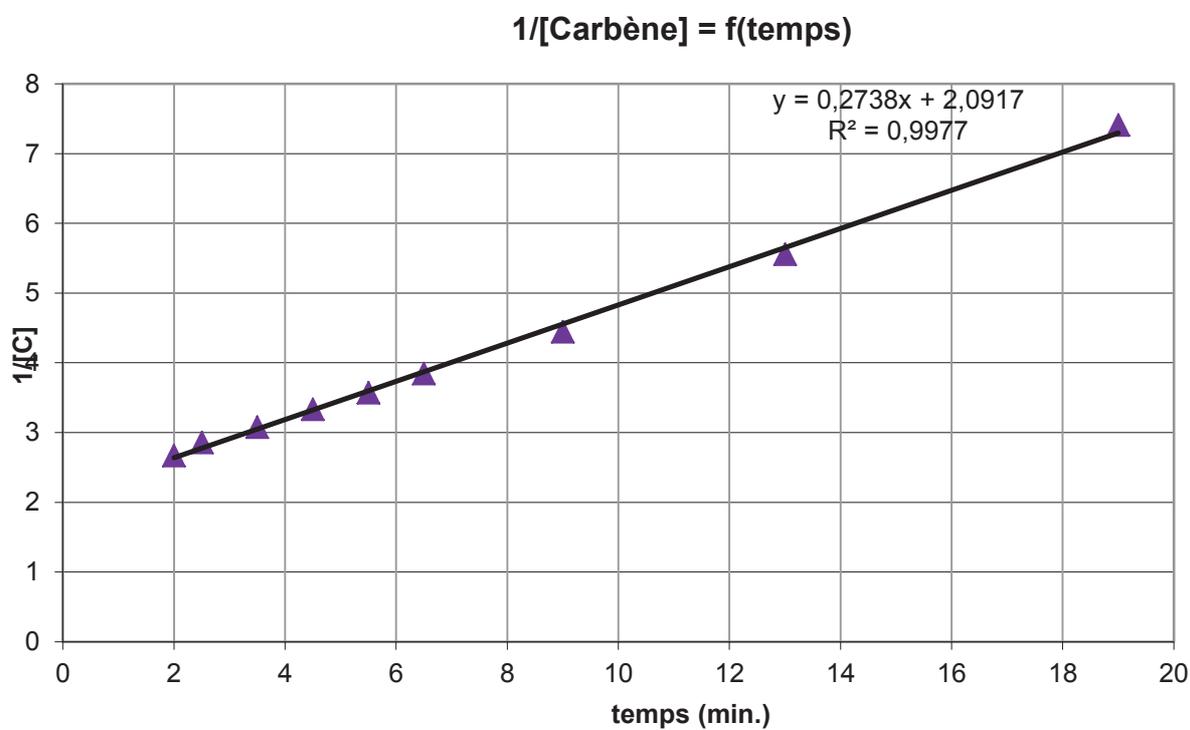
Condition : 2 equiv. of THF, [3a]₀ = 3M, CD₂Cl₂, rt.

Figure 9 : Formation of complex **4a** in a second-order reaction.



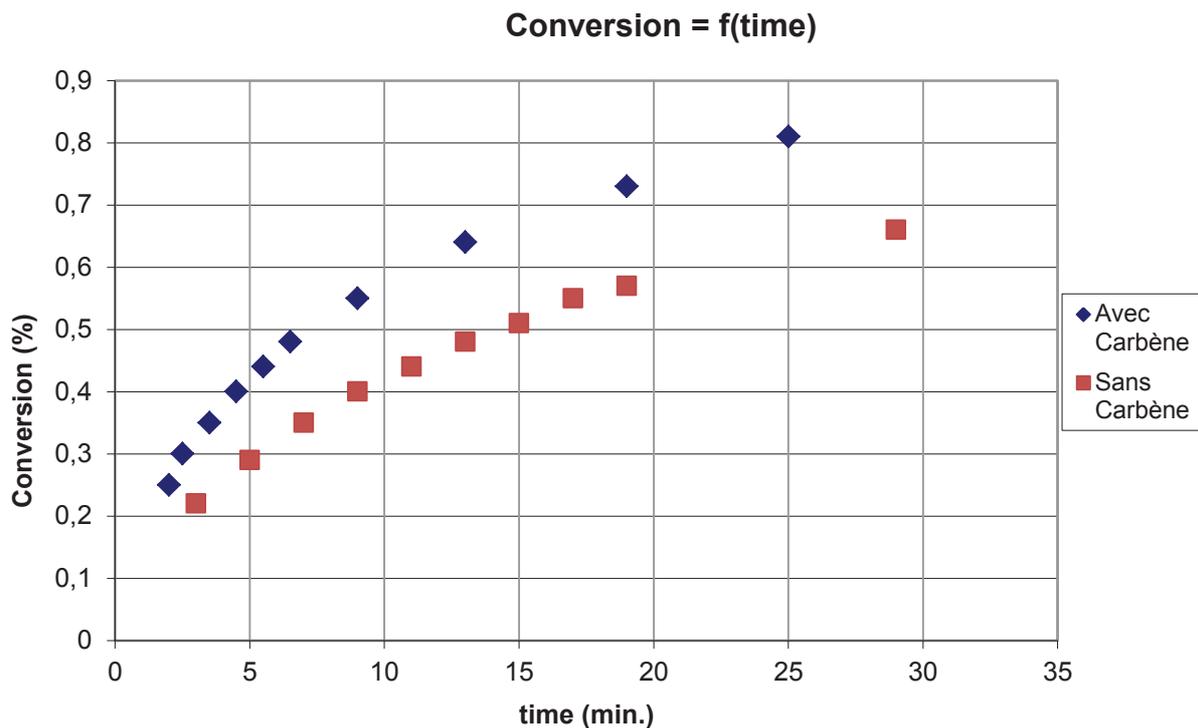
Condition : 2 equiv. of Pyridine, [3a]₀ = 1M, CD₂Cl₂, rt.

Figure 10: : Formation of complex 4a in a second-order reaction.



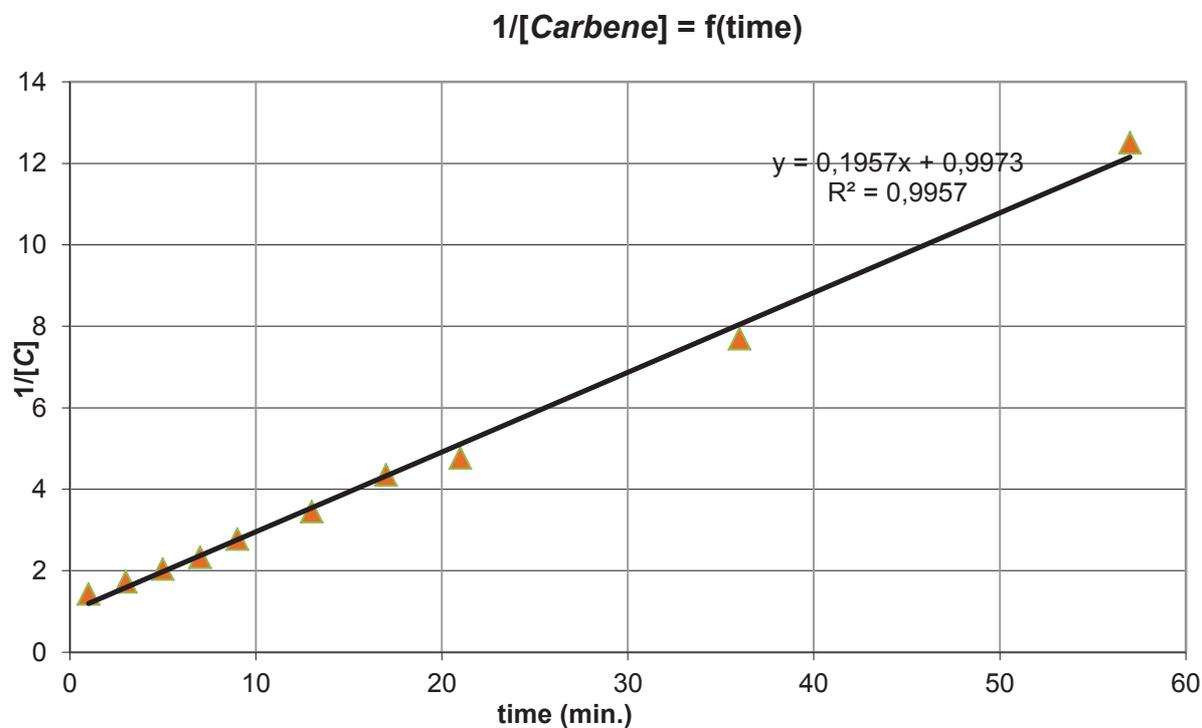
Condition : 2 equiv. of THF, 1 équiv. Carbene, [3a]₀ = 1M, CD₂Cl₂, rt.

Figure 11: : No influence of THF in the second step.



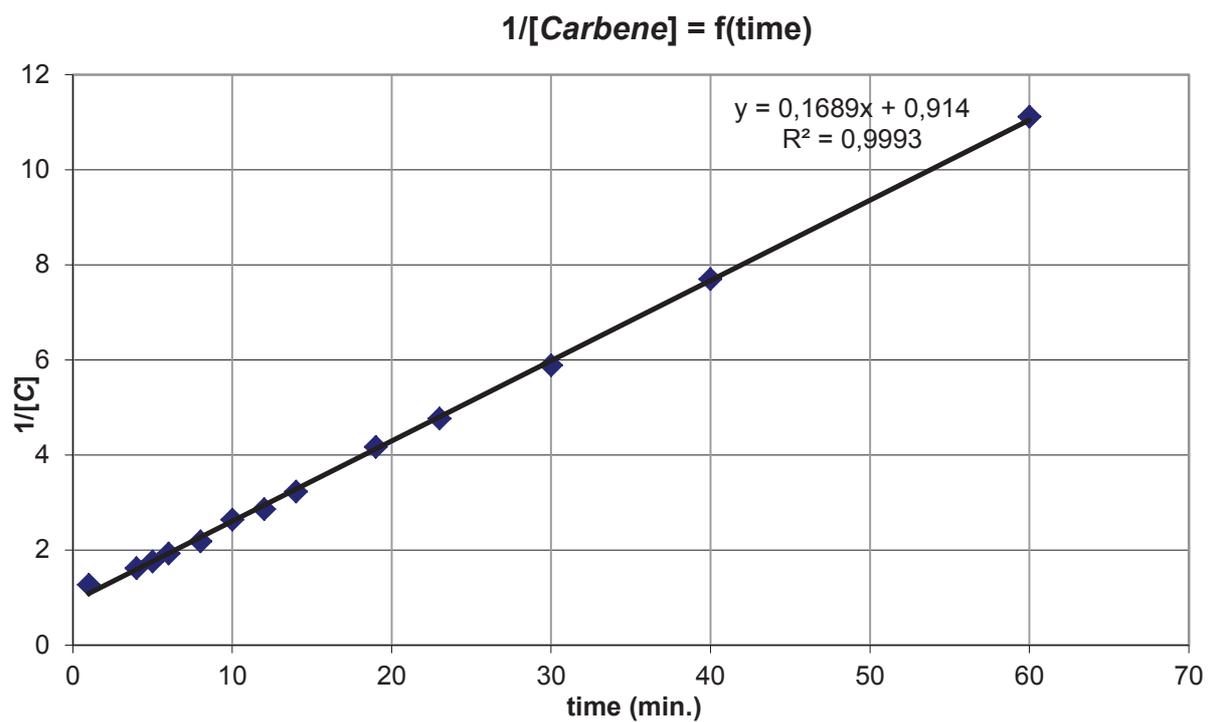
Condition : 2 equiv. of THF, 1 équiv. Carbène, $[3a]_0 = 1M$, CD_2Cl_2 , rt.

Figure 12: : Influence of *C* in the second step.



Condition : 2 equiv. of THF (HPLC), $[3a]_0 = 1M$, CD_2Cl_2 , rt.

Figure 13: : Formation of complex **4a** in a second-order reaction.



Condition : 2 equiv. of THF, $[3a']_0 = 1M$, CD_2Cl_2 , rt.

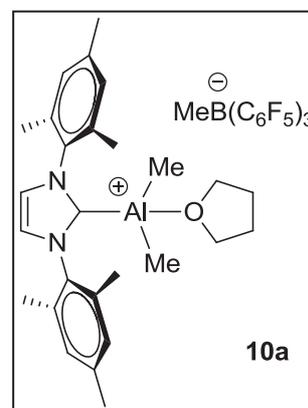
Figure 14: : Formation of complex $4a'$ in a second-order reaction.

