



HAL
open science

Ligands amphiphiles pyridine/borane et phosphine /borane: Synthèse, Structure, Coordination et Réactivité

J. Vergnaud

► **To cite this version:**

J. Vergnaud. Ligands amphiphiles pyridine/borane et phosphine /borane: Synthèse, Structure, Coordination et Réactivité. Chimie. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2007. Français. NNT : . tel-00273327

HAL Id: tel-00273327

<https://theses.hal.science/tel-00273327>

Submitted on 15 Apr 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université Toulouse III – Paul Sabatier
Ecole Doctorale Sciences de la Matière

THESE

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE TOULOUSE
délivré par l'Université Toulouse III – Paul Sabatier

Spécialité : Chimie Organométallique et de Coordination

Jérôme VERGNAUD

Ligands ambiphiles pyridine / borane et phosphine / borane : Synthèse, Structure, Coordination et Réactivité

Directeurs de thèse : Sylviane SABO-ETIENNE et Didier BOURISSOU

Soutenue le 28 novembre 2007 devant la commission d'examen :

Mme Véronique GUERCHAIS	Directrice de Recherche C.N.R.S., Rennes	Rapporteur
M. Stéphane BELLEMIN-LAPONNAZ	Chargé de Recherche C.N.R.S., Strasbourg	Rapporteur
M. Romuald POTEAU	Professeur à l'Université de Toulouse III	Président
M. Andrew WELLER	Professeur à l'Université d'Oxford	
Mme Sylviane SABO-ETIENNE	Directrice de Recherche C.N.R.S., Toulouse	
M. Didier BOURISSOU	Directeur de Recherche C.N.R.S., Toulouse	

*Recherches effectuées au Laboratoire d'Hétérochimie Fondamentale et Appliquée et au
Laboratoire de Chimie de Coordination du C.N.R.S., Toulouse*

Que soient ici remerciées toutes les personnes qui de quelque manière que se soit, ont aidées à l'aboutissement de ce travail. You know who you are!

Rinoi, Mary, Sylviane et Didier, merci pour tout ce que vous m'avez donné. Je me souviendrai longtemps de nos réunions à cinq à regarder mes spectres RMN.

Noémi, merci d'avoir tourné ce gros pavé en une histoire de pokémon (PicoBCat, qui peut te battre !) et pour tout le reste...

Table des matières

Introduction générale	7
Chapitre 1 : Les ligands ambiphiles en chimie organométallique : contexte de l'étude	11
I. Les acides de Lewis comme ligands Z: interaction Métal → Acide Lewis	16
I.1. Généralités sur l'acidité de Lewis des boranes	16
I.2. Systèmes bimoléculaires {complexe de métal de transition / acide de Lewis}	17
I.3. Systèmes moléculaires {complexe de métal de transition / ligand ambiphile}	19
I.3.A. Ligands ambiphiles de type κ^4	19
I.3.B. Ligands ambiphiles de type κ^3 et κ^2	22
I.3.B.a. Influence de la nature de l'acide de Lewis	22
I.3.B.b. Etude de l'influence de la nature du métal	23
I.3.B.c. Mise en évidence de l'effet σ attracteur de l'acide de Lewis	24
I.3.C. Bilan	25
II. Les acides de Lewis comme co-catalyseurs	26
II.1. Génération par les acides de Lewis du groupe 13 d'espèces actives en catalyse: exemple de la polymérisation des oléfines de type Ziegler-Natta	27
II.2. Interaction de l'acide de Lewis avec un substrat	29
II.2.A. Accélération de la vitesse d'addition oxydante	29
II.2.B. Accélération de la vitesse d'élimination réductrice	30
II.2.C. Accélération de la vitesse d'insertion	31
II.3. Bilan	32
III. Les ligands ambiphiles en tant que co-catalyseurs	33
III.1. Les ligands ambiphiles comme point d'ancrage pour un substrat	33
III.1.A. Premier exemple de sélectivité du mode de coordination assistée par un ligand ambiphile et application en catalyse	34
III.1.B. Second exemple de sélectivité du mode de coordination assistée par un ligand ambiphile	35
III.1.C. Exemple d'activation de liaison C-H assistée par un borane pendant	37
III.2. activation intramoléculaire de liaisons M-X par des ligands ambiphiles	39
III.2.A. Activation de liaisons métal-chlorure	39
III.2.B. Activation d'une liaison métal-carbone	42
III.2.C. Application catalytique mettant en jeu l'activation intramoléculaire d'une liaison M-X par un alane	44
IV. Considérations générales sur ce travail de thèse	47

Chapitre II : Synthèse, structure et coordination de ligands amphiphiles pyridine / borane 49

I. Introduction	51
II. Synthèse et structure de composés amphiphiles pyridine / borane	54
II.1. Synthèse et structure du 2-picolylBCy ₂	55
II.1.A. Etude à l'état solide et en solution	55
II.1.B. Etude théorique	59
II.1.C. Etude thermodynamique	64
II.2. Synthèse et structure du 2-PicolylBCat	67
II.3. Synthèse et structure du 2-PicolylBDip ₂	70
II.4. Conclusion	73
III. Etude de la coordination du 2-picolylBCy ₂ (2)	74
III.1. Interactions avec des nucléophiles organiques azotés	74
III.1.A. Réaction du 2-picolylBCy ₂ (2) avec la pyridine	74
III.1.B. Réaction du 2-picolylBCy ₂ (2) avec l'acétonitrile	75
III.2. Coordination du 2-picolylBCy ₂ (2) sur des complexes de Pd ^{II}	78
III.2.A. Etude de la coordination de 2 sur des palladacycles	78
III.2.A.a. Coordination de la 2-picoline le complexe [(dmba)PdCl] ₂	78
III.2.A.b. Coordination de 2 sur le complexe [(dmba)PdCl] ₂	79
III.2.A.c. Etude de l'hydrolyse de 8	81
III.2.A.d. Coordination de 2 sur un complexe [(ppy)PdCl] ₂	82
III.2.A.e. Coordination de 2 sur un complexe [(bpy)Pd(OAc)] ₂	83
III.2.B. Etude de la coordination de 2 sur le complexe [(allyl)PdCl] ₂	84
III.2.C. Etude de la coordination de 2 sur un complexe de type Ru(arene)	89
III.2.C.a. Etude à l'état solide et en solution	89
III.2.C.b. Etude théorique du complexe 12	91
III.2.C.c. Tentatives de synthèse d'un complexe cationique issu de 12	91
III. 3. Conclusion	93
IV. Etude de la coordination du 2-picolylBCat (4)	94
IV.1. Coordination de 4 sur le complexe [(dmba)PdCl] ₂	94
IV.2. Tentative de coordination de 4 sur un complexe [(<i>p</i> -cym)RuCl ₂] ₂	95
IV.3. Conclusion	96

Chapitre 3 : Synthèse et coordination de ligand amphiphiles phosphine / borane. Etudes de réactivité. 97

I. Introduction	99
II. Synthèse et caractérisation de composés amphiphiles phosphine / borane	102
II.1. Principaux résultats d'une étude antérieure	102
II.2. Synthèse et caractérisation de Ph ₂ PCH ₂ CH ₂ (9-BBN) (14) et de Ph ₂ PCH ₂ CH ₂ BCy ₂ (15)	103

III. Etude de la coordination des composés amphiphiles 14 et 15 sur un complexe Ru(arène)	106
IV. Etude de la formation de complexes cationiques dérivés de 16 et 17	110
V. Estimation de l'activité catalytique du complexe 19	113
V.1. Etude bibliographique concernant les applications des complexes Ru(arène) en catalyse	113
V.2. Choix des conditions expérimentales	115
V.3. Préparation d'un complexe témoin	116
V.4. Tests catalytiques	118
V.4.A. Choix d'une méthode d'analyse	118
V.4.B. Vérification de la reproductibilité de la réaction	119
V.4.C Test catalytique suivi en parallèle par RMN et CPG	119
V.4.D. Suivi par RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ du catalyseur au cours de la réaction	122
VI. Action de AgOAc sur 16 et 17 : préparation du complexe ruthénacyclique [(<i>p</i> -cym)RuCl(κ^2 -Ph ₂ PCH ₂ CH ₂)] 22	123
VI.1. Synthèse et structure de 22	123
VI.2. Comparaison avec le complexe observé lors du test d'hydrosilylation catalysé par le complexe 19	125
VI.3. Mécanismes de formation du complexe 22	126
VI.3.A. Quelques exemples de la littérature	126
VI.3.B. Formation de 22 via AgOAc	127
VI.3.C. Formation de 22 au sein du milieu catalytique	130
VII. Réactivité stœchiométrique du complexe 22	131
VII.1. Réaction avec ClBCy ₂	131
VII.2. Réaction avec ClAlEt ₂	133
VIII. Conclusion	135
Conclusion Générale	137
Partie expérimentale	143
Annexes	159
1. RMN DOSY du 2-picolylBCy ₂	161
2. Mesure de l'effet de la concentration sur l'équilibre dimère 2, monomère 3	161
3. Détails du calcul de K, la constante de l'équilibre dimère 2, monomère 3	162
4. Détails du calcul de l'enthalpie libre d'activation, de l'interconversion du cycle à huit chaînons type bateau du 2-picolylBCat (4)	162
5. Structure cristallographiques	163

Abréviations:

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire
VTP : Etude RMN à Température Variable
RX : Rayons X
DFT : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

Et₂O : éther diéthylique
THF : tétrahydrofurane
CH₂Cl₂ : dichlorométhane

Cy : cyclohexyle
Cat : catéchole
BDip₂ : (1R)-(-)-diisopinocamphéylborane
Py : pyridine
dmba : diméthylaminopyridine
ppy : 2-phénylpyridine
bpy : 2-benzylpyridine
9-BBN : 9-borabicyclo[3.3.1]nonane
Ph : phényle
Me : méthyle
Et : éthyle
i-Pr : isopropyle
t-Bu : tertibutyle
Mes : mésityle
COD : cyclooctadiène
nbd : norbornadiène
DiPPE : 1,2-bis(diisopropylphosphino)éthane
mpB : monophosphineborane
dpB : diphosphineborane
Flu : fluorényle
Dmap : diméthylamniopyridine
dppp : 1,3-bis(diphénylphosphino)propane
dba : *trans,trans*-dibenzylideneacetone
dppm : diphénylphosphinométhane
Ind : indényle
p-cym : *p*-cymène

Introduction générale

Les molécules ambiphiles, c'est à dire présentant à la fois un site acide de Lewis (accepteur d'électrons) et base de Lewis (donneur d'électrons) sont utilisées depuis une vingtaine d'années comme catalyseurs en chimie organique. Par contre, leur utilisation en chimie organométallique en tant que ligands pour des complexes de métaux de transition est récente, mais bénéficie d'un intérêt croissant.