Chapitre 2

Cationic complexes synthesis

Synthesis of the cationic (1,3-dimesitylimidazol-2-ylidene)AlMe₂ complex (8a).

In a glovebox, a precooled (-35 °C) DCM solution (5 mL) of complex **1a** (56.0 mg, 0.15 mmol) with 1.5 equiv. of THF (18 μL, 0.22 mmol) was added dropwise via a pipette to a precooled DCM solution (-35 °C, 5 mL) of tris-(pentafluorophenyl)borane (76.0 mg, 0.15 mmol) under stirring. The solution was stirred at room temperature overnight and then evaporated to dryness to give a white solid. This solid was washed twice with pentane (5 mL) to yield the pure complex **10a** (144.0 mg, 99% yield).

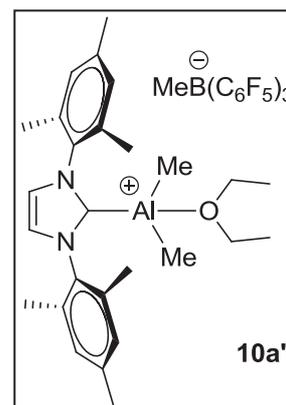


¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = -1.08 (s, 6H, AlMe₂), 0.52 (s broad, 3H, CH₃B(C₆F₅)₃), 1.90 (m, 4H, CH₂ THF), 2.12 (s, 12H, *o*-CH₃), 2.42 (s, 6H, *p*-CH₃), 3.70 (m, 4H, CH₂ THF), 7.15 (s, 4H, *m*-CH), 7.35 (s, 2H, NCHCHN).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ = -10.9 (AlMe₂), 9.9 (CH₃B(C₆F₅)₃), 17.1 (*o*-CH₃), 20.4 (*p*-CH₃), 25.2 (CH₂ THF), 72.5 (CH₂ THF), 125.2 (NCHCHN), 129.7 (CH-Ar), 133.2 (C-Ar), 134.9 (C-Ar), 136.3 (¹J_{CF} = 249.1Hz, CH₃B(C₆F₅)₃), 137.4 (¹J_{CF} = 244.5Hz, CH₃B(C₆F₅)₃), 141.4 (C_{ipso}), 148.2 (¹J_{CF} = 235.3Hz, CH₃B(C₆F₅)₃), 164.9 (C_{carbene}).

Synthesis of the cationic (1,3-dimesitylimidazol-2-ylidene)AlMe₂ complex with Et₂O (8a').

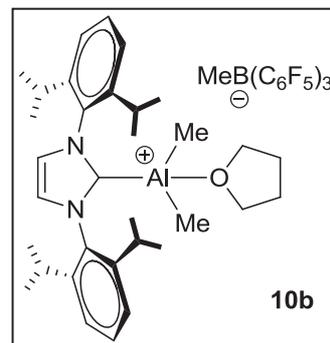
In a glovebox, a precooled (-35 °C) ether solution (5 mL) of complex **1a** (100.0 mg, 0.27 mmol) was added dropwise via a pipette to a precooled ether solution (-35 °C, 5 mL) of tris-(pentafluorophenyl)borane (136.4 mg, 0.27 mmol) under stirring. The solution was stirred at room temperature overnight. A massive precipitation of a colorless solid appeared by adding pentane. The resulted suspension was filtered through a glass frit and wash two times with pentane (5ml) to yield the pure complex **10a'** (162.4 mg, 71% yield). X-ray quality crystals were grown from a 1/5 CH₂Cl₂/pentane solution cooled -35 °C.



¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = -1.13 (s, 6H, AlMe₂), 0.46 (s broad, 3H, CH₃B(C₆F₅)₃), 1.14 (t, 6H, CH₂ Et₂O), 2.07 (s, 12H, *o*-CH₃), 2.38 (s, 6H, *p*-CH₃), 3.75 (q, 4H, CH₂ Et₂O), 7.11 (s, 4H, *m*-CH), 7.31 (s, 2H, NCHCHN).

Synthesis of the cationic (1,3-di-diisopropylphenylimidazol-2-ylidene)AlMe₂ complex (8b).

In a glovebox, a precooled (-35 °C) DCM solution (5 mL) of complex **2a** (80.0 mg, 0.17 mmol) with 1.5 equiv. of THF (21 μL, 0.26 mmol) was added dropwise via a pipette to a precooled DCM solution (-35 °C, 5 mL) of tris-(pentafluorophenyl)borane (88.0 mg, 0.17 mmol) under stirring. The solution was stirred at room temperature overnight and then evaporated to dryness to give a white solid. This solid was washed twice with pentane (5 mL) to yield the pure complex **10b** (175.0 mg, 99% yield).



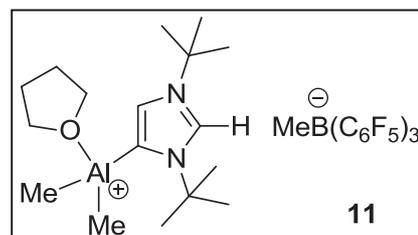
¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = -1.11 (s, 6H, AlMe₂), 0.52 (s broad, 3H, CH₃B(C₆F₅)₃), 1.30 (dd, 24H, ³J_{HH} = 6.7Hz, CH₃-ⁱPr), 1.88 (m, 4H, CH₂ THF), 2.55 (m, 4H, ³J_{HH} = 6.7Hz, CH-ⁱPr), 3.75 (m, 4H, CH₂ THF), 7.45 (s, 2H, NCHCHN), 7.47 (d, 4H, ³J_{HH} = 7.8Hz, CH-Ar), 7.65 (t, 2H, ³J_{HH} = 7.8Hz, CH-Ar).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ = -10.1 (AlMe₂), 10.0 (CH₃B(C₆F₅)₃), 22.1 (CH₃-ⁱPr), 25.1 (CH₂ THF), 25.7 (CH₃-ⁱPr), 29.0 (CH-ⁱPr), 68.6 (CH₂ THF), 124.8 (NCHCHN), 126.6 (CH-Ar), 131.9 (CH-Ar), 133.1 (C_{ipso}), 137.5 (¹J_{CF} = 245.3Hz, CH₃B(C₆F₅)₃), 138.4 (¹J_{CF} = 242.8Hz, CH₃B(C₆F₅)₃), 145.0 (C-Ar), 148.3 (¹J_{CF} = 235.2Hz, CH₃B(C₆F₅)₃), 167.0 (C_{carbene}).

¹⁹F NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ = -168.4 (m, C-F Ar), -165.8 (t, C-F Ar), -133.7 (dd, C-F Ar).

Synthesis of the abnormal cationic (1,3-di-*tert*-butylimidazol-2-ylidene)AlMe₂ complex (9).

In a glovebox, a precooled (-35 °C) DCM solution (5 mL) of complex **4a** (150.0 mg, 0.60 mmol) with 3 equiv. of THF (142 μL, 1.80 mmol) was added dropwise via a pipette to a precooled DCM solution (-35 °C, 5 mL) of tris-(pentafluorophenyl)borane (304.3 mg, 0.60 mmol) under stirring. The solution was stirred at room temperature overnight and then evaporated to dryness to give a white solid. This solid was washed twice with pentane (5ml) to yield the pure complex **11** (496.0 mg, 99% yield).



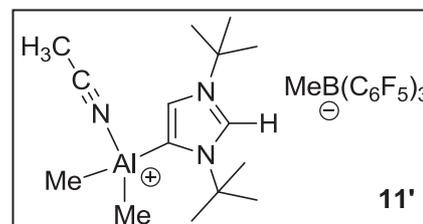
¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = -0.55 (s, 6H, AlMe₂), 0.43 (s broad, 3H, CH₃B(C₆F₅)₃), 1.61 (s, 9H, CH₃-^tBu), 1.63 (s, 9H, CH₃-^tBu), 2.02 (m, 4H, CH₂ THF), 3.97 (m, 4H, CH₂ THF), 7.18 (d, ⁴J_{HH} = 2 Hz, 1H, NCHCN), 8.15 (d, ⁴J_{HH} = 2 Hz, 1H, NCHN).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ -8.9 (AlMe₂), 10.5 (CH₃B(C₆F₅)₃), 25.8 (CH₂ THF), 30.1 (CH₃-^tBu), 30.6 (CH₃-^tBu), 59.3 (C(CH₃)₃), 60.4 (C(CH₃)₃), 71.9 (CH₂ THF), 129.6 (NCHCN), 131.6 (NCHN), 136.7 (¹J_{CF} = 245.6Hz, CH₃B(C₆F₅)₃), 137.9 (¹J_{CF} = 243.3Hz, CH₃B(C₆F₅)₃), 144.5 (C_{carbene}), 148.7 (¹J_{CF} = 238.7Hz, CH₃B(C₆F₅)₃).

^{19}F NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -167.9$ (m, C-F Ar), -165.3 (t, C-F Ar), -133.2 (dd, C-F Ar).

Synthesis of the abnormal cationic (1,3-di-*tert*-butylimidazol-2-ylidene)AlMe₂ complex (9') with acetonitrile.

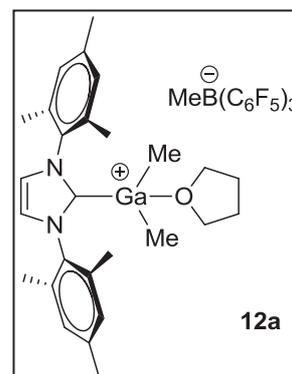
In a glovebox, the complex **11** (20 mg, 0.024 mmol) was dissolved in acetonitrile. The resulting solution was stirred at room temperature overnight and then evaporated to dryness to give a white oil **11'** (19.0 mg, 99% yield).



^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -0.56$ (s, 6H, AlMe₂), 0.46 (s broad, 3H, CH₃B(C₆F₅)₃), 1.60 (s, 9H, CH₃-*t*Bu), 1.63 (s, 9H, CH₃-*t*Bu), 2.35 (s, 3H, CH₃ acetonitrile), 7.19 (d, $^4J_{\text{HH}} = 2$ Hz, 1H, NCHCN), 8.14 (d, $^4J_{\text{HH}} = 2$ Hz, 1H, NCHN).

Synthesis of the cationic (1,3-dimesitylimidazol-2-ylidene)GaMe₂ complex (10a).

In a glovebox, a precooled (-35 °C) DCM solution (1 mL) of complex **8a** (14.3 mg, 34 μmol) with 3 equiv. of THF (8.3 μL , 0.1 mmol) was added dropwise via a pipette to a precooled DCM solution (-35 °C, 1 mL) of tris-(pentafluorophényl)borane (17.5 mg, 34 μmol) under stirring. The solution was stirred at room temperature during 2 hours and then evaporated to dryness to give the pure white complex **12a** (34.0 mg, 99% yield).



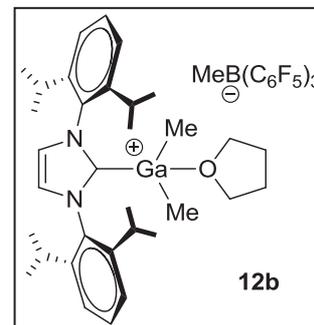
^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -0.68$ (s, 6H, GaMe₂), 0.46 (s broad, 3H, CH₃B(C₆F₅)₃), 1.80 (m, 4H, CH₂ THF), 2.06 (s, 12H, *o*-CH₃), 2.38 (s, 6H, *p*-CH₃), 3.60 (m, 4H, CH₂ THF), 7.10 (s, 4H, *m*-CH), 7.34 (s, 2H, NCHCHN).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -6.8$ (GaMe₂), 10.2 (CH₃B(C₆F₅)₃), 17.5 (*o*-CH₃), 21.2 (*p*-CH₃), 25.8 (CH₂ THF), 69.3 (CH₂ THF), 125.7 (NCHCHN), 130.1 (CH-Ar), 133.4 (C-Ar), 135.2 (C-Ar), 136.8 ($^1J_{\text{CF}} = 239.9\text{Hz}$, CH₃B(C₆F₅)₃), 137.9 ($^1J_{\text{CF}} = 239.8\text{Hz}$, CH₃B(C₆F₅)₃), 141.9 (*C*_{ipso}), 148.6 ($^1J_{\text{CF}} = 227.9\text{Hz}$, CH₃B(C₆F₅)₃), 166.9 (*C*_{carbene}).