Cet intérêt provient en premier lieu de la chimie de coordination originale de ces ligands sur des complexes de métaux de transition. En effet, considérons que le site donneur du ligand ambiphile, une phosphine par exemple, se coordine classiquement sur le centre métallique. Dès lors, l'acide de Lewis apporte une certaine complexité au système, dans la mesure où celui-ci est capable d'interagir de diverses manières dans la sphère de coordination du métal.

Une fois le ligand ambiphile coordonné sur un centre métallique, la réactivité du complexe constitue une autre problématique à considérer. En effet, celle-ci peut être enrichie par la présence de l'acide de Lewis qui peut constituer un second centre actif en sus du métal. L'étude de la réactivité de ces systèmes présente en particulier un intérêt à la vue du rôle que jouent classiquement les acides de Lewis en chimie organométallique. Ceux-ci sont en effet utilisés comme co-catalyseurs ou activateurs dans plusieurs réactions catalysées par des complexes de métaux de transition. La réunion au sein d'un même complexe, d'un centre métallique et d'un acide de Lewis laisse donc entrevoir de nombreuses possibilités en terme de réactivité.

C'est donc cette complexité au niveau des modes de coordination et la réactivité potentielle de ces systèmes qui a amené plusieurs groupes de recherche à étudier ce domaine depuis quelques années.

Notre objectif consiste à étudier le comportement de nouveaux composés ambiphiles associant un acide de Lewis de type borane à une base de Lewis de type pyridine ou phosphine, coordonnés sur des complexes de métaux de transition, puis de tester la réactivité de ces systèmes.

Le premier chapitre constitue une introduction bibliographique du sujet. Une large partie est consacrée au rôle des acides de Lewis en tant que co-catalyseurs en chimie organométallique dans le but d'obtenir un certain recul sur les comportements accessibles par l'acide de Lewis une fois celui-ci introduit au sein d'un ligand ambiphile et ce dernier coordonné sur un complexe. Les modes de coordination accessibles avec un ligand ambiphile seront largement développés. Il n'existe que quelques contributions tirant partie de ces derniers en terme de réactivité. Celles-ci seront également analysées.

Le second chapitre est consacré à la synthèse et à la coordination d'une nouvelle famille de ligands ambiphiles 2-picolylboranes. Nous expliciterons l'intérêt d'étudier le couple pyridine / borane en tant que base et acide de Lewis, ainsi que le choix de la topologie du ligand. La présence d'un acide et d'une base de Lewis au sein d'une même molécule autorise la formation de liaisons datives donneur→accepteur qui peuvent conduire à plusieurs types de structures telles des agrégats. A l'aide de calculs théoriques, nous montrerons que la structure des composés 2-picolylboranes synthétisés est dépendante des substituants du borane, et qu'ils peuvent être en équilibre en solution entre une forme monomère et dimère. Nous observerons également que la structure et le comportement complexe de ces espèces en solution rend parfois délicate leur coordination sur des précurseurs métalliques. Toutefois un exemple rare d'interaction pontante donneur→Ru-Cl→accepteur sera caractérisé dans le complexe [(*p*-cymène)RuCl₂(2-picolylBCy₂)].

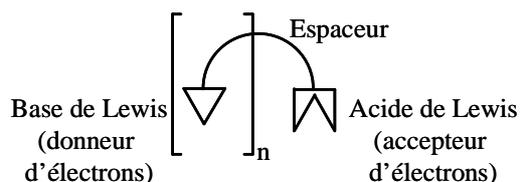
Le troisième chapitre est consacré à une autre famille de ligands ambiphiles de type 1,2-phosphinoéthylborane obtenus par hydroboration de la vinylphosphine correspondante. Ici encore nous expliciterons le choix de la nature de la base de Lewis et de la topologie du ligand. La coordination de ces ligands sur le précurseur [RuCl₂(*p*-cymène)]₂ permettra d'isoler et de caractériser plusieurs nouveaux complexes. Une attention particulière sera encore portée au comportement du borane. Nous montrerons que la tolérance du groupement acide de Lewis à la cationisation de ces complexes est dépendante du sel d'argent utilisé. Nous détaillerons les essais préliminaires de réactivité effectués sur un des complexes cationiques synthétisés. L'hydrosilylation du benzaldéhyde sera choisie comme réaction test afin d'évaluer l'influence sur la catalyse du groupement acide de Lewis du ligand ambiphile, dans ce complexe cationique, relativement à un complexe témoin sans ligand ambiphile. Un complexe ruthénacycle sera synthétisé et sa réactivité vis-à-vis d'un chloroborane et d'un chloroalane sera étudiée.

Chapitre 1 :

Les ligands ambiphiles en chimie organométallique :
contexte de l'étude

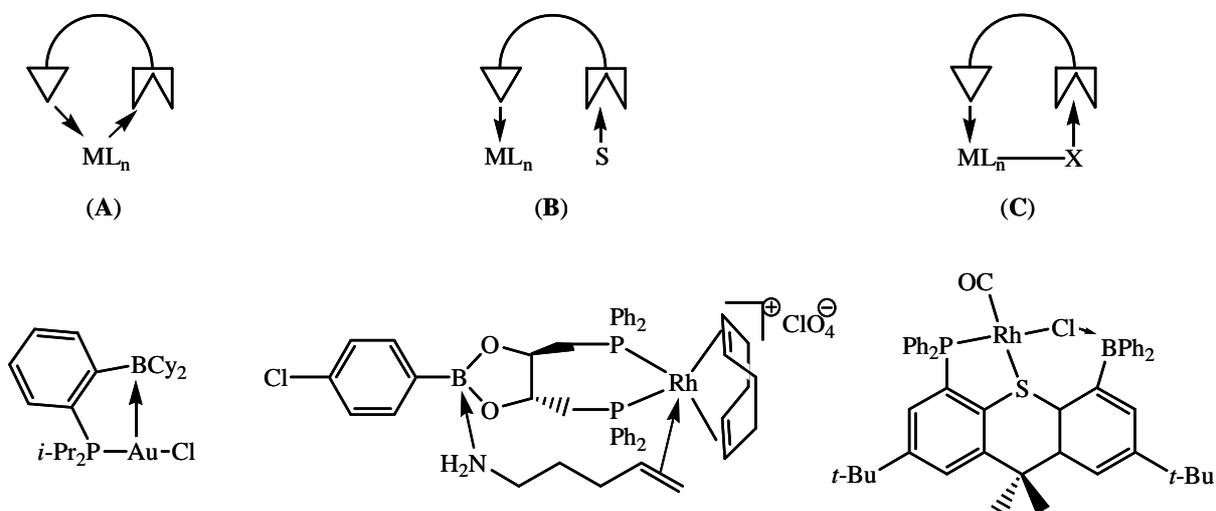
Depuis quelques années, il existe en chimie organométallique un intérêt croissant pour les molécules présentant à la fois un site acide de Lewis et un ou des sites bases de Lewis, séparés par un espaceur.

Schéma 1: structure générale d'une molécule ambiphile



Ces molécules, dites ambiphiles, peuvent être vues comme une nouvelle famille de ligands polydentes vis-à-vis des complexes de métaux de transition. En effet la base de Lewis qui se coordine classiquement sur le métal constitue un point d'ancrage. Dès lors trois types de comportements peuvent être envisagés pour l'acide de Lewis : **(A)** interaction de type ligand Z de l'acide de Lewis avec le métal, **(B)** interaction de l'acide de Lewis avec un substrat du milieu réactionnel, **(C)** interaction de l'acide de Lewis avec un autre ligand ancillaire du métal.

Schéma 2: haut : structure schématique des trois types d'interactions envisageables pour l'acide de Lewis du ligand ambiphile; bas : exemples représentatifs de la littérature pour chaque type de structure (I,¹ II,² III³).



Comme nous le verrons par la suite, ces trois types de comportements sont déjà connus pour des systèmes où l'acide de Lewis et le complexe métallique constituent deux systèmes distincts, autrement dit lorsque l'acide de Lewis n'est pas inclus au sein d'un ligand ambiphile. L'aspect bimoléculaire a alors tendance à compliquer l'étude des interactions mises en jeu.

L'intérêt d'un ligand ambiphile, de par la présence d'un acide de Lewis pendant, est en premier lieu, a priori, de pouvoir reproduire de manière intramoléculaire ces trois types d'interactions et donc de faciliter leur étude, puis dans un second temps de comparer leur réactivité par rapport aux systèmes bimoléculaires, d'un point de vue stœchiométrique et catalytique.

L'objectif de ce travail de thèse est d'apporter une contribution en ce sens, tout d'abord en préparant de nouveaux ligands ambiphiles. Ceux-ci présentent un fragment acide de Lewis de type borane et un fragment base de Lewis de type pyridine ou phosphine. Puis de coordiner ces ligands sur des complexes de métaux de transition. Enfin de tester la réactivité de ces complexes.

Cette introduction bibliographique est composée de trois parties. La première s'attache à mettre en évidence la contribution des ligands ambiphiles à la compréhension des interactions métal→acide de Lewis de type ligand Z. La seconde partie est consacrée aux acides de Lewis en tant que co-catalyseurs dans le domaine de la catalyse par les métaux de transition, pour des systèmes bimoléculaires {complexe métallique / acide de Lewis}. Nous verrons que l'étude du rôle exact joué par l'acide de Lewis est délicate et l'apport des ligands ambiphiles à la compréhension de ces phénomènes fera l'objet d'une troisième partie. La discussion sera centrée sur les acides de Lewis du groupe 13 (B, Al,...), les boranes étant les acides de Lewis privilégiés dans la suite de ce travail.

Il convient, à ce niveau, d'effectuer une distinction entre deux sortes de ligands ambiphiles. Il existe en effet, deux manières d'obtenir un complexe présentant ce type de ligand. La première consiste à synthétiser une molécule ambiphile, puis la coordiner sur un complexe métallique. C'est l'approche privilégiée en particulier dans l'équipe de D. Bourissou et qui a été employée durant ces travaux de thèse. La seconde option consiste à

modifier un ligand préalablement coordonné sur un métal afin de le rendre ambiphile, par exemple en transformant un groupement borate en borane. Cette approche est en particulier utilisée dans le groupe de A. Hill et G. Erker comme nous le verrons par la suite. La différence entre les deux approches peut paraître minime, il convient cependant de garder à l'esprit que dans le second cas la génération in situ du ligand ambiphile peut imposer une contrainte dans le choix du précurseur métallique afin que la modification chimique du ligand soit possible. Dans la suite du chapitre, nous préciserons autant que possible lorsque les ligands ambiphiles sont synthétisés avant ou après coordination.

I

Les acides de Lewis comme ligands Z : interaction Métal → Acide Lewis

Avant d'analyser le rôle de ligands Z que peuvent jouer les acides de Lewis, nous allons présenter quelques notions sur l'acidité de Lewis des boranes.

I.1. Généralités sur l'acidité de Lewis des boranes

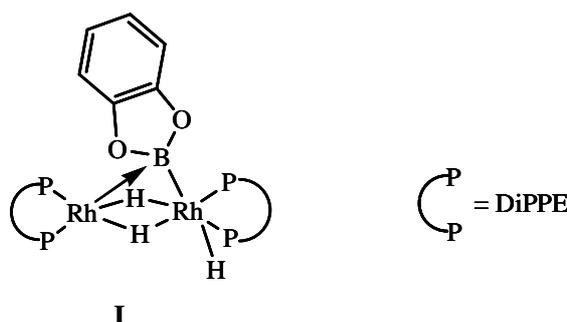
Un atome de bore trivalent présente une lacune électronique 2p responsable de son acidité de Lewis. Lorsque cette lacune est comblée par un doublet d'électrons en provenance d'une base de Lewis (L), le bore passe d'une hybridation sp^2 à une hybridation sp^3 .

Schéma 3: géométrie de l'atome de bore dans les états d'hybridation sp^2 (gauche) et sp^3 (droite)



La force de la liaison dative $L \rightarrow B$, également nommée liaison de coordination ou liaison donneur-accepteur dépend à la fois de la basicité du donneur et de l'acidité de l'accepteur. Elle peut être estimée en première approximation, *pour un système donné*, grâce à la longueur de la liaison et au paramètre dit de pyramidalisation du bore, qui constitue une bonne sonde de son degré d'hybridation. Ce paramètre est calculé en faisant la somme des angles RBR et est compris entre 360° et 327° . Autrement dit, plus cette somme est proche de 327° , plus l'interaction donneur-accepteur est forte. Il arrive cependant, dans de rares cas, qu'une telle interaction n'entraîne pas la pyramidalisation du borane. C'est le cas par exemple dans le complexe bimétallique $[Rh(DiPPE)(\mu-H)_2(\mu-Bcat)RhH(DiPPE)]$ (DiPPE = 1,2-bis(diisopropylphosphino)ethane) représenté dans le schéma ci-dessous, où la distance $Rh \rightarrow B$ vaut $2,444(9) \text{ \AA}$.⁴

Schéma 4: structure du complexe $[Rh(DiPPE)(\mu-H)_2(\mu-Bcat)RhH(DiPPE)]$



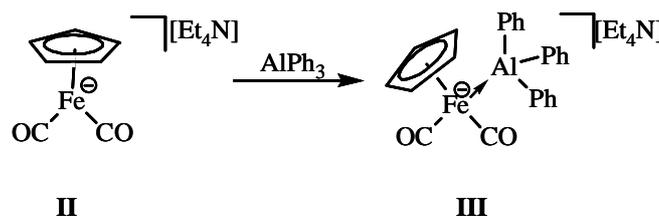
I.2. Systèmes bimoléculaires {complexe de métal de transition / acide de Lewis}

Les ligands Z, à l'inverse des ligands X et L formellement donneurs de un et deux électrons au centre métallique, interagissent par recouvrement d'une orbitale vacante avec une orbitale occupée du métal. Cette catégorie de ligands correspond donc en particulier aux acides de Lewis de la colonne 13 qui possèdent une lacune électronique. Nous allons examiner les rares exemples d'interaction intermoléculaire métal \rightarrow acide de Lewis de la colonne 13.

La méthode de choix pour caractériser une interaction directe métal \rightarrow acide de Lewis est l'obtention d'une structure cristallographique par diffraction des rayons X. En effet les méthodes spectroscopiques fournissent des informations qui peuvent s'avérer insuffisantes. A

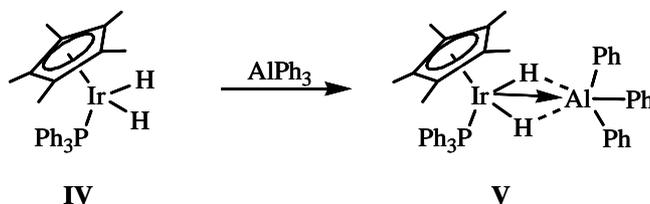
titre d'exemple, D. Shriver a postulé dans les années 60, sur la base d'une étude par spectroscopie infrarouge, une interaction tungstène → borane par réaction entre un complexe $[\text{Cp}_2\text{WH}_2]$ et BF_3 .^{5,6} Plus tard, la résolution de la structure cristallographique de ce complexe a montré qu'il s'agissait en fait de $[\text{Cp}_2\text{WH}_3]\text{BF}_4$.⁷ Dans la littérature, il existe très peu d'exemples d'association directe métal → acide de Lewis du groupe 13 intermoléculaire, caractérisés à l'état solide par diffraction des rayons X. Le premier, a été décrit par l'équipe de J. Burlitch en 1979. Il résulte de l'interaction du triphénylalanine avec un complexe anionique de fer à 18 électrons⁸ (cf. schéma 5). L'interaction $\text{Fe} \rightarrow \text{Al}$ est caractérisée par une distance de 2,510(2) Å et un atome d'aluminium pyramidal [$\Sigma\alpha\text{Al} = 336^\circ$]. Une interaction similaire a été postulée avec le triphénylborane, toutefois ce complexe n'a pas été caractérisé par diffraction des rayons X.

Schéma 5: complexe métal → acide de Lewis du groupe 13 : exemple de J. Burlitch



Le second exemple a été décrit par R. Bergman et R. Andersen en 1998.⁹ Il s'agit d'un complexe d'iridium à 18 électrons, présentant une liaison dative $\text{Ir} \rightarrow \text{AlPh}_3$ ($d(\text{IrAl}) = 2,684(2)$ Å, $\Sigma\alpha\text{Al} = 328^\circ$), ainsi que deux interactions pontantes $\text{Ir}-\text{H}-\text{Al}$.

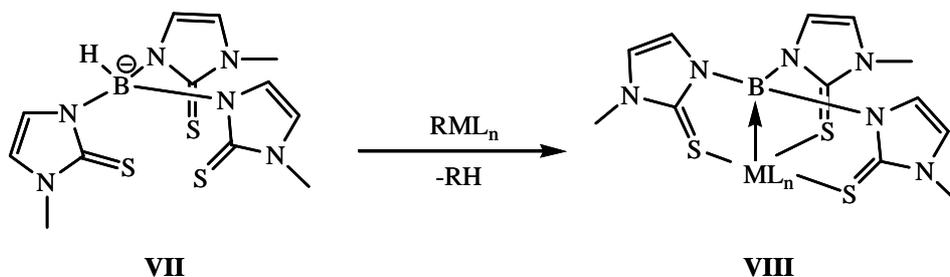
Schéma 6: complexe métal → acide de Lewis du groupe 13 : exemple de R. Bergman et R. Andersen



Enfin, signalons la description récente d'une interaction $\text{Pt} \rightarrow \text{AlCl}_3$ ($d(\text{PtAl}) = 2,3857(7)$ Å) dans le complexe $[(\text{PCy})_3\text{Pt} \rightarrow \text{AlCl}_3]$ obtenu dans l'équipe de H. Braunschweig.¹⁰

liaison M→B dative.¹² Ces ligands sont en effet susceptibles de se réarranger au sein d'un complexe métal alkyle tel décrit dans le schéma suivant, et présentent alors un caractère ambiphile.