^{19}F NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -168.0$ (m, C-F Ar), -165.4 (t, C-F Ar), -133.2 (dd, C-F Ar).

Synthesis of the cationic (1,3-di-diisopropylphenylimidazol-2-ylidene)GaMe₂ complex (10b).

In a glovebox, a precooled (-35 °C) DCM solution (1 mL) of complex **8b** (19.3 mg, 38 μmol) with 3 equiv. of THF (9.3 μL, 0.1 mmol) was added dropwise via a pipette to a precooled DCM solution (-35 °C, 1 mL) of tris-(pentafluorophenyl)borane (19.6 mg, 38 μmol) under stirring. The solution was stirred at room temperature during 2 hours and then evaporated to dryness to give the pure white complex **12b** (34.0 mg, 99% yield).



¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = -0.73 (s, 6H, GaMe₂), 0.46 (s broad, 3H, CH₃B(C₆F₅)₃), 1.18 (dd, 24H, ³J_{HH} = 6.7Hz, CH₃-ⁱPr), 1.32 (dd, 24H, ³J_{HH} = 6.7Hz, CH₃-ⁱPr), 1.82 (m, 4H, CH₂ THF), 2.47 (m, 4H, ³J_{HH} = 6.7Hz, CH-ⁱPr), 3.62 (m, 4H, CH₂ THF), 7.40 (s, 2H, NCHCHN), 7.43 (d, 4H, ³J_{HH} = 7.8Hz, CH-Ar), 7.62 (t, 2H, ³J_{HH} = 7.8Hz, CH-Ar).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ = -6.1 (GaMe₂), 10.3 (CH₃B(C₆F₅)₃), 22.6 (CH₃-ⁱPr), 25.8 (CH₂ THF), 26.1 (CH₃-ⁱPr), 29.4 (CH-ⁱPr), 69.1 (CH₂ THF), 125.1 (NCHCHN), 126.3 (CH-Ar), 132.4 (CH-Ar), 133.3 (C_{ipso}), 136.8 (¹J_{CF} = 244.4Hz, CH₃B(C₆F₅)₃), 137.9 (¹J_{CF} = 242.5Hz, CH₃B(C₆F₅)₃), 145.9 (C-Ar), 148.7 (¹J_{CF} = 235.5Hz, CH₃B(C₆F₅)₃), 168.7 (C_{carbene}).

¹⁹F NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ = -167.9 (m, C-F Ar), -165.3 (t, C-F Ar), -133.2 (dd, C-F Ar).

Typical procedure for ROP of rac-LA initiated by complexes

1a to 2c

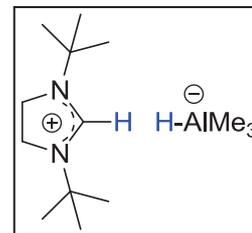
In a glovebox, the desired initiator was charged in a vial equipped with a Teflon®-tight screw-cap and a monomere solution ([M]₀ = 1M, CH₂Cl₂) was added via a syringe all at once. The solution was vigorously stirred according to the considered time and at the chosen temperature condition. When the appropriate time was reached, aliquots were taken and analyzed by ¹H NMR spectroscopy to estimate the conversion. The reaction mixture was quenched with cold MeOH provoking the precipitation of the polymer, which was then washed several times with MeOH, dried *in vacuo* and subsequently analyzed by SEC. In some cases, a MALDI-TOF-MS analysis was performed.

Reactivity toward small molecules

Synthesis of the complex 13.

In a glovebox, the complex **5a** was dissolved in a toluene solution with an excess of AlMe_3 . The resulting solution was purged with H_2 for 45 min., resulting in the formation of a dry white complex (**15**, 70%).

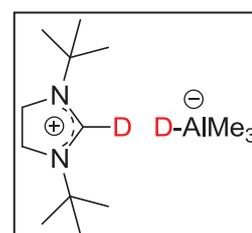
^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -1.2\sim-0.7$ (br, 30H, AlMe_3), 1.45 (s, 18H, CH_3 - ^tBu), 4.01 (s, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 7.54 (s, 1H, NCHN).



Synthesis of the complex 13'.

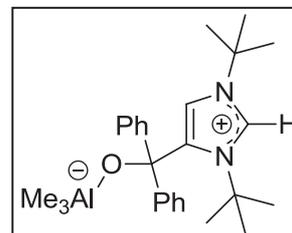
Complex **15'** was prepared according to the procedure described for **15**.

^2D NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 6.97$ (s, 1H, NCDN).



Synthesis of the complex 14.

In a glovebox, benzophenone (41.8 mg, 0.23 mmol) was added to a dichloromethane solution (2 mL) of complex **3a** (57.9 mg, 0.23 mmol). The resulting red solution was allowed to stir for 10 min. provoking the massive precipitation of a colorless solid, after which it was filtered through a glass frit. The collected colorless crystals were dried *in vacuo* to afford compound **14** as an analytically pure solid (39 mg, 39% yield).



Anal. Calcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{39}\text{AlN}_2\text{O}$ (434.59): C 74.62; H 9.05; N 6.45; found: C, 74.75; H 9.12.

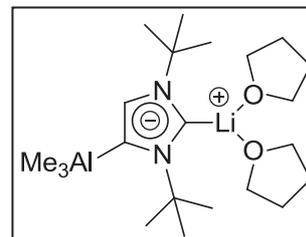
^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -1.28$ (s, 9H, AlMe_3), 1.53 (s, 9H, CH_3 - ^tBu), 1.72 (s, 9H, CH_3 - ^tBu), 6.27 (d, $^4J_{\text{HH}} = 2.2$ Hz, 1H, NCHCN), 7.24 (m, 10H, CH-Ar), 8.03 (d, $^4J_{\text{HH}} = 2.2$ Hz, 1H, NCHN).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -5.6$ (AlMe_3), 29.4 (CH_3 - ^tBu), 30.8 (CH_3 - ^tBu), 59.3 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 65.6 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 120.8 (NCHCN), 126.7 (CH-Ar), 127.2 (CH-Ar), 128.5 (CH-Ar), 129.9 (CH-Ar), 148.3 (C_4), 149.7 (NCHN), 173.1 (CPh_2O).

NHDCs complexes synthesis

Synthesis of the anionic dicarbene adduct with Li and AlMe₃ (17).

In a glovebox, the “abnormal” complex **4a** (210 mg, 0.83 mmol) was dissolved in 15mL of THF. 525 μ L (0.84 mmol) of ⁿBuli (1.6M in hexane) was added dropwise at room temperature. The colour of the latter solution becomes slightly yellow. The solution was stirred at room temperature overnight and then evaporated to dryness to give the pure complex **17** (329mg, 98%). X-ray quality crystals were grown from a 1/5 CH₂Cl₂/pentane solution cooled -35 °C.



Anal. Calcd for C₂₂H₄₅AlLiN₂O₂ (403.35): C 65.48; H 11.24; N 6.94; found: C, 65.67; H 11.31.

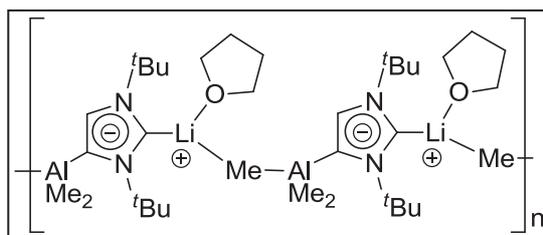
¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = -0.96 (s, 9H, AlMe₃), 1.59 (s, 9H, CH₃-^tBu), 1.65 (s, 9H, CH₃-^tBu), 1.83 (m, 8H, CH₂ THF), 3.68 (m, 8H, CH₂ THF), 7.09 (s, 1H, NCHCN).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ -5.9 (AlMe₃), 25.6(CH₂ THF), 29.9 (CH₃-^tBu), 30.4 (CH₃-^tBu), 57.3 (C(CH₃)₃), 59.2 (C(CH₃)₃) 67.8 (CH₂ THF), 126.9 (NCHCN), 151.3 (C₄-carbene), 186.7 (C₂-carbene).

⁷Li NMR (155 MHz, CD₂Cl₂): -0.09.

²⁷Al NMR (156 MHz, CD₂Cl₂): δ = 153.4

Synthesis of the anionic dicarbene adduct with Li and AlMe₃ (17'). (the polymeric specie)

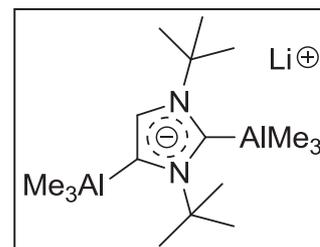


In a glovebox, the “abnormal” complex **4a** (20mg, 0.08 mmol) was dissolved in 15mL of THF. 50 μ L (0.08 mmol) of ⁿBuli (1.6M in hexane) was added dropwise at room temperature. The colour of the latter solution becomes slightly yellow. The solution was stirred at room temperature overnight and then evaporated to dryness to give the pure complex **17'**. X-ray quality crystals were grown from a THF solution cooled -35 °C.

¹H NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = -0.25 (s, 3H, AlMe), 0.00 (s, 6H, AlMe₂), 1.31 (s, 9H, CH₃-^tBu), 1.34 (m, 4H, CH₂ THF), 1.79 (s, 9H, CH₃-^tBu), 3.40 (m, 4H, CH₂ THF), 7.40 (s, 1H, NCHCN).

Synthesis of the anionic dicarbene adduct with AlMe₃ (18).

In a glovebox, compound **17** (175 mg, 0.46 mmol) was dissolved in a solution of pure AlMe₃ solution (5 mL, excess). After a short time, the massive precipitation of a colorless solid appeared. The resulted suspension was stirred overnight after which it was filtered through a glass frit and wash two times with pentane (10 mL). The collected colorless solid was dried *in vacuo* to afford compound **18** as an analytically pure solid (117 mg, 83% yield).



Anal. Calcd for C₁₇H₃₈Al₂LiN₂ (330.39): C 61.80; H 11.29; N 8.48; found: C, 66.27; H 11.71.

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = -0.87 (s, 9H, AlMe₃), -0.18 (s, 9H, AlMe₃), 1.72 (s, 9H, CH₃-^tBu), 1.83 (s, 9H, CH₃-^tBu), 7.15 (s, 1H, NCHCN).

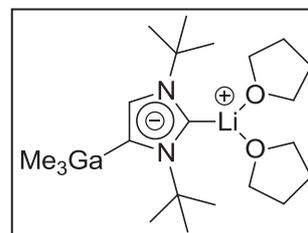
¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ -6.8 (AlMe₃), -6.1 (AlMe₃), 30.9 (CH₃-^tBu), 31.3 (CH₃-^tBu), 56.4 (C(CH₃)₃), 58.5 (C(CH₃)₃), 129.1 (NCHCN), 152.9 (C₄-carbene), 157.2 (C₁-carbene).

⁷Li NMR (155 MHz, CD₂Cl₂): 0.83.

²⁷Al NMR (156 MHz, CD₂Cl₂): δ = 149.2, 153.8.

Synthesis of the anionic dicarbene adduct with Li and GaMe₃ (19).

In a glovebox, the “abnormal” complex **4e** (50 mg, 0.17 mmol) was dissolved in 10 mL of THF. 110 μL (0.17 mmol) of ⁿBuLi (1.6M in hexane) was added dropwise at room temperature. The colour of the latter solution becomes slightly yellow. The solution was stirred at room temperature overnight and then evaporated to dryness to give the pure complex **19** (75 mg, 99%).



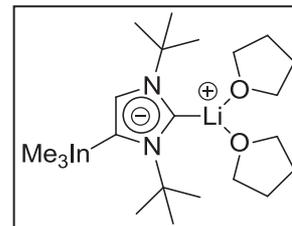
Anal. Calcd for C₂₂H₄₅InLiN₂O₂ (443.24): C 59.61; H 9.55; N 6.32; found: C, 59.27; H 9.51.

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = -0.71 (s, 9H, GaMe₃), 1.59 (s, 9H, CH₃ ^tBu), 1.63 (s, 9H, CH₃ ^tBu), 1.83 (m, 8H, CH₂ THF), 3.69 (m, 8H, CH₂ THF), 6.96 (s, 1H, NCHCN).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ -9.7 (GaMe₃), 26.0 (CH₂ THF), 30.3 (CH₃ ^tBu), 30.6 (CH₃ ^tBu), 57.5 (C(CH₃)₃), 59.4 (C(CH₃)₃), 68.2 (CH₂ THF), 129.1 (NCHCN), 157.7 (C₄-carbene).