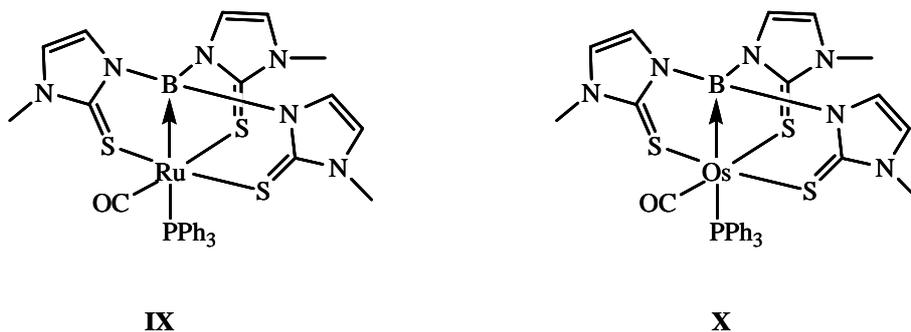
Schéma 9: synthèse et structure générale des complexes métallaboratranes



Des complexes métallaboratranes (Fe^0),¹³ (Ru^0),¹⁴ (Os^0),¹⁵ (Pd^0),¹⁶ (Rh^I),^{17,18} (Ir^I),¹⁸ (Pt^{II}),¹⁹ à 18 électrons et (Ni^I),²⁰ et (Co^I),²¹ respectivement à 17 et 16 électrons, ont ainsi été décrits, montrant une certaine versatilité de la liaison M→B vis-à-vis du métal et de son degré d'oxydation. Les structures obtenues par diffraction des rayons X, montrent une géométrie tétraédrique au niveau du bore et octaédrique distordue du centre métallique à l'exception des complexes de palladium, platine, cobalt et nickel qui adoptent une géométrie de type bipyramide à base triangulaire. Les longueurs de liaisons M→B sont comprises entre 2,09 et 2,18 Å, ce qui est de l'ordre de grandeur d'une liaison métal-boryl qui constitue l'élément de comparaison le plus proche. A titre d'exemple, la distance Os-B dans le complexe boryl [$\text{Os}(\text{BO}_2\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$] de 2,179(7) Å,²² est proche de la distance Os-B de 2,171(8) Å dans le complexe osmaboratranes décrit par A. Hill.¹⁵

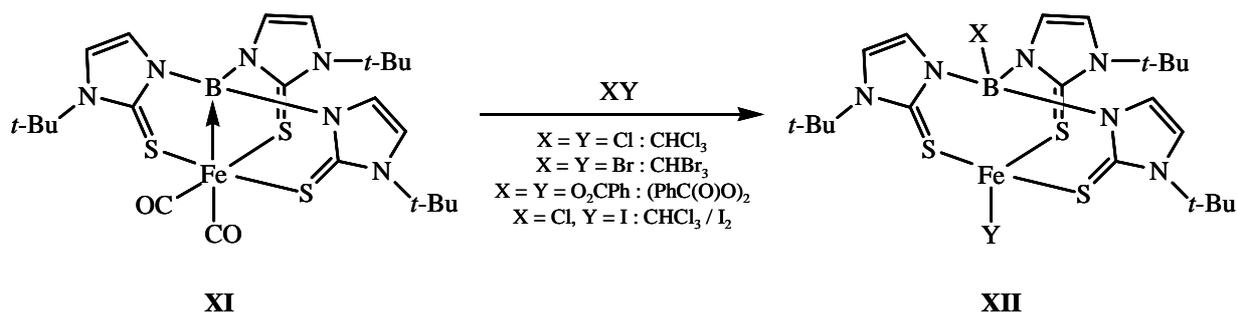
Comme la force de l'interaction M→B ne relève pas uniquement de la basicité du métal, mais également de la contrainte géométrique imposée par les ligands κ^4 dans ces complexes, il ne se dégage pas de tendance dépendant de la nature du métal. Par exemple pour des métallaboratranes équivalents du point de vue des ligands ancillaires, le passage du ruthénium à l'osmium entraîne une variation négligeable de la longueur de la liaison M→B [Ru-B: 2,161(5) Å¹⁴ et Os-B: 2,171(8) Å¹⁵].

Schéma 10 : structure des complexes ruthénaboratrane et osmaboratrane décrits par A. Hill^{14,15}



Signalons que G. Parkin a récemment étudié la réactivité de la liaison Fe→B dans un complexe ferraboratrane, vis-à-vis de dérivés halogénés et de peroxydes (cf. schéma 11).¹³

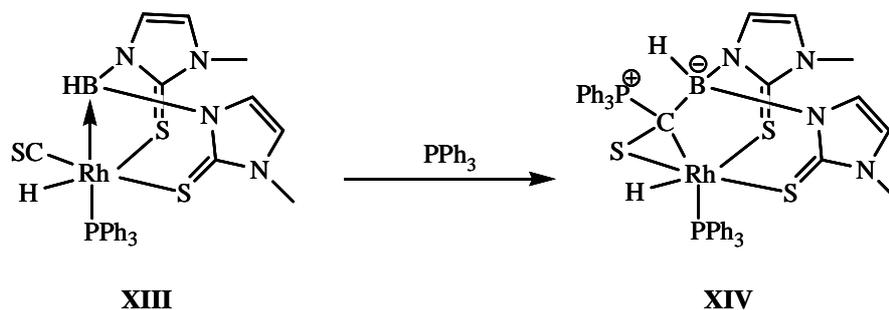
Schéma 11: exemple de réactivité sur la liaison métal→borane dans un complexe ferraboratrane



Il est intéressant de constater que la liaison dative fer→bore n'est pas inerte et peut subir formellement une addition 1,2. Les auteurs n'explicitent pas le mécanisme de la réaction.

Un second exemple de réactivité d'une liaison métal→borane a été rapporté par le groupe de A. Hill²³ pour un complexe rhodaboratrane avec un ligand κ^3 (cf. schéma 12).

Schéma 12: exemple de réactivité de la liaison métal→borane dans un complexe de rhodium



Les auteurs proposent le mécanisme suivant : le ligand thiocarbonyle CS migre depuis le centre métallique vers le borane. Par la suite, l'addition oxydante du ligand CS sur le rhodium s'accompagne de l'attaque d'une phosphine sur le carbone électrophile.

I.3.B. Ligands amphiphiles de type κ^3 et κ^2

Nous allons à présent nous focaliser sur des résultats extraits de la thèse de S. Bontemps réalisée sous la direction de D. Bourissou et G. Bouhadir, à l'Université Paul Sabatier de Toulouse,^{1,24-26} qui a étudié en particulier les interactions M→B avec des ligands de type κ^2 et κ^3 . Signalons que A. Hill et G. Parkin ont également mis en évidence un mode de coordination κ^3 , respectivement avec des ligands de type bis- et tris(azolyl)borate, les complexes d'iridium obtenus présentant une interaction M→B.^{27,18}

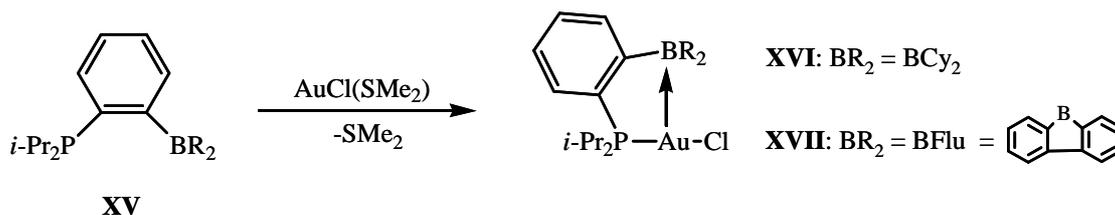
L'utilisation de ligands amphiphiles de types monophosphineboranes (mpB) κ^2 et diphosphineborane (dpB) κ^3 , a permis à S. Bontemps de préparer plusieurs séries de complexes, caractérisés par diffraction des rayons X, présentant des interactions métal→borane peu contraintes stériquement, relativement aux ligands κ^4 (cf. I.3.A.). Les considérations concernant la nature de la liaison dative M→B présentées ici s'appuient donc sur le fait que la force de cette liaison dépend davantage de la nature électronique du métal et de l'acide de Lewis que de la contrainte géométrique imposée par le ligand.

I.3.B.a. Influence de la nature de l'acide de Lewis

Une première corrélation entre la force de l'interaction M→B et l'acidité de Lewis du borane a pu être mise en évidence grâce à la coordination distincte de deux ligands amphiphiles

κ^2 monophosphineboranes, présentant respectivement un fragment acide de Lewis dicyclohexylborane (mpBCy₂) et borafleurène (mpBFlu), sur un précurseur d'or [AuCl(SMe₂)],¹ ce qui a conduit à la caractérisation des deux premiers complexes à 14 électrons présentant une interaction M→B (cf. schéma 13).

Schéma 13: Synthèse des complexes [AuCl(mpBCy₂)] (XVI) et [AuCl(mpBFlu)] (XVII)

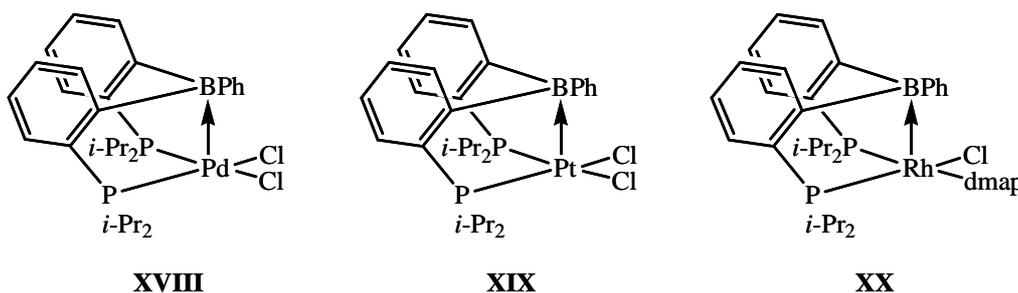


Il ressort des analyses par diffraction des rayons X que dans le cas de **XVI**, l'interaction Au→B est faible : le bore se pyramidalise peu ($\Sigma\alpha\text{B} = 358,6(12)^\circ$) et la distance Au→B est de 2,903(5) Å, ce qui est toutefois bien inférieur à la somme des rayons de Van der Waals (environ 3,7 Å). Dans **XVII**, la présence du borafleurène dont l'acidité de Lewis est supérieure à celle du dicyclohexylborane, entraîne une interaction Au→B plus forte : la distance Au-B de 2,663(8) Å est significativement plus courte et la somme des angles au bore est de 355,8(19)°. Des études théoriques ont également permis de confirmer la présence et la force relative de ces interactions Au→BR₂.¹