Synthesis of the anionic dicarbene adduct with Li and InMe₃ (20).

In a glovebox, the “abnormal” complex **4f** (65 mg, 0.19 mmol) was dissolved in 10 mL of THF. 130 μ L (0.21 mmol) of ⁿBuli (1.6M in hexane) was added dropwise at room temperature. The colour of the latter solution becomes slightly yellow. The solution was stirred at room temperature overnight and then evaporated to dryness to give the pure complex **20** (93 mg, 99%).



Anal. Calcd for C₂₂H₄₅InLiN₂O₂ (490.36): C 53.89; H 9.04; N 5.71; found: C, 53.97; H 9.11.

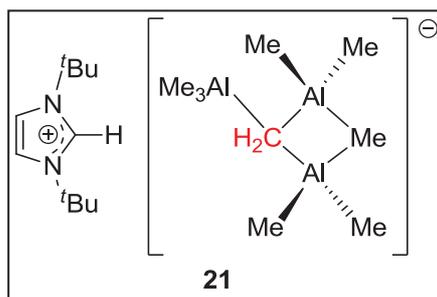
¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = -0.65 (s, 9H, InMe₃), 1.59 (s, 9H, CH₃ ^tBu), 1.63 (s, 9H, CH₃ ^tBu), 1.82 (m, 8H, CH₂ THF), 3.69 (m, 8H, CH₂ THF), 6.96 (s, 1H, NCHCN).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ -9.6 (InMe₃), 25.9 (CH₂ THF), 30.3 (CH₃ ^tBu), 30.6 (CH₃ ^tBu), 57.5 (C(CH₃)₃), 59.4 (C(CH₃)₃), 68.2 (CH₂ THF), 126.0 (NCHCN), 157.8 (C₄-carbene).

Chapter 3

Polynuclear aluminium salts synthesis

Synthesis of the liquid ionic species [1,3-di-*tert*-butylimidazolium][Me₃Al(μ³-CH₂)(AlMe₂)₂(μ²-CH₃)] (**21**).



In a glove box, a dichloromethane solution (1 mL) of AlMe₃ (5 equiv., 2.00 mmol, 158.0 mg) was added at room temperature via a pipette to a stirring dichloromethane solution of the “normal” Al-NHC adduct complex **3a** (100 mg, 0.40 mmol). The resulting colorless solution was stirred for 20h at room temperature and the volatiles were removed *in vacuo* to afford a colorless liquid, which was identified as salt species **21** on the basis of ¹H and ¹³C NMR data, X-ray crystallographic and elemental analysis. While compound **21** is liquid at room temperature, X-ray quality crystals of the salt species **21** could however be grown at -35 °C from a concentrated 10/1 pentane/CH₂Cl₂. Due to the dynamic behaviour of the aluminate anion Me₃Al(μ³-CH₂)(AlMe₂)₂(μ²-CH₃)⁻ in solution at room temperature, ¹³C{¹H} and DEPT NMR were recorded both at room temperature and at -30 °C; these data are consistent with the aluminate anion in complex **21** essentially retaining its solid-state structure in solution.

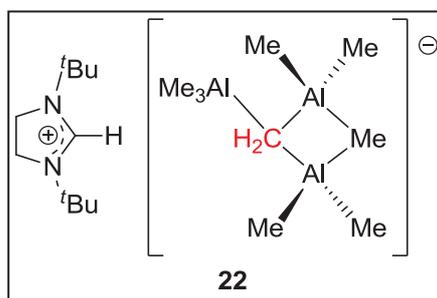
Anal. Calcd for C₂₀H₄₇Al₃N₂ (396.56): C 60.57; H 11.95; N 7.06; found: C 60.82; H 11.63.

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ -0.83 (br, 26H, AlMe and AlCH₂), 1.71 (s, 18H, CH₃-^tBu), 7.49 (s, 2H, NCHCHN), 8.19 (s, 1H, NCHN).

¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 243 K): δ -1.04 (br. s, 2H, AlCH₂), -0.88 (br. s, 24H, AlMe), 1.74 (s, 18H, CH₃ ^tBu), 7.42 (s, 2H, NCHCHN), 8.15 (s, 1H, NCHN).

¹³C{¹H} NMR (100 MHz, CD₂Cl₂, 243 K): δ -6.4 (AlCH₂), -5.3 (AlMe), -4.5 (AlMe), 30.2 (CH₃-^tBu), 61.4 (C(CH₃)₃), 121.2 (NCHCHN), 129.4 (NCHN).

Synthesis of the liquid ionic species [1,3-di-*tert*-butylimidazolium][Me₃Al(μ^3 -CH₂)(AlMe₂)₂(μ^2 -CH₃)] (**22**).



In a glove box, a solution of AlMe₃ (exces, 2 mL) was added at room temperature via a pipette to the free carbene 1,3-di-*tert*-butylimidazol-2-ylidene (367 mg, 2.01 mmol). After a few time, a massive precipitation of a colorless solid appeared. The resulted suspension was stirred overnight after which it was filtered through a glass frit and wash two times with pentane (10ml). The collected colorless solid was dried *in vacuo* to afford compound **22** as an analytically pure solid (606 mg, 79% yield).

Anal. Calcd for C₂₀H₄₇Al₃N₂ (398.56): C 60.27; H 12.39; N 7.03; found: C 60.01; H 12.23, 6.89.

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ -0.82 (s br, 24H, AlMe₃), -0.72 (s, 2H, AlCH₂), 1.45 (s, 18H, CH₃-*t*Bu), 4.02 (s, 4H, NCH₂CH₂N), 7.53 (s, 1H, NCHN).

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, 243K): δ -1.22 (br, 2H, AlMe₃), -1.12 (br, 2H, AlMe₃), -0.89 (br, 18H, AlMe₃), -0.85 (br, 2H, AlMe₃), -0.72 (s, 2H, AlCH₂), 1.45 (s, 18H, CH₃-*t*Bu), 4.02 (s, 4H, NCH₂CH₂N), 7.53 (s, 1H, NCHN).

¹³C{¹H} NMR (100 MHz, CD₂Cl₂): δ -5.7 (AlCH₂), -4.6 (AlMe₃), 27.3 (CH₃-*t*Bu), 45.7 (NCH₂CH₂N), 57.9 (C(CH₃)₃), 151.0 (NCHN).

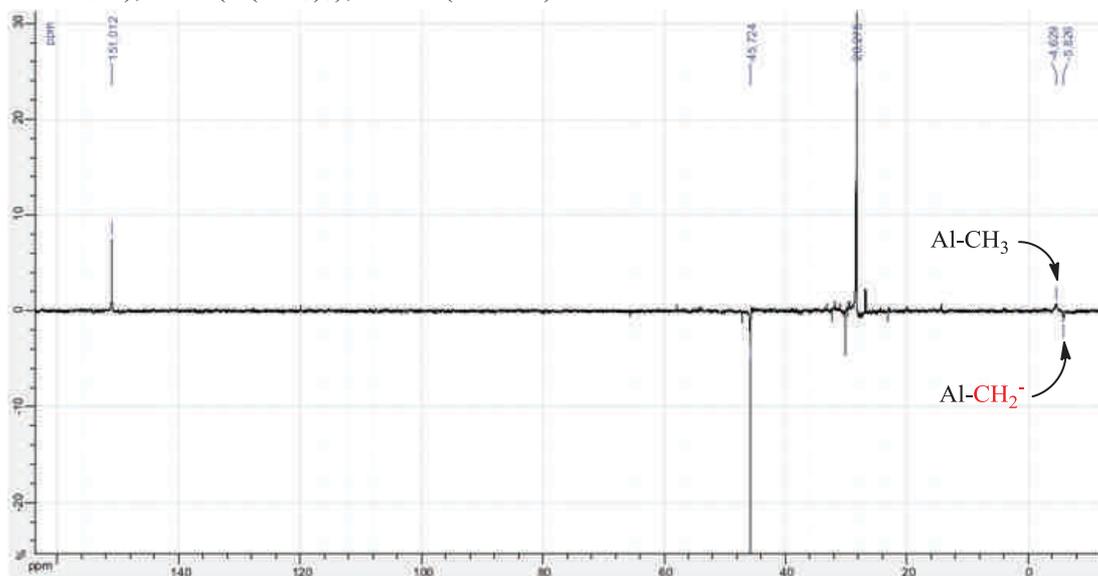
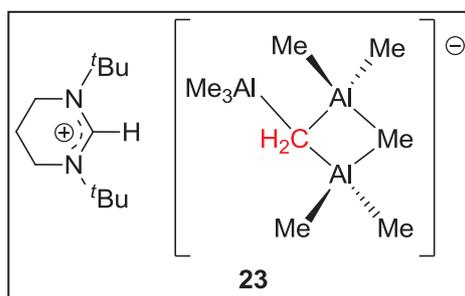


Figure 17: ¹³C DEPT NMR of complex **22**.

Synthesis of the liquid ionic species [1,3-di-*tert*-butyltetrahydropyrimidinium][Me₃Al(μ^3 -CH₂)(AlMe₂)₂(μ^2 -CH₃)] (23).



In a glove box, a solution of AlMe₃ (exces, 2 mL) was added at room temperature via a pipette to the free carbene 1,3-di-*tert*-butyltetrahydropyrimidin-2-ylidene (72.7 mg, 0.37 mmol). The resulted solution was stirred overnight and the volatiles were removed *in vacuo* to afford a colorless liquid which was washed two times with pentane (2 x 10 mL) to afford the salt species **23**, as yellow oil (152 mg, 99% yield).

Anal. Calcd for C₂₁H₅₁Al₃N₂ (412.59): C 61.13; H 12.46; N 6.79; found: C 61.31; H 12.54.

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ -0.88 (s, 3H, AlMe₃), -0.83 (s br, 17H, AlMe₃), -0.72 (s, 2H, AlCH₂), 1.46 (s, 18H, CH₃-^{*t*}Bu), 2.10 (q, ³J_{HH} = 5.7Hz, 2H, NCH₂CH₂CH₂N), 3.44 (t, ³J_{HH} = 5.7Hz, 4H, NCH₂CH₂CH₂N), 7.83 (s, 1H, NCHN).

¹³C{¹H} NMR (100 MHz, CD₂Cl₂): δ -5.8 (AlCH₂), -4.7 (AlMe₃), 20.1 (NCH₂CH₂CH₂N), 27.9 (CH₃-^{*t*}Bu), 40.3 (NCH₂CH₂CH₂N), 62.1 (C(CH₃)₃), 146.2 (NCHN).

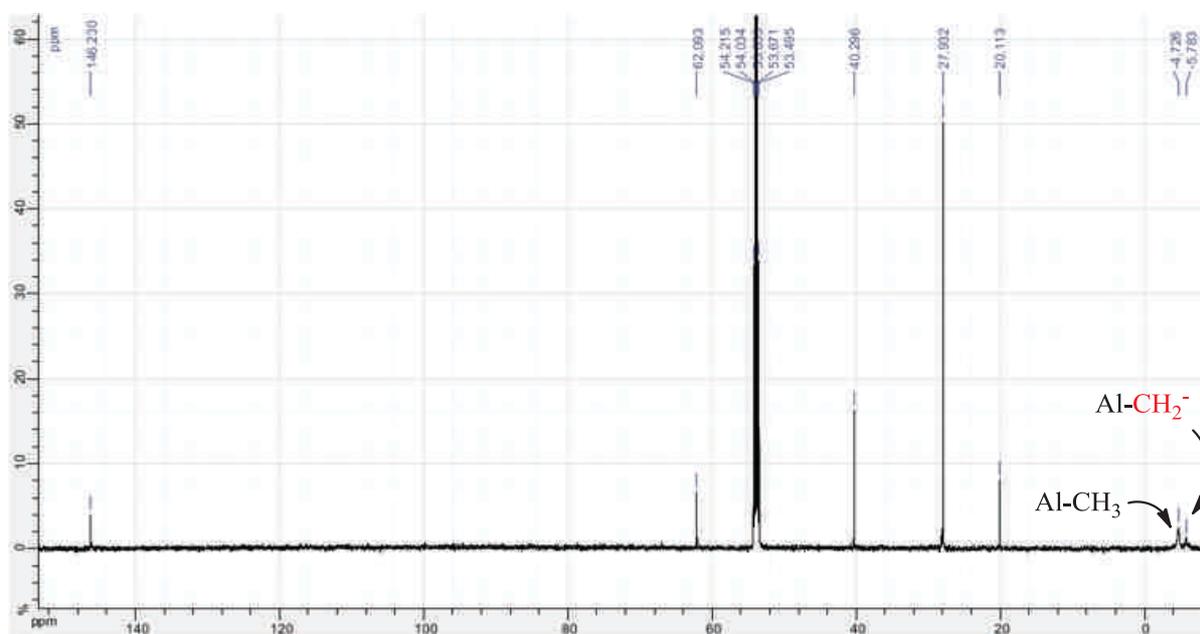


Figure 18: ¹³C NMR of complex **23**.