I.3.B.b. Etude de l'influence de la nature du métal

L'utilisation d'un ligand κ^3 diphosphineborane (dpB) a permis la préparation d'une série de trois complexes, d⁸, isoélectroniques et de géométrie équivalente.^{24,26}

Schéma 14: Structure des complexes [PdCl₂(dpB)] (XVIII), [PtCl₂(dpB)] (XIX), [RhCl(dmap)(dpB)] (XX) (dmap: p-diméthylaminopyridine)



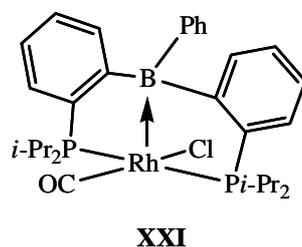
Les longueurs de liaisons métal→borane suivent l'ordre Pd-B (2,650(3) Å) > Pt-B (2,429(3) Å) > Rh-B (2,295(5) Å). Il en est de même pour la pyramidalisation de l'atome de bore ($\Sigma\alpha_B$ (Pd) = 354,9(9)° > $\Sigma\alpha_B$ (Pt) = 346,6(9)° > $\Sigma\alpha_B$ (Rh) = 340,2(12)°). L'interaction est donc dépendante de la nature du métal et semble en particulier se renforcer avec la basicité de celui-ci (basicité Pd < Pt < Rh). En effet cette dernière augmente en descendant dans une colonne et en parcourant une période de droite à gauche dans la classification périodique.²⁸⁻³⁰

Une première estimation de la réactivité de la liaison Rh→B dans le complexe **XX** a été réalisée. L'ajout d'un équivalent de dmap ou de bipyridine ne provoque pas de réaction.^{24,25} En particulier la liaison rhodium → borane n'est pas affectée. Dans le cas présent, elle est donc résistante à l'attaque nucléophile de base de Lewis de type pyridine.

I.3.B.c. Mise en évidence de l'effet σ attracteur de l'acide de Lewis

La propriété de sonde de densité électronique du ligand carbonyle a été utilisée ici. L'ajout d'un équivalent de ligand ambiphile diphosphineborane sur un fragment $\text{RhCl}(\text{CO})_2$, abouti au complexe **XXI**, qui présente une interaction Rh→B longue de 2,374(3) Å et la somme des angles au bore vaut 342,6(2)°.²⁶ Notons que contrairement aux complexes **XVIII**, **XIX** et **XX**, les deux phosphines du ligand diphosphineborane se positionnent cette fois-ci en trans l'une de l'autre.

Schéma 15: Structure du complexe $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{dpB})]$ (**XXI**)



La comparaison des spectres infrarouges de **XXI** et du complexe modèle $[\text{RhCl}(\text{CO})(i\text{-Pr}_2\text{PPh})_2]$ ne présentant pas de liaison Rh→B, montre que la fréquence de vibration de la liaison CO passe de 2002 cm^{-1} à 1967 cm^{-1} du premier au second. Cette différence de 35 cm^{-1} est significative de l'effet attracteur non négligeable du bore sur le centre métallique.

I.3.C. Bilan

Alors que les interactions métal-acide de Lewis de type ligand Z, caractérisées à l'état solide sont particulièrement rares pour les systèmes bimoléculaires, l'apport des ligands ambiphiles a été déterminant dans la compréhension des facteurs régissant celles-ci. La caractérisation de plusieurs complexes avec un ligand ambiphile présentant une liaison M→B, a permis en particulier d'avoir une meilleure connaissance des topologies d'espaces adaptées à l'approche de l'acide de Lewis vers le métal. Certaines des caractéristiques de cette interaction ont également été éclaircies. Ainsi elle semble plus forte avec la coordinence du ligand ($\kappa^4 > \kappa^3 > \kappa^2$), et présente une stabilité intrinsèque dans tous les cas. Par contre l'influence de la coordination du borane sur le degré d'oxydation du métal est encore sujet à discussion.³¹⁻³³ Ces progrès récents n'ont pas encore donné lieu à des applications tirant partie directement de l'interaction M→B ou de la diminution de la densité électronique sur le métal.

Nous allons dans la suite de ce chapitre examiner le rôle des acides de Lewis en tant que co-catalyseurs. Une place importante sera consacrée dans un premier temps aux systèmes bimoléculaires {complexe métallique / acide de Lewis}, qui sont largement décrits dans la littérature, cela afin d'avoir la vision la plus large possible des interactions et de la réactivité qui pourraient ensuite être rencontrées dans des systèmes {complexe métallique / ligand ambiphile}.

II

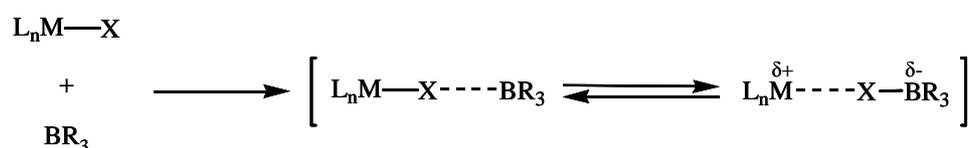
Les acides de Lewis comme co-catalyseurs

La présence d'un acide de Lewis du groupe 13 permet, dans un certain nombre de réactions catalysées par des complexes de métaux de transition, d'observer un effet coopératif positif du point de vue de la vitesse et/ou de la sélectivité de la réaction. Ceci a en particulier été mis en évidence (1) en polymérisation d'oléfines de type Ziegler-Natta,³⁴ (2) en hydrocyanation des oléfines,^{35,36} (3) en réaction de couplage C-C des vinylarènes,^{37,38} (4) en alkylation et amination des alcools allyliques,^{39,40} et (5) en cyclisation ou réaction d'addition sur des alcynes.⁴¹⁻⁴³ Dans la plupart des cas aucun mécanisme réactionnel n'a été démontré. Un point crucial est la variabilité de la quantité d'acide de Lewis utilisée (de catalytique, à un excès par rapport au substrat), ce qui rend la généralisation des mécanismes d'action de ces derniers impossible. Malgré tout, deux rôles distincts de l'acide de Lewis émergent suivant les réactions. Le premier consiste en la génération d'une espèce catalytique active. Ceci est observé en particulier en polymérisation des oléfines de type Ziegler-Natta. En ce qui concerne les autres réactions mentionnées ci-dessus, il semble que l'effet positif provienne de l'activation d'un substrat par l'acide de Lewis avant ou après son introduction dans la sphère de coordination du métal. Nous allons à présent détailler ces deux rôles.

II.1. Génération par les acides de Lewis du groupe 13 d'espèces actives en catalyse: exemple de la polymérisation des oléfines de type Ziegler-Natta

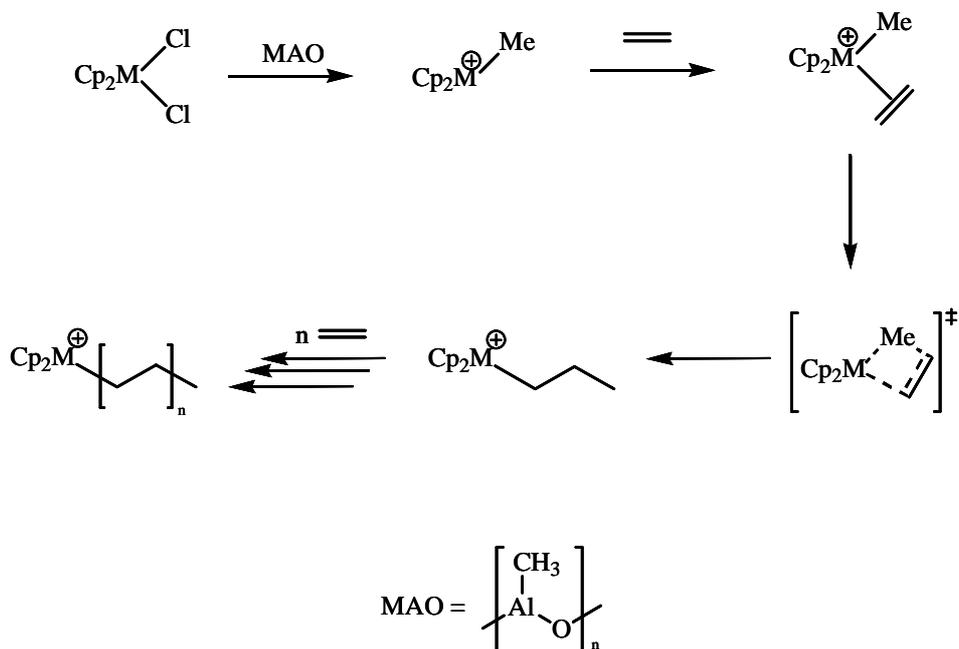
Le premier rôle des acides de Lewis en tant que co-catalyseur en chimie organométallique, se situe dans leur capacité à activer des liaisons Métal de transition – Ligand X (M-X). L'interaction d'un acide de Lewis avec un ligand X peut entraîner l'allongement, voir la rupture de la liaison M-X, pour conduire dans ce dernier cas à une paire d'ions.