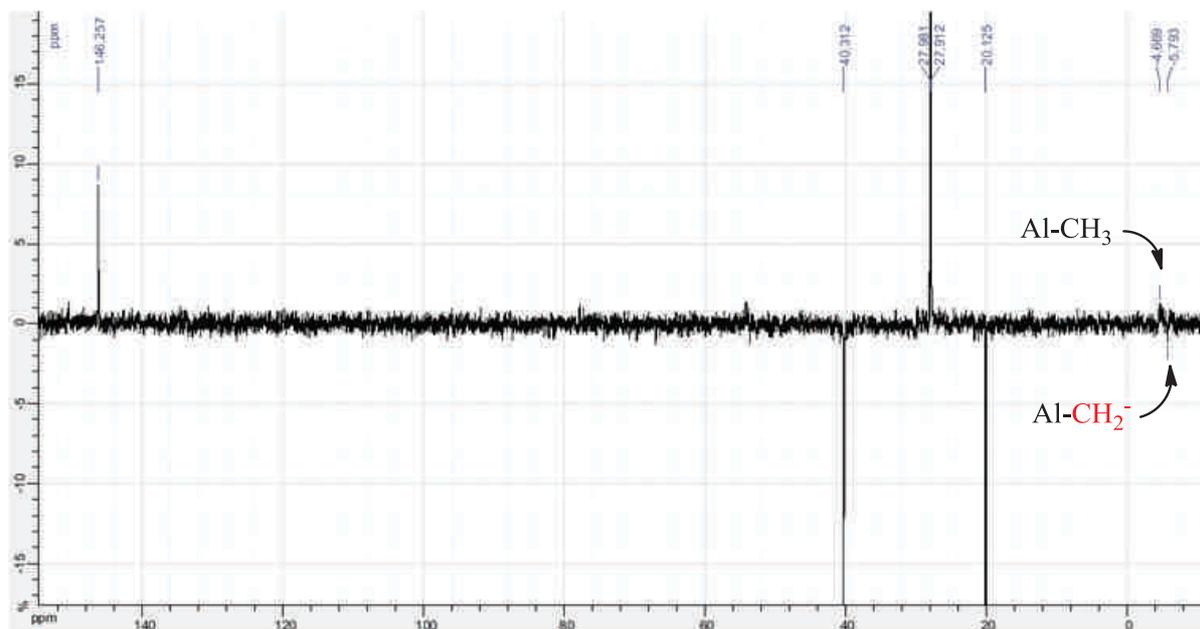


Figure 19: ^{13}C DEPT NMR of complex **23**.

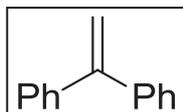
Reactivity of complex **22** toward carbonyl compounds

Typical procedure for the methylenation of various carbonyl compounds with polynuclear complexes:

To a solution of carbonyl in CD_2Cl_2 (0.2 mL) at room temperature is added a CD_2Cl_2 solution of the polynuclear complex **3**. The mixture was allowed to stir during 2 hours. The conversions were determined by ^1H NMR and the products were analysed by GCMS. The product might be isolated by adding water to the solution. Then the organic phase was recovered and the volatiles were removed *in vacuo* to afford the desired product. A column chromatographic may be carry out to purify the product (traces of imidazolium salts).

Synthesis of 1,1-diphenylethene:

Reagents : benzophenone (8.1 mg, 45 μmol), complex **3** (17.0 mg, 45 μmol)

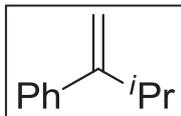


Yield = 100%.

^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.33 (s, 10H, ArH), 5.46 (s, 2H, HHC=).

Synthesis of 2-methyl-1-methylenepropyl-benzene:

Reagents : 2-methyl-1-phenylpropan-1-one (5 μL , 34 μmol), complex **3** (13.0 mg, 34 μmol).

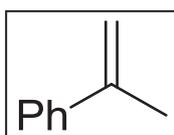


Yield = 93%.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.6-7.4 (m, 5H, ArH), 5.32 (br s, 1H, HHC=), 5.23 (br s, 1H, HHC=), 3.03 (m, $^3J_{\text{HH}} = 13.0\text{Hz}$, 1H, CH^iPr), 1.27 (d, $^3J_{\text{HH}} = 13.0\text{Hz}$, 6H, CH_3^iPr)

Synthesis of 2-phenylpropene:

Reagents : acetophenone (6 mg, 50 μmol), complex **3** (19.1 mg, 50 μmol) at -36°C

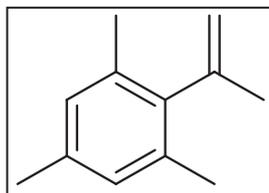


Yield = 70%.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.4-7.0 (s, 5H, ArH), 5.33 (s, 1H, HHC=), 5.09 (s, 1H, HHC=), 2.11 (s, 3H, CH_3).

Synthesis of 2-Isopropenyl-1,3,5-trimethylbenzene:

Reagents : 2,4,6-trimethylacetophenone (5 μL , 30 μmol), complex **3** (11.6 mg, 30 μmol) at -36°C

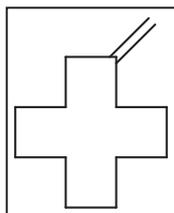


Yield = 81%.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): δ = 6.85 (s, 2H, ArH), 4.76 (d, $J = 2.2\text{Hz}$, 1H, HHC=), 4.23 (d, $J = 2.2\text{Hz}$, 1H, HHC=), 2.30 (s, 3H, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{C}$), 2.26 (s, 6H, $o\text{-CH}_3$), 2.25 (s, 3H, $p\text{-CH}_3$).

Synthesis of methylenecyclododecane:

Reagents : cyclododecanone (5 mg, 27 μmol), complex **3** (10.5 mg, 27 μmol) at -36°C

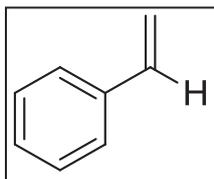


Yield = 50%.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): 4.79 (s, 2H, HHC=), 1.40-1.30 (m, 22H, CH_2).

Synthesis of styrene:

Reagents : benzaldehyde (10 μ L, 99 μ mol), complex **3** (38.3 mg, 99 μ mol)

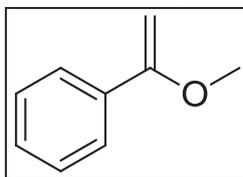


Yield = 50%.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.4-7.3 (m, 5H, ArH), 6.78 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 17.3$, $^3J_{\text{HH}} = 10.2\text{Hz}$, 1H, HC=), 5.82 (d, $^2J_{\text{HH}} = 17.3$ Hz, 1H, HHC=), 5.31 (d, $^3J_{\text{HH}} = 10.2\text{Hz}$, 1H, HHC=).

Synthesis of (1-methoxyvinyl)benzene:

Reagents : methylbenzoate (5.3 μ L, 39 μ mol), complex **3** (15.0 mg, 39 μ mol)

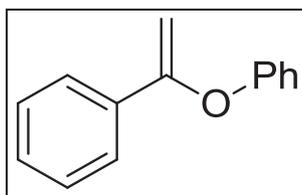


Yield = 35%.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.4-7.2 (m, 5H, ArH), 4.68 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 27\text{Hz}$, 1H, HHC=), 4.26 (d, $^2J_{\text{HH}} = 27\text{Hz}$, 1H, HHC=), 3.35 (s, 1H, CH_3).

Synthesis of (1-phenoxyvinyl)benzene:

Reagents : phenylbenzoate (8.3 mg, 39 μ mol), complex **3** (15.0 mg, 39 μ mol)

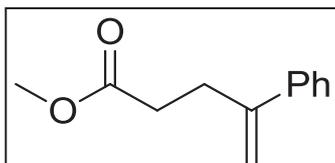


Yield = 30%.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.9-7.0 (m, 10H, ArH), 4.96 (s, 2H, CH_2), 4.76 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 30\text{Hz}$, 1H, HHC=), 4.35 (d, $^2J_{\text{HH}} = 30\text{Hz}$, 1H, HHC=), 3.35 (s, 1H, CH_3).

Synthesis of 4-phenylpent-4-enoic acid methyl ester:

Reagents : methyl 4-oxo-4-phenylbutanoate (5 μ L, 30 μ mol), complex **3** (11.5 mg, 30 μ mol)

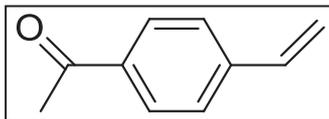


Yield = 64%.

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.6-7.4 (m, 5H, ArH), 5.34 (br s, 1H, HHC=), 5.10 (br s, 1H, HHC=), 3.79 (s, 3H, OCH₃), 2.84 (t, ³J_{HH} = 7.7Hz, 2H, CH₂), 2.66 (t, ³J_{HH} = 7.7Hz, 2H, CH₂).

Synthesis of 1-(4-ethenylphenyl)ethanone:

Reagents : 4-acetylbenzaldehyde (5 μL, 34 μmol), complex **3** (11.5 mg, 34 μmol)



Yield = 61%.

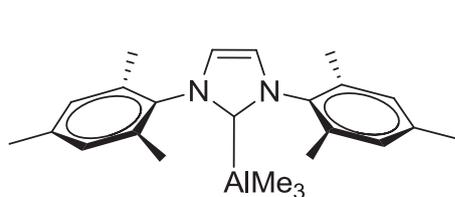
¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.5-7.4 (m, 4H, ArH), 6.72 (dd, *J* = 17.3, 11.3Hz, 1H, HC=), 5.76 (d, ³J_{HH} = 17.3 Hz, HHC=), 5.24 (d, ³J_{HH} = 11.3Hz, 1H, HHC=), 2.15 (s, 3H, CH₃).

Appendix

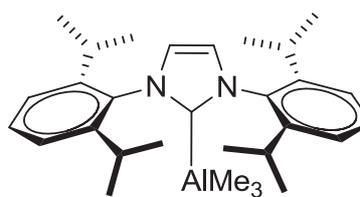
Crystal Data

Table 1 : Crystal data and structural refinement for complexes **1a**, **2a** et **3a**.

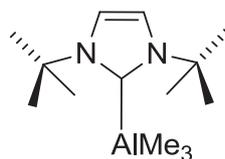
Compound reference	1a	2a	3a
Chemical formula	C ₂₄ H ₃₅ AlN ₂	C ₃₀ H ₄₅ AlN ₂	C ₁₄ H ₂₉ AlN ₂
Formula Mass	378.52	460.66	252.37
Crystal system	Orthorhombic	Monoclinic	Monoclinic
<i>a</i> /Å	23.0070(2)	16.8158(4)	9.4995(6)
<i>b</i> /Å	12.2790(3)	19.5337(8)	15.0660(10)
<i>c</i> /Å	8.1380(8)	19.2780(9)	11.2880(5)
<i>α</i> /°	90.00	90.00	90
<i>β</i> /°	90.00	111.271(2)	95.311(3)
<i>γ</i> /°	90.00	90.00	90
Unit cell volume/Å ³	2299.0(2)	5900.9(4)	1608.60(16)
Temperature/K	173(2)	173(2)	173(2)
Space group	<i>P n m a</i>	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i>	<i>P 2</i> ₁ / <i>c</i>
No. of formula units per unit cell, <i>Z</i>	4	8	4
Density (g.cm ⁻³)	1.094	1.037	1.042
No. of reflections measured	15680	54369	12590
No. of independent reflections	3514	13404	3681
<i>R</i> _{int}	0.1034	0.1642	0.1073
Final <i>R</i> _{<i>I</i>} values (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0640	0.1034	0.0586
Final <i>wR</i> (<i>F</i> ²) values (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.1912	0.2207	0.1398
Goodness of fit on <i>F</i> ²	1.064	0.985	1.041



1a



2a



3a

Table 2 : Crystal data and structural refinement for complexes **4a**, **5a** et **3b**.