Schéma 16: activation d'une liaison M-X par un borane



Ce type d'activation trouve sa principale application en polymérisation d'oléfines de type Ziegler-Natta catalysée par des complexes de métaux de transition. Cette réaction, découverte initialement par Ziegler et Natta^{44,45} dans les années 1950 a connu un tournant décisif dans les années 80 avec l'utilisation du méthylaluminoxane (MAO).⁴⁶ Ce co-catalyseur acide de Lewis, associé à des systèmes métallocènes de type Cp₂MCl₂, permet d'obtenir une polymérisation efficace et tolérante vis-à-vis de nombreuses oléfines. La structure du MAO et son action sur le centre métallique sont encore sujets à discussions.^{47,48} Toutefois le mécanisme généralement admis lui fait jouer un rôle d'activateur pour générer une espèce métallique alkyle cationique effectivement active dans le cycle catalytique.³⁴

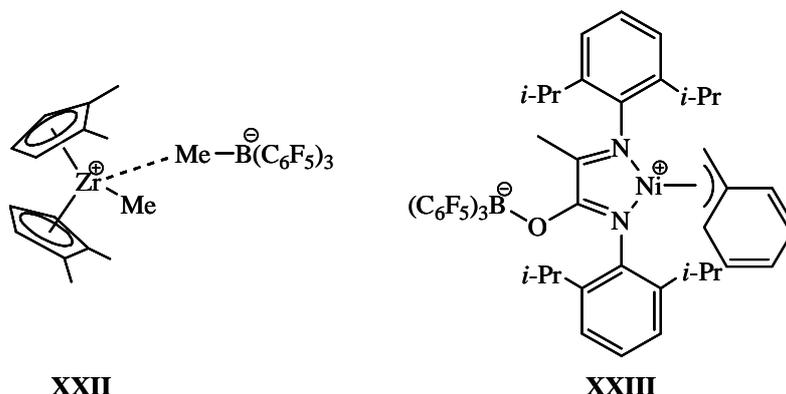
Schéma 17: cycle catalytique simplifié de la polymérisation d'éthylène



Une connaissance fine de l'étape d'activation de la liaison zirconium-méthyle par un acide de Lewis (A.L.) est recherchée, car la structure de l'adduit $[\text{M-Me-(A.L.)}]$, ou de la paire d'ions $[\text{M}^+][\text{Me-(A.L.)}^-]$ obtenue, est en partie responsable de l'activité du catalyseur et des caractéristiques du polymère.⁴⁷

Une avancée significative dans ce domaine a eu lieu lorsque le groupe de T. Marks a fait réagir $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ sur le complexe Cp_2ZrMe_2 , ce qui a conduit à un adduit, caractérisé par diffraction des rayons X, dans lequel l'un des méthyle est en interaction forte avec le borane ($\text{H}_3\text{C-B} = 1,663(5) \text{ \AA}$, $\Sigma\alpha\text{B} = 332,8(9)^\circ$)⁴⁹ (cf. schéma 18). L'allongement de la liaison entre le zirconium et le méthyle activé ($\text{Zr-CH}_3\text{B} = 2,549(3) \text{ \AA}$), par rapport à celui qui ne l'est pas ($\text{Zr-CH}_3 = 2,252(4) \text{ \AA}$), est de plus de $0,3 \text{ \AA}$. A une exception près,⁵⁰ la caractérisation d'une telle structure à l'état solide est unique. Signalons également un exemple de complexe de nickel décrit par G. Bazan, où l'acide de Lewis $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ se coordine sur une fonction carbonyle d'un ligand α -iminocarboxamide, ce qui rend formellement le centre métallique cationique par effet mésomère⁵¹ (cf. schéma 18).

Schéma 18: mise en évidence de la génération d'espèces cationiques par des boranes : à gauche exemple de T. Marks;⁴⁹ à droite exemple de G. Bazan⁵¹



Ces deux complexes sont actifs en polymérisation d'oléfines.

Les acides de Lewis sont également utilisés en tant que co-catalyseurs afin d'activer des substrats. Nous allons à présent examiner cet autre rôle.

II.2. Interaction de l'acide de Lewis avec un substrat

Dans la plupart des réactions mentionnées dans l'introduction de cette partie, à l'exception notable de la polymérisation des oléfines, l'effet positif du point de vue de la vitesse ou de la sélectivité obtenu en présence d'un acide de Lewis semble dû à l'activation d'un substrat avant ou après son introduction dans la sphère de coordination du métal. Cependant comme nous l'avons déjà mentionné, les mécanismes d'action précis des acides de Lewis sont mal connus et difficiles à généraliser compte-tenu des quantités variables de co-catalyseur introduites suivant les études. Il est de plus possible que les acides de Lewis interviennent à plusieurs niveaux au cours d'un cycle catalytique. Afin d'obtenir davantage d'informations, plusieurs groupes de recherches se sont intéressés à l'influence de l'acide de Lewis sur une étape réactionnelle précise. Nous allons détailler plusieurs études allant dans ce sens.

II.2.A. Accélération de la vitesse d'addition oxydante

A l'instar de la polymérisation des oléfines de type Ziegler-Natta, l'hydrocyanation des oléfines et des cyanooléfines constitue un autre grand procédé industriel tirant partie de

co-catalyseurs acide de Lewis. Par exemple l'adiponitrile ($\text{NC}(\text{CH}_2)_4\text{CN}$) qui est l'un des constituants du nylon 6,6, est produit par hydrocyanation du butadiène. L'équipe de C. Tolman chez Du Pont de Nemours a mis en évidence le rôle positif du triphénylborane sur cette réaction avec un catalyseur de nickel en terme de vitesse de réaction, par augmentation de la concentration de l'espèce catalytique active dans le milieu. De plus les auteurs proposent que l'amélioration de la sélectivité en faveur du produit linéaire valorisable, soit due à l'effet stérique apporté par la coordination du borane dans l'intermédiaire $[\text{Ni-CN} \rightarrow \text{BPh}_3]$.³⁵

F. Lamy dans sa thèse de doctorat sous la direction de S. Sabo-Etienne et B. Chaudret s'est également intéressé au mécanisme de l'hydrocyanation d'oléfines catalysée par des complexes Ni^0 en présence d'acide de Lewis.³⁶ L'étude montre que (1) la pré-coordination de l'acide de Lewis via le doublet libre de l'azote de la fonction nitrile d'une cyanooléfine rend cet adduit meilleur ligand vis-à-vis du Ni^0 que ne l'est la cyanooléfine libre et (2) les acides de Lewis favorisent la rupture de la liaison C-CN des cyanooléfines produites dans le processus global d'hydrocyanation. W. Jones parvient à une conclusion similaire.⁵²

II.2.B. Accélération de la vitesse d'élimination réductrice

S. Nolan et K. Moloy ont montré que la coordination d'un acide de Lewis sur le groupement nitrile dans le complexe $[(\text{dppp})\text{Pd}(\text{CH}_2\text{TMS})(\text{CN})]$ (dppp : 1,3-bis(diphénylphosphino)propane) facilite, à 62°C , l'élimination réductrice de TMSCH_2CN .⁵³ Pour ce faire, ils ont préparé une série d'adduits $[(\text{dppp})\text{Pd}(\text{CH}_2\text{TMS})(\text{CN} \rightarrow \text{ER}_3)]$ avec différents boranes et alanes (ER_3).

Schéma 19: formation (1) et thermolyse (2) de complexes $[(\text{dppp})\text{Pd}(\text{CH}_2\text{TMS})(\text{CN} \rightarrow \text{ER}_3)]$

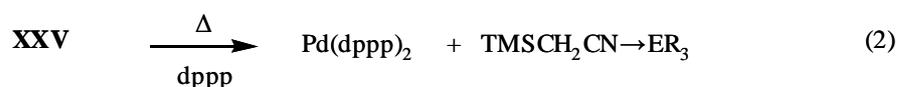
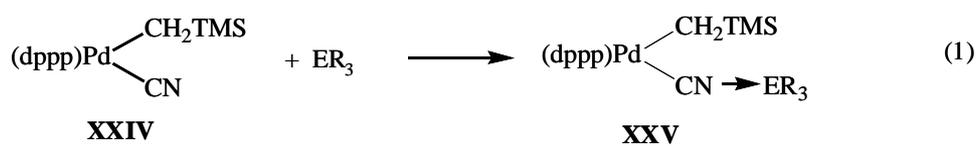


Tableau 1: constante de vitesse de la réaction (2) en fonction de l'acide de Lewis

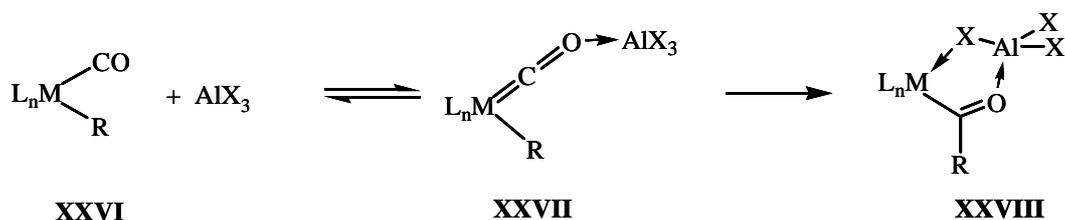
Acide de Lewis	k (s ⁻¹) à 62°C
Sans	5,8.10 ⁻⁶
BEt ₃	1,2.10 ⁻⁵
BPh ₃	3,3.10 ⁻⁵
AlEt ₃	1,2.10 ⁻⁴
B(C ₆ F ₅) ₃	1,3.10 ⁻⁴
AlPh ₃	3,4.10 ⁻⁴

La cinétique de l'élimination réductrice croît donc de un à deux ordres de grandeur suivant la force de l'acide de Lewis.⁵⁴ Cet effet semble dû à la diminution de la densité électronique sur le carbone de la fonction nitrile par coordination de l'acide de Lewis sur cette dernière, ce qui favorise l'attaque nucléophile du groupe alkyle. Le groupe de J. Hartwig parvient à une conclusion similaire dans une étude plus récente.⁵⁵

II.2.C. Accélération de la vitesse d'insertion

F. Basolo et D. Shriver, ont montré que les halogénures d'aluminium augmentent la vitesse d'insertion d'un groupement carbonyle dans une liaison métal-alkyle, pour aboutir à un complexe acyle de type **XXVIII** (cf. schéma 20).⁵⁶

Schéma 20: insertion d'un groupement carbonyle assistée par un halogénure d'aluminium



L'hypothèse formulée pour expliquer cette accélération est que la coordination de l'alane sur l'oxygène du carbonyle, stabilise l'état de transition de l'insertion de ce dernier, et donc diminue l'énergie d'activation. L'obtention d'une structure cristallographique d'un complexe de type **XXVIII** [(CO)₄Mn(MeCOAlBr₃)]⁵⁷ confirme que l'un des bromes de l'alane vient combler la lacune électronique générée par migration du carbonyle dans la

liaison Mn-CH₃. La distance manganèse-brome dans ce complexe est de 2,579(9) Å, et de 2,526(5) Å dans un complexe modèle [BrMn(CO)₄]₂ sans alane.

II.3. Bilan

Comme nous venons de le voir, les acides de Lewis en tant que co-catalyseurs peuvent générer l'espèce active en catalyse par activation d'une liaison métal-ligand X, ou bien accélérer certaines étapes réactionnelles par activation de substrat. Compte-tenu des enjeux scientifiques et économiques liés en particulier à la polymérisation des oléfines, une meilleure connaissance de ces mécanismes est souhaitée. A cette fin, plusieurs groupes de recherches se sont tournés vers les ligands ambiphiles afin d'avoir un meilleur contrôle de l'approche de l'acide de Lewis.

III

Les ligands ambiphiles en tant que co-catalyseurs

Les contributions tirant partie des ligands ambiphiles en tant que co-catalyseurs sont à ce jour encore peu nombreuses. Deux types de comportement de l'acide de Lewis dans les systèmes {complexe métallique / ligand ambiphile} peuvent cependant être distingués : tout d'abord comme point d'ancrage pour un substrat, ou bien comme activateur intramoléculaire de liaisons M-X.

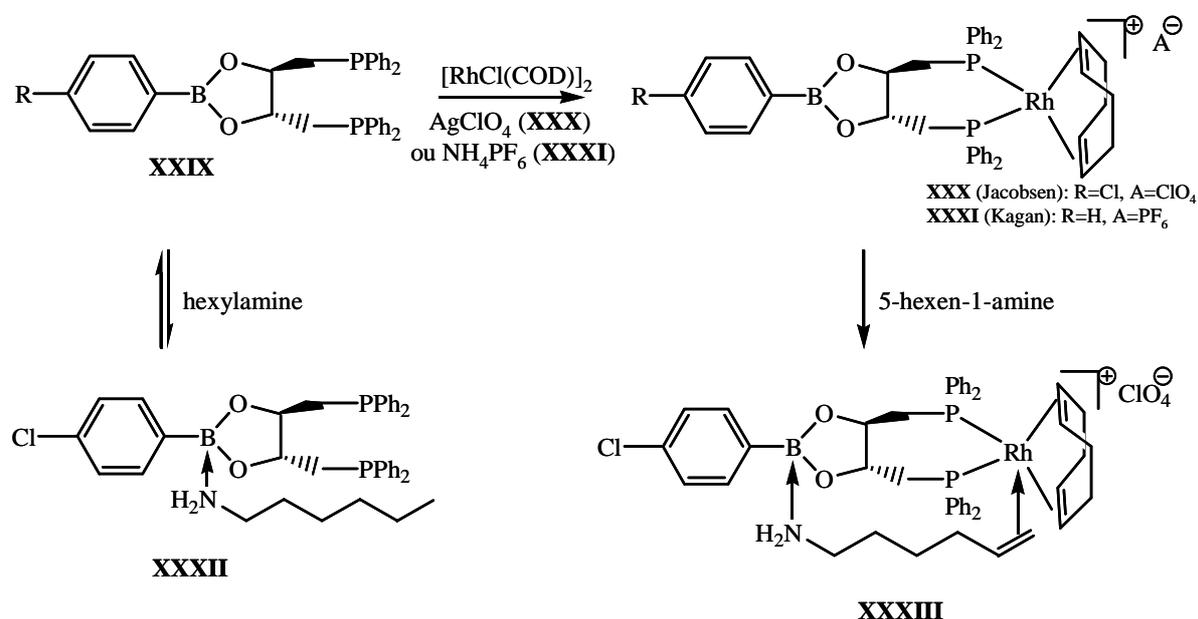
III.1. Les ligands ambiphiles comme point d'ancrage pour un substrat

Dans cette partie trois exemples de systèmes {complexe métallique / ligand ambiphile} où l'acide de Lewis sert de point d'ancrage pour un substrat de type base de Lewis vont être examinés.

III.1.A. Premier exemple de sélectivité du mode de coordination assistée par un ligand ambiphile et application en catalyse

En 1993, H. Kagan et E. Jacobsen ont simultanément mais indépendamment introduit un fragment borane sur un ligand DIOP,⁵⁸ en remplaçant le diméthylméthylène par un groupement boroaryle.^{2,59} Le groupe de E. Jacobsen s'est focalisé sur la chimie de coordination de cette bora-DIOP, montrant, dans un premier temps, que l'ajout d'hexylamine sur le ligand seul aboutissait à une réaction incomplète de coordination de l'amine sur le borane.² Par la suite la coordination de ce ligand ambiphile sur un précurseur RhCl(COD) a conduit au complexe **XXX** (cf. schéma 21). Les auteurs proposent que l'ajout de 5-hexèn-1-amine à **XXX** conduise à un complexe (**XXXIII**) présentant une double interaction amine-borane et oléfine-rhodium, qui a été identifiée par examen des déplacements chimiques des protons vinyliques du substrat.

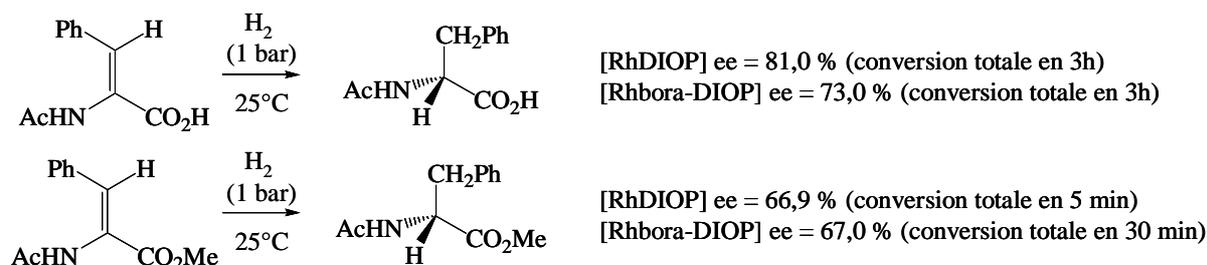
Schéma 21: coordination de dérivés amines sur le ligand bora-DIOP et le complexe $[Rh(COD)(bora-DIOP)]ClO_4$ (**XXX**)



L'intérêt de **XXXIII** réside dans la coordination du fragment amine du substrat par le bore, qui peut potentiellement induire une sélectivité lors d'une réaction d'addition sur la liaison C=C oléfinique. Le groupe de H. Kagan a étudié cette question en comparant les activités catalytiques du complexe $[Rh(COD)(bora-DIOP)]PF_6$ (**XXXI**) et d'un complexe

témoin $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{DIOP})]\text{PF}_6$ ne présentant pas d'acide de Lewis pendant, dans des réactions d'hydrogénation asymétrique.⁵⁹

Schéma 22: tests catalytiques d'hydrogénation asymétrique : comparaison $[\text{Rh}(\text{bora-DIOP})]$ et $[\text{RhDIOP}]$



L'excès énantiomérique s'avère être légèrement plus faible dans le cas de l'hydrogénation de la N-acétyldeshydrophénylalanine par le complexe $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{bora-DIOP})]\text{PF}_6$ que par $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{DIOP})]\text{PF}_6$. Notons qu'il y a eu un changement de solvant entre ces deux tests (éthanol dans le premier, méthanol dans le second). Les activités catalytiques sont par contre identiques, ce qui n'est pas le cas pour l'hydrogénation de l'ester méthylique correspondant, où la conversion est six fois plus lente avec le complexe $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{bora-DIOP})]\text{PF}_6$, par rapport au complexe témoin sans borane. Les excès énantiomériques sont du même ordre de grandeur.

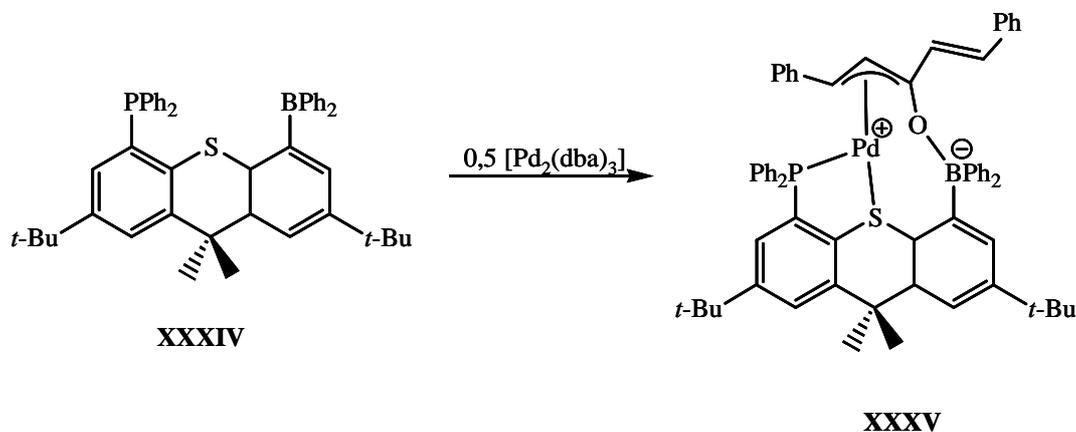
Ces résultats pionniers dans le domaine de la chimie organométallique des ligands amphiphiles ont montré qu'il est possible de coordonner sélectivement la fonction alcène de la 5-hexène-1-amine sur le centre métallique mais n'ont pas permis de mettre en évidence pour ce système un effet coopératif positif du ligand amphiphile en catalyse.