Compound reference	4a	5a	3b
Chemical formula	C ₁₄ H ₂₉ AlN ₂	C ₁₄ H ₃₁ AlN ₂	C ₁₁ H ₂₀ AlCl ₃ N ₂
Formula Mass	252.37	254.39	313.62
Crystal system	Orthorhombic	Orthorhombic	Orthorhombic
<i>a</i> /Å	15.7347(9)	8.7070(7)	11.9730(10)
<i>b</i> /Å	9.7457(3)	17.0010(8)	14.3900(10)
<i>c</i> /Å	10.8668(6)	11.1980(10)	18.0240(10)
<i>α</i> /°	90	90	90.00(5)
<i>β</i> /°	90	90	90.00(5)
<i>γ</i> /°	90	90	90.00(5)
Unit cell volume/Å ³	1666.38(14)	1657.6(2)	3105.4(4)
Temperature/K	173(2)	173(2)	173(2)
Space group	<i>P n m a</i>	<i>P n m a</i>	<i>P c a b</i>
No. of formula units per unit cell, <i>Z</i>	4	4	8
Density (g.cm ⁻³)	1.006	1.019	1.342
No. of reflections measured	10157	3491	13169
No. of independent reflections	2018	1952	4449
<i>R</i> _{int}	0.0789	0.0349	0.0719
Final <i>R</i> _I values (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0586	0.0653	0.0511
Final <i>wR</i> (<i>F</i> ²) values (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.1578	0.1670	0.1049
Goodness of fit on <i>F</i> ²	1.029	1.054	1.026

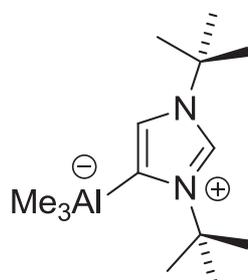
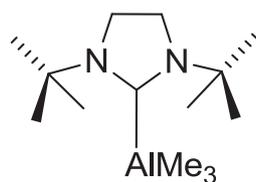
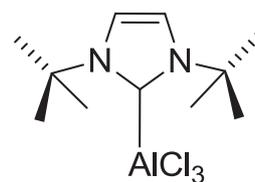

4a

5a

3b

Table 3 : Crystal data and structural refinement for complexes **4a**, **5a** et **6b**.

Compound reference	4a	5a	6b
Chemical formula	C ₁₇ H ₃₅ AlN ₂	C ₁₇ H ₃₅ AlN ₂	C ₁₁ H ₂₃ AlCl ₄ N ₂
Formula Mass	294.45	294.45	328.91
Crystal system	?	Monoclinic	?
<i>a</i> /Å	9.690(3)	10.0441(4)	14.437(11)
<i>b</i> /Å	9.975(3)	11.4650(7)	23.305(18)
<i>c</i> /Å	12.035(5)	17.0962(11)	16.561(12)
<i>α</i> /°	97.323(9)	90.00	90.00
<i>β</i> /°	103.653(9)	94.165(4)	90.00
<i>γ</i> /°	117.903(6)	90.00	90.00
Unit cell volume/Å ³	959.8(5)	1963.52(19)	5572(7)
Temperature/K	173(2)	173(2)	173(2)
Space group	?	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	?
No. of formula units per unit cell, <i>Z</i>	2	4	14
Density (g.cm ⁻³)	1.019	0.996	1.372
No. of reflections measured	9033	31724	29209
No. of independent reflections	4378	15724	11898
<i>R</i> _{int}	0.0344	0.1409	0.1180
Final <i>R</i> ₁ values (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0870	0.2421	0.2039
Final <i>wR</i> (<i>F</i> ²) values (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.3318	0.5910	0.4577
Goodness of fit on <i>F</i> ²	1.244	2.461	1.533

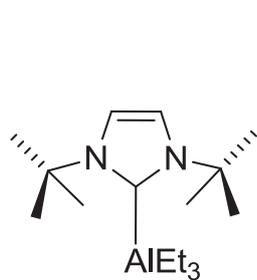
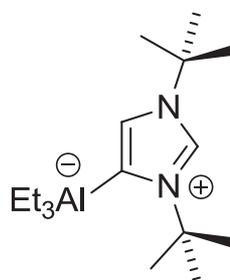
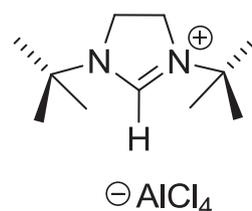

4a

5a

6b

Table 4 : Crystal data and structural refinement for complexes **1d**, **4e** et **4f**.

Compound reference	1d	4e	4f
Chemical formula	C ₂₄ H ₃₃ InN ₂	C ₁₄ H ₂₉ GaN ₂	C ₁₄ H ₂₉ InN ₂
Formula Mass	464.34	295.11	340.21
Crystal system	Orthorhombic	Orthorhombic	Orthorhombic
<i>a</i> /Å	17.924(5)	15.6944(10)	15.8057(6)
<i>b</i> /Å	16.538(5)	9.7250(6)	9.7094(4)
<i>c</i> /Å	16.168(5)	10.8715(7)	11.0464(4)
<i>α</i> /°	90.00	90.00	90.00
<i>β</i> /°	90.00	90.00	90.00
<i>γ</i> /°	90.00	90.00	90.00
Unit cell volume/Å ³	4793(2)	1659.30(18)	1695.22(11)
Temperature/K	173(2)	173(2)	173(2)
Space group	<i>Pca</i> 21	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>
No. of formula units per unit cell, <i>Z</i>	8	4	4
Density (g.cm ⁻³)	1.287	1.177	1.333
No. of reflections measured	32394	13990	15695
No. of independent reflections	10296	2563	2828
<i>R</i> _{int}	0.0724	0.0375	0.0225
Final <i>R</i> ₁ values (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0389	0.0497	0.0243
Final <i>wR</i> (<i>F</i> ²) values (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0632	0.1233	0.0607
Goodness of fit on <i>F</i> ²	1.005	1.028	1.053

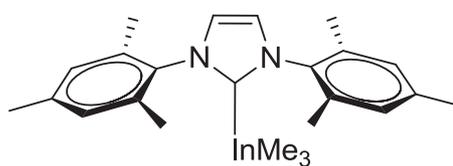
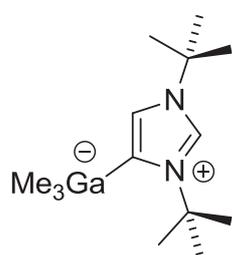
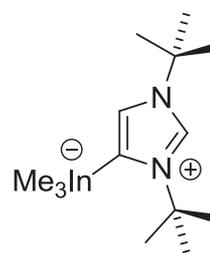

1d

4e

4f

Table 5 : Crystal data and structural refinement for complexes **5e**, **5f** et **8a'**.

Compound reference	5e	5f	8a'
Chemical formula	C ₁₄ H ₃₁ GaN ₂	C ₁₄ H ₃₁ InN ₂	C ₄₆ H ₄₅ AlBF ₁₅ N ₂ O
Formula Mass	297.13	342.23	964.63
Crystal system	Orthorhombic	Orthorhombic	Monoclinic
<i>a</i> /Å	9.2573(3)	9.4106(6)	11.1140(4)
<i>b</i> /Å	17.6283(6)	17.6445(12)	34.6500(12)
<i>c</i> /Å	10.1202(4)	10.2584(7)	12.1380(4)
<i>α</i> /°	90.00	90.00	90.00
<i>β</i> /°	90.00	90.00	101.2140(16)
<i>γ</i> /°	90.00	90.00	90.00
Unit cell volume/Å ³	1651.52(10)	1703.4(2)	4585.1(3)
Temperature/K	173(2)	173(2)	173(2)
Space group	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>	<i>P 2₁/n</i>
No. of formula units per unit cell, <i>Z</i>	4	4	4
Density (g.cm ⁻³)	1.195	1.334	1.397
No. of reflections measured	10796	12055	22029
No. of independent reflections	2704	3035	5543
<i>R</i> _{int}	0.0196	0.0188	0.0515
Final <i>R</i> _{<i>I</i>} values (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0286	0.0247	0.0917
Final <i>wR</i> (<i>F</i> ²) values (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0676	0.0518	0.1842
Goodness of fit on <i>F</i> ²	1.170	1.296	0.991

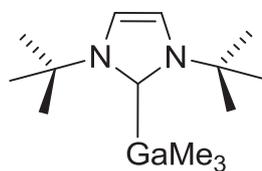
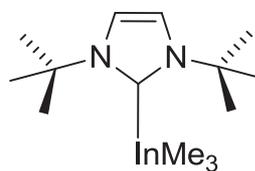
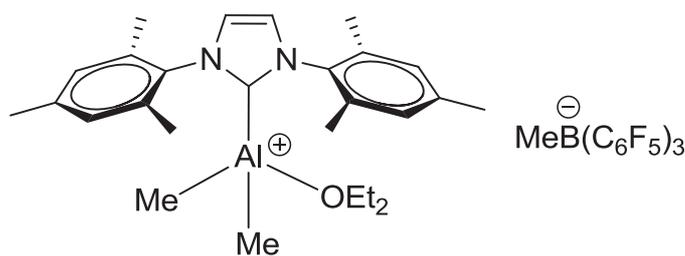

5e

5f

8a'

Table 6 : Crystal data and structural refinement for complexes **14**, **17** et **17'**.

Compound reference	14	17	17'
Chemical formula	C ₂₇ H ₃₉ AlN ₂ O	C ₂₂ H ₄₄ AlLiN ₂ O ₂	C ₁₈ H ₃₆ AlLiN ₂ O
Formula Mass	434.58	402.51	330.51
Crystal system	Triclinic	Orthorhombic	Monoclinic
<i>a</i> /Å	9.5985(6)	18.1641(17)	10.4930(5)
<i>b</i> /Å	10.3875(7)	16.8080(15)	15.1630(10)
<i>c</i> /Å	13.8545(5)	34.078(3)	13.8410(8)
α /°	104.966(3)	90.00	90.00
β /°	91.951(3)	90.00	98.200(3)
γ /°	100.736(2)	90.00	90.00
Unit cell volume/Å ³	1306.22(13)	10404.1(17)	2179.7(2)
Temperature/K	173(2)	173(2)	173(2)
Space group	<i>P</i> 1, ⁻	<i>Pbca</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
No. of formula units per unit cell, <i>Z</i>	2	16	7
Density (g.cm ⁻³)	1.105	1.028	0.896
No. of reflections measured	12772	43890	10235
No. of independent reflections	5946	13842	6315
<i>R</i> _{int}	0.0599	0.1561	0.0277
Final <i>R</i> _{<i>I</i>} values (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0589	0.0958	0.0970
Final <i>wR</i> (<i>F</i> ²) values (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.1601	0.1601	0.2899
Goodness of fit on <i>F</i> ²	1.082	0.962	1.971

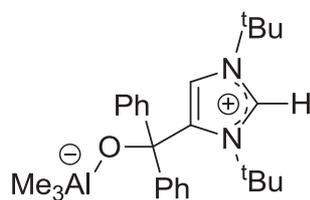
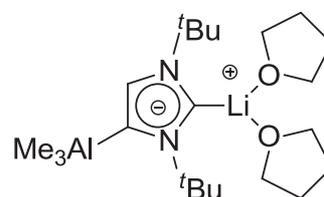
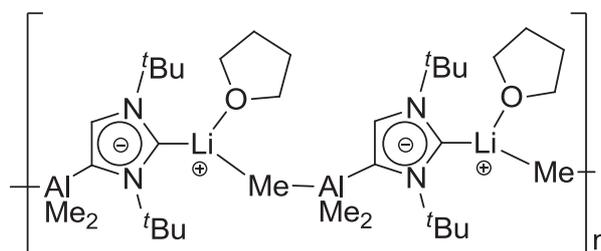
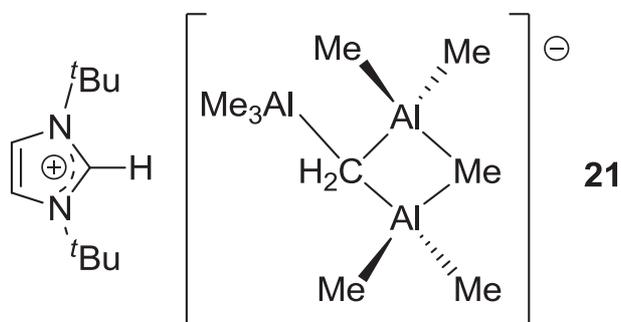
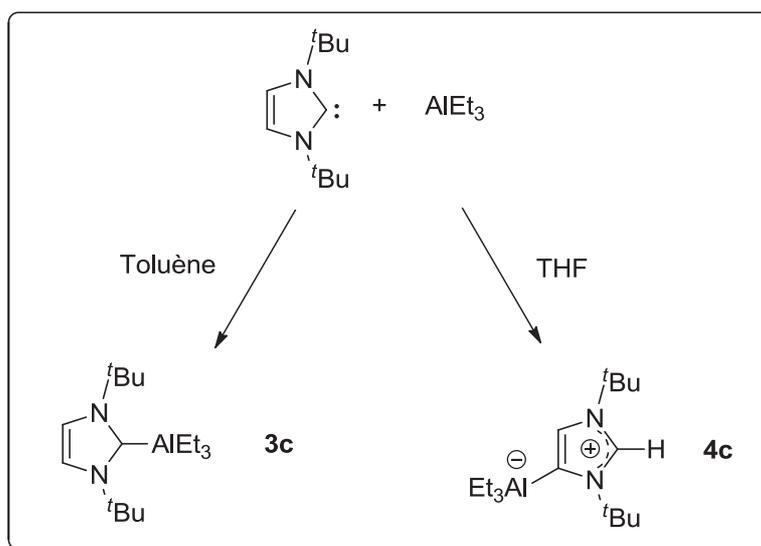
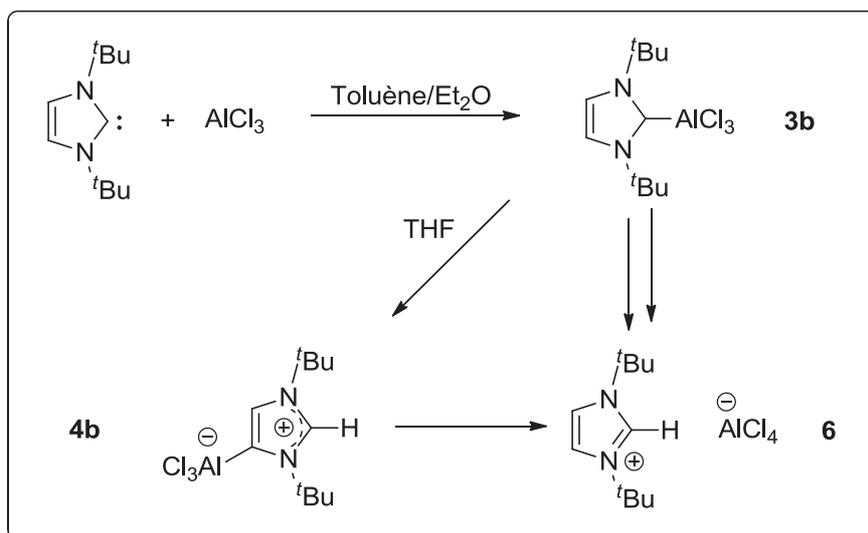
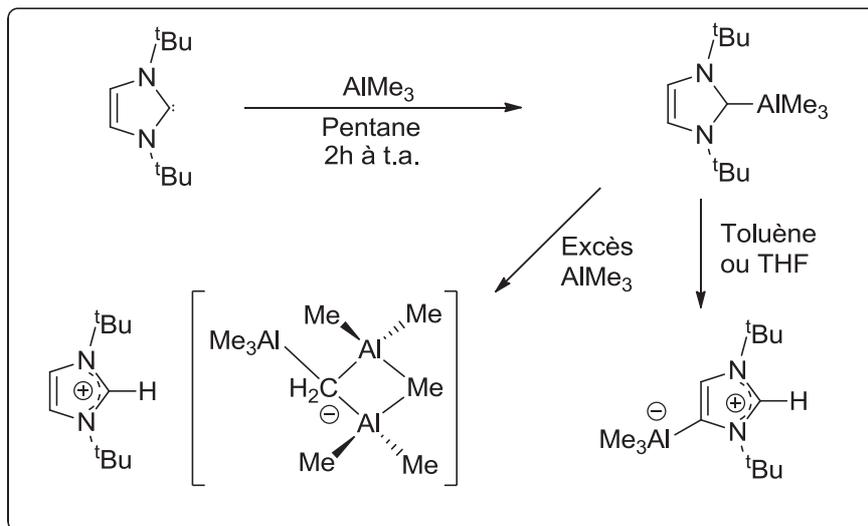

14

17

17'

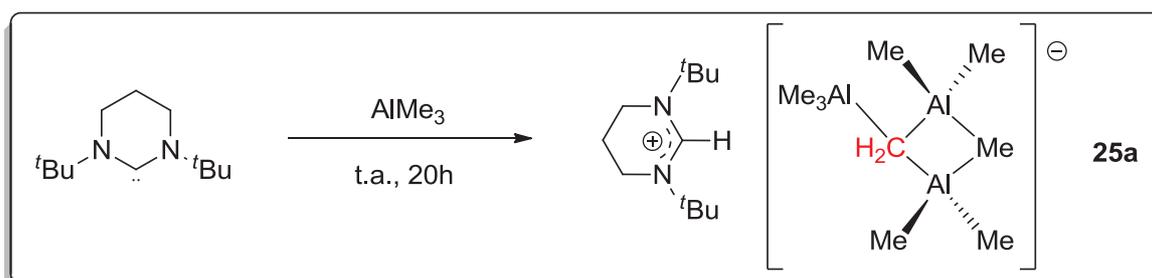
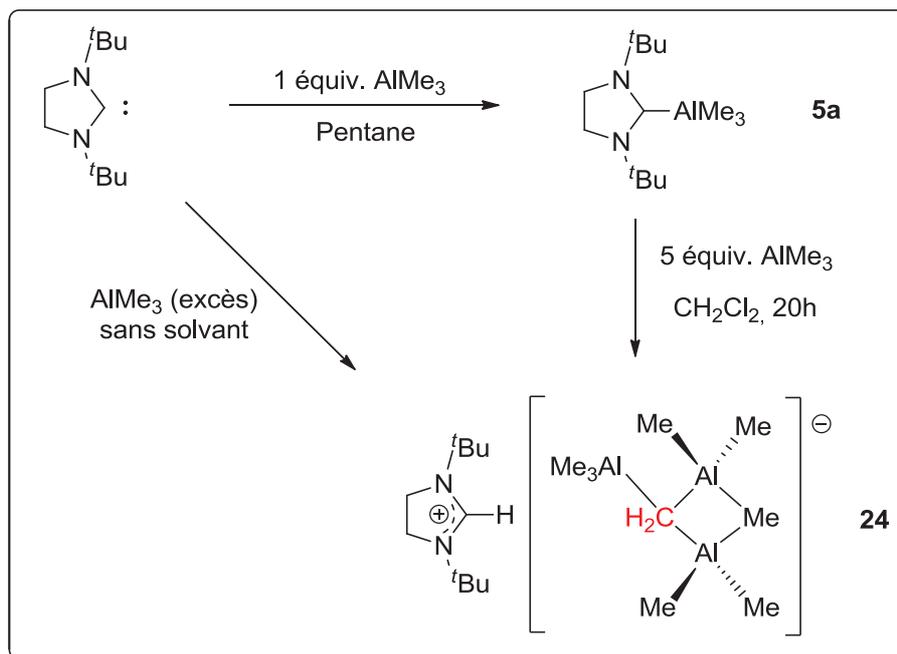
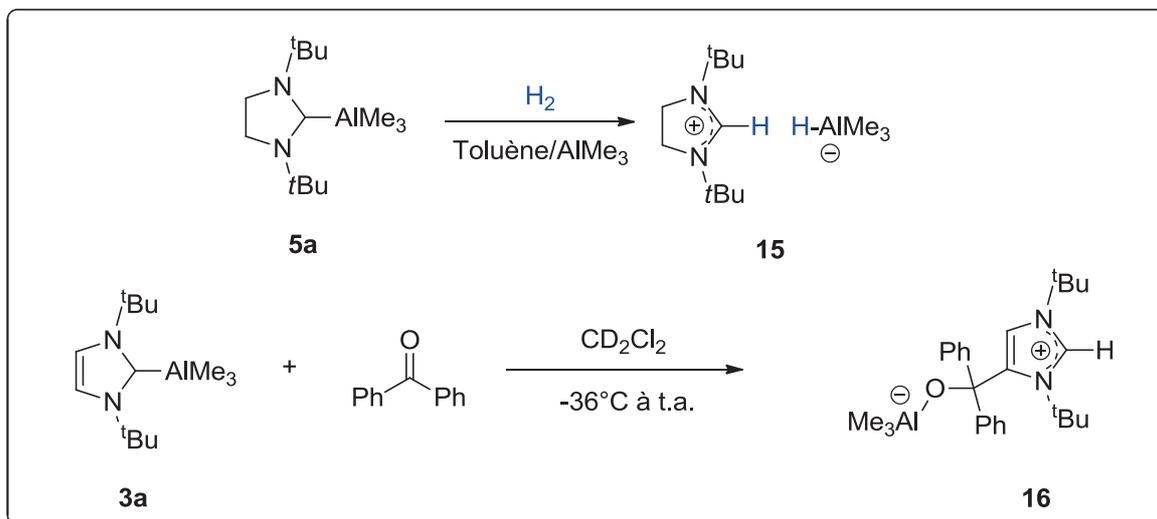
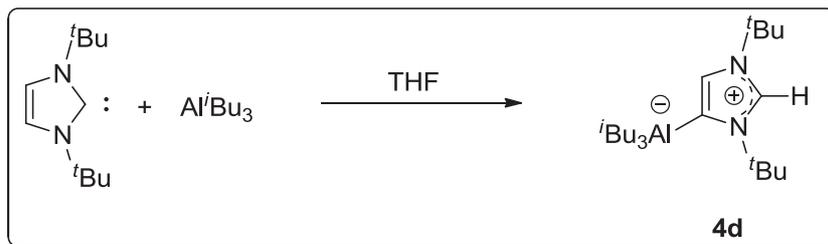
Table 7 : Crystal data and structural refinement for complexes **21**.

Compound reference	21
Chemical formula	C ₉ H ₂₆ Al ₃ , C ₁₁ H ₂₁ N ₂
Formula Mass	396.54
Crystal system	Monoclinic
<i>a</i> /Å	12.036(1)
<i>b</i> /Å	12.480(1)
<i>c</i> /Å	19.024(2)
<i>α</i> /°	90.00
<i>β</i> /°	105.60(5)
<i>γ</i> /°	90.00
Unit cell volume/Å ³	2752.3(8)
Temperature/K	173(2)
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
No. of formula units per unit cell, <i>Z</i>	4
Density (g.cm ⁻³)	0.957
No. of reflections measured	9071
No. of independent reflections	6230
<i>R</i> _{int}	0.1442
Final <i>R</i> ₁ values (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0622
Final <i>wR</i> (<i>F</i> ²) values (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.1475
Goodness of fit on <i>F</i> ²	0.917



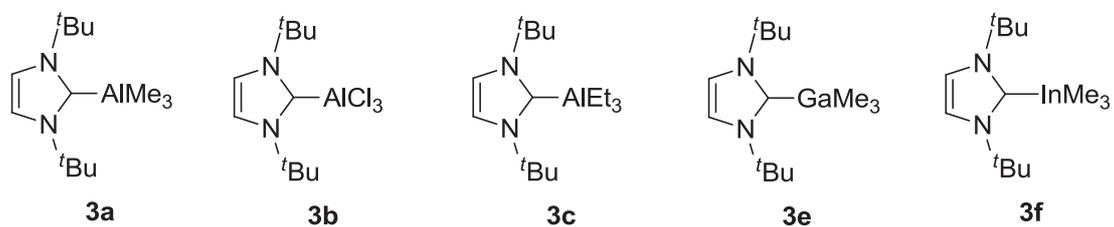
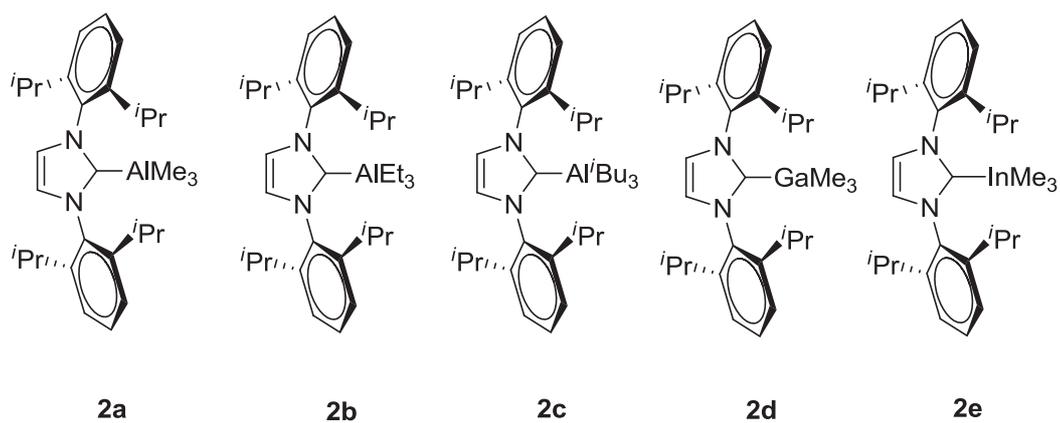
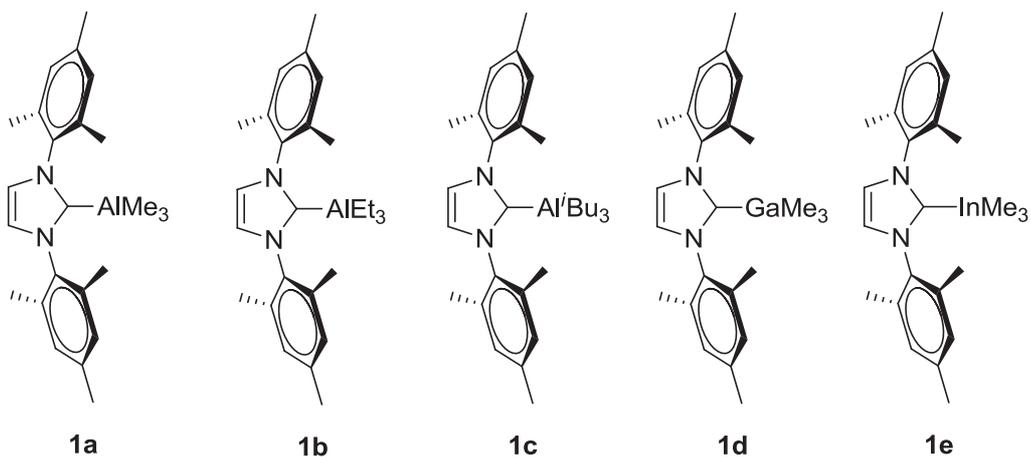
Reactivity overview

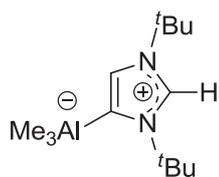




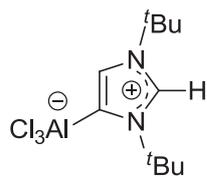
Synthesized Compounds

CHAPTER 1

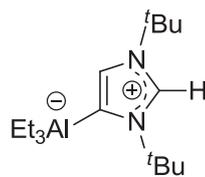




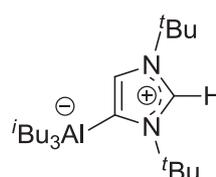
4a



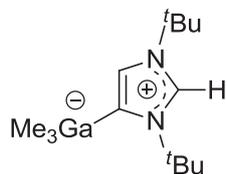
4b



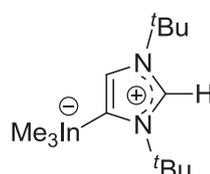
4c



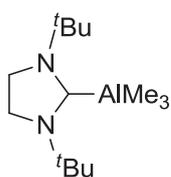
4d



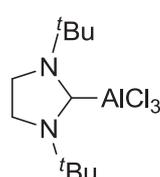
4e



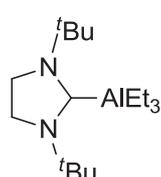
4f



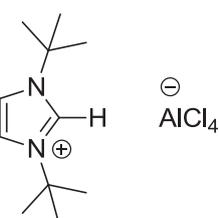
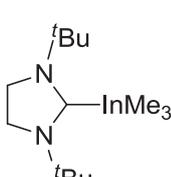
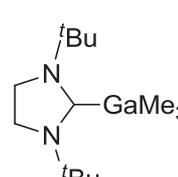
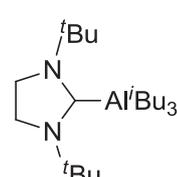
5a



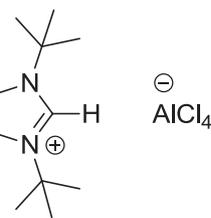
5b



5c

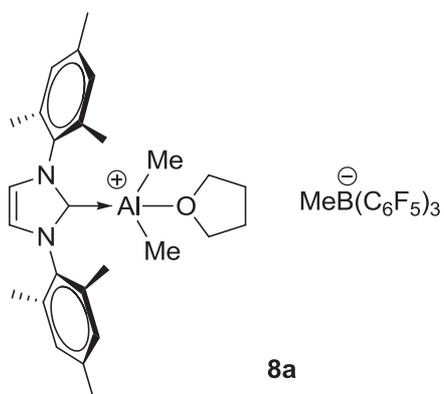


6a

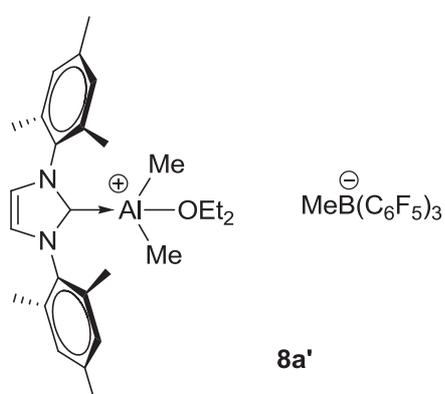


6b

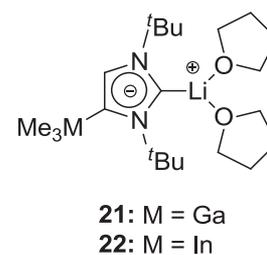
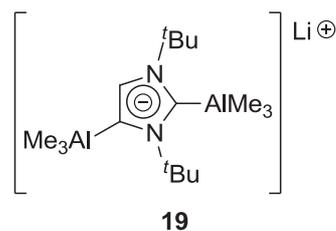
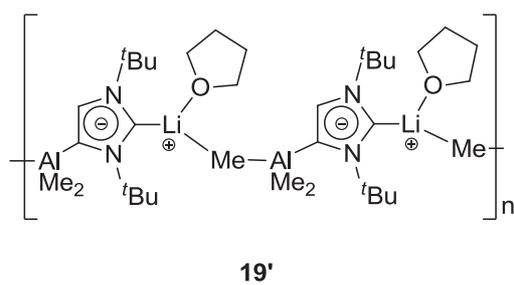
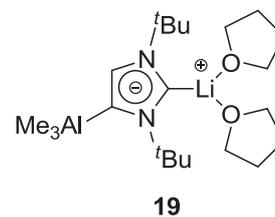
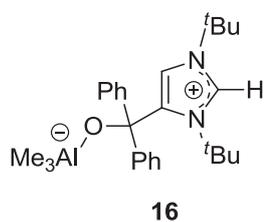
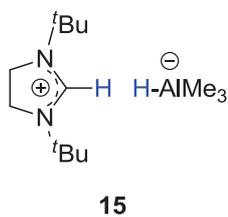
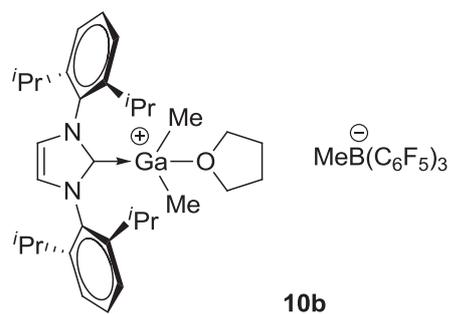
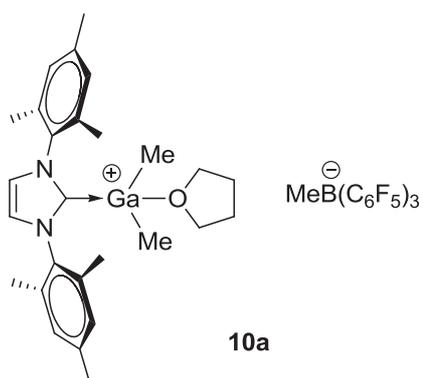
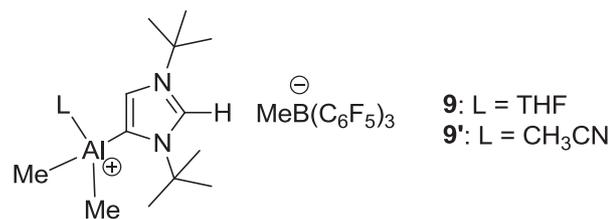
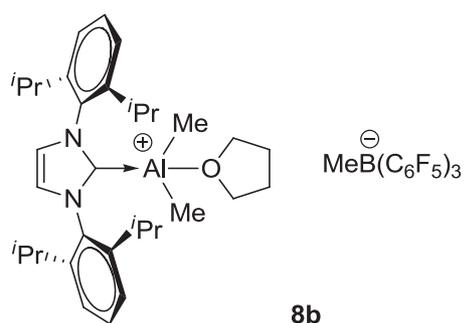
CHAPTER 2



8a

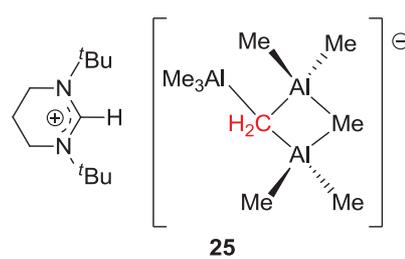
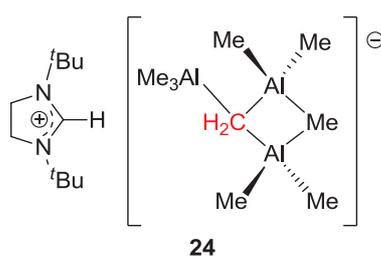
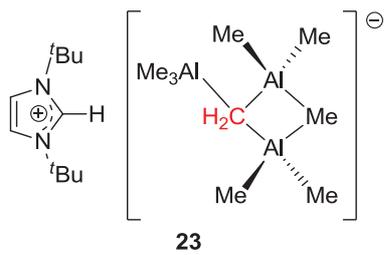


8a'



CHAPTER 3

Experimental section





Gilles SCHNEE



Synthèse et réactivité de nouveaux complexes des métaux du groupe 13 portés par des ligands Carbènes *N*-Hétérocycliques.

Résumé :

Au début de ces travaux, peu d'études avaient été faites sur la complexation des carbènes *N*-hétérocycliques avec des métaux oxophiles, électropositifs et à hauts degrés d'oxydation tel que les métaux du groupe 13. L'optimisation de voies de synthèse a permis d'étendre le nombre de complexes de types NHC-M^{III} (M = aluminium, gallium et indium), ainsi qu'à des complexes cationiques. L'association de ces précurseurs avec des NHCs plus encombrés a permis l'observation de réactivités sans précédent (complexes anormaux, paires de Lewis frustrées, dicarbènes *N*-hétérocycliques).

Dans un second temps, la réactivité inhabituelle des ligands NHCs a permis l'isolation d'analogues au réactif de Tebbe, très actifs en méthylation de dérivés carbonyles.

Mots-clés : Chimie organométallique, carbène *N*-hétérocyclique (NHC), métaux du groupe 13, complexes NHC anormaux, paires de Lewis frustrées (FLPs), dicarbènes *N*-hétérocycliques (NHDC), réactif de Tebbe.

Abstract :

At the beginning of this work, few studies had been performed on the complexation of *N*-heterocyclic carbenes with oxophilic metals, in high oxidation states such as group 13 metals. The synthetic routes optimization has extended the number of complexes-type NHC-M^{III} (M = aluminum, gallium and indium), and the corresponding cationic complexes. The combination of these precursors with sterically congested NHCs allowed the observation of unprecedented reactivities (abnormal complexes, Frustrated Lewis Pairs, *N*-heterocyclic dicarbenes).

In a second step, the unusual reactivity of NHC ligands has allowed the isolation of analogues of the Tebbe's reagent, formed to be very active in the methylenation of carbonyl compounds.

Key-words : Organometallic chemistry, *N*-heterocyclic carbene (NHC), group 13 metals, abnormal NHC complexes, Frustrated Lewis Pairs (FLPs), *N*-heterocyclic dicarbenes (NHDCs), Tebbe reagent.