III.1.B. Second exemple de sélectivité du mode de coordination assistée par un ligand amphiphile

En 2006, le groupe de D. Emslie a décrit un résultat proche de celui de Jacobsen (cf. III.1.A.).⁶⁰ Un ligand amphiphile présentant une phosphine et un thioéther qui assurent une coordination bidente, et un fragment borane pendant a été développé. Après coordination sur

un précurseur $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$, ($\text{dba} = \textit{trans,trans}$ -dibenzylideneacetone), le complexe zwitterionique **XXXV** est obtenu (cf. schéma 23).

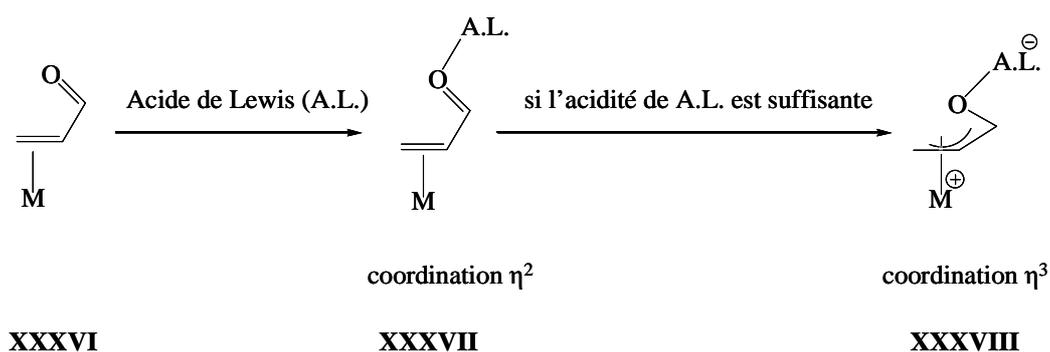
Schéma 23: synthèse du complexe zwitterionique **XXXV**



La structure cristallographique obtenue pour **XXXV**, montre qu'un groupement dba reste coordonné au palladium. La coordination de l'oxygène au bore a conduit à la formation du borate et de l'allyle, ce qui entraîne l'oxydation formelle du Pd^0 en Pd^{II} .

L'obtention de cette structure allyle est remarquable lorsqu'on la compare avec les résultats obtenus pour des systèmes bimoléculaires {complexe métallique / acide de Lewis} par S. Ogoshi et H. Kurosawa. Ceux-ci ont étudié le mode de coordination de composés carbonylés α, β -insaturés $\text{PhCH}=\text{CHCOCH}_3$ et $\text{PhCH}=\text{CHCHO}$, sur un complexe $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2$ en présence de plusieurs acides de Lewis.⁶¹ Initialement, la liaison $\text{C}=\text{C}$ de l'énone est coordonnée de manière η^2 sur le palladium. La coordination d'un acide de Lewis sur l'oxygène de la fonction carbonyle peut, suivant la force de l'acidité et l'encombrement de l'énone, entraîner une coordination η^3 -allyle avec oxydation formelle du palladium (cf. schéma 24).

Schéma 24: modes de coordination d'un composé carbonyle α, β -insaturé en présence d'un acide de Lewis (A.L.)



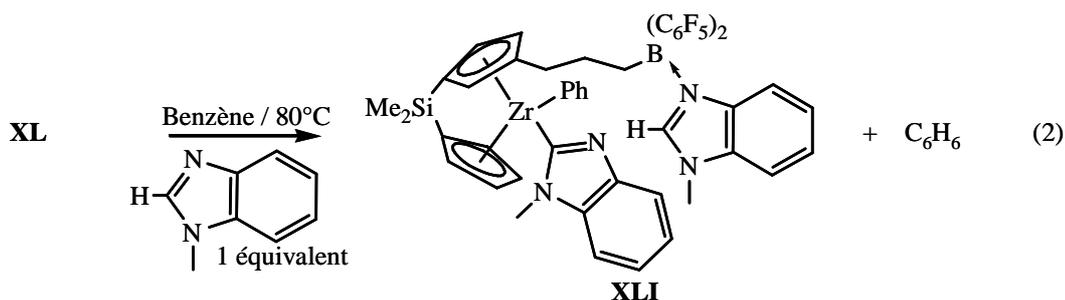
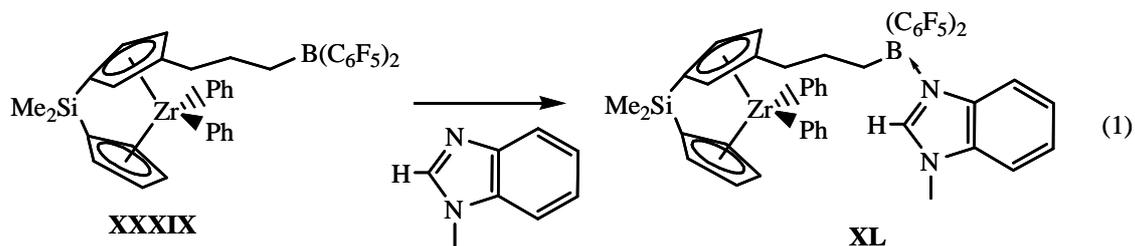
Les auteurs montrent que la coordination allyle ne peut être obtenue que par coordination d'un borane suffisamment acide tel $B(C_6F_5)_3$ sur l'énone peu encombrée du complexe $[Pd(PPh_3)_2(PhCH=CHCHO)]$ ($d(Pd-CO) = 2,413(4) \text{ \AA}$).

Par comparaison la coordination η^3 -allyle ($d(Pd-CO) = 2,337(3) \text{ \AA}$) est obtenue dans la contribution de D. Emslie, avec un ligand dba plus encombré et un borane moins acide de Lewis (équivalent à BPh_3). Les auteurs proposent que la contrainte stérique imposée par le ligand ambiphile rigide, et en particulier la proximité entre le borane et le palladium soient à l'origine de l'obtention favorisée de l'allyle. Aucune réactivité d'allyle n'a pu être mise en évidence, puisque **XXXV** ne réagit pas avec $HNEt_2$, et PhC_2H .

III.1.C. Exemple d'activation de liaison C-H assistée par un borane pendant

En 2004, le groupe de G. Erker a préparé un complexe de zirconium présentant un borane pendant **XXXIX** (cf. schéma 25). Ici le ligand ambiphile n'est pas synthétisé de manière préalable à la coordination au zirconium, mais est obtenu par hydroboration du dérivé ansa-zirconocène insaturé correspondant. L'ajout d'un équivalent de N-méthylbenzimidazole sur **XXXIX** conduit au complexe **XL** où le substrat est coordonné au borane pendant. La thermolyse de ce complexe en présence d'un second équivalent de N-méthylbenzimidazole conduit à l'addition oxydante de la liaison N_2C-H du substrat sur le centre métallique et perte de benzène (**XLI**).⁶²

Schéma 25: coordination (1) et activation (2) d'un dérivé benzimidazole par un complexe de zirconium présentant un borane pendent.



La coordination au borane du benzimidazole, diminue la densité électronique sur ce dernier par effet σ attracteur, ce qui active la liaison N_2C-H . D'après les auteurs, cette activation entraînerait par thermolyse l'addition du benzimidazolyl sur le zirconium. Ceci constitue le premier exemple d'activation d'une liaison C-H assistée par un ligand ambiphile.

Ces quelques exemples bénéficiant de l'utilisation de ligands ambiphiles apportent encore peu de clés de compréhension supplémentaires concernant le rôle des acides de Lewis dans l'activation de substrats. Par contre ils permettent d'envisager de nouvelles stratégies pour ces activations.

Nous allons à présent examiner la capacité des ligands ambiphiles à activer des liaisons métal – ligand X (M-X).

III.2. activation intramoléculaire de liaisons M-X par des ligands ambiphiles

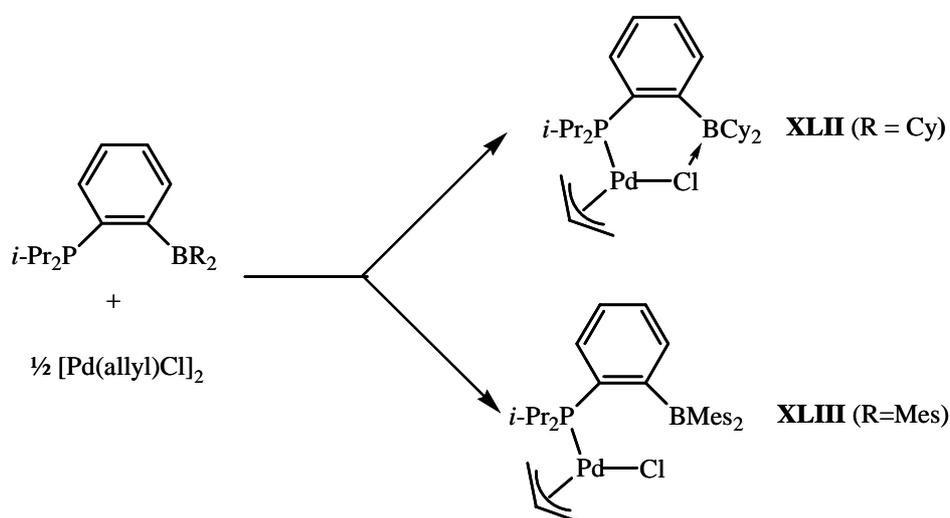
Nous avons vu (cf. II.1) que l'activation des liaisons métal-ligand X par un acide de Lewis est une étape clé du mécanisme de polymérisation des oléfines de type Ziegler-Natta. Afin de mieux comprendre cette étape, l'utilisation de ligands ambiphiles pourrait s'avérer déterminante car elle permet de mieux contrôler l'approche de l'acide de Lewis.

III.2.A. Activation de liaisons métal-chlorure

S. Bontemps durant sa thèse de doctorat, a résolu plusieurs structures cristallographiques de complexes ayant un ligand ambiphile monophosphineborane (mpB) κ^2 coordonné, dans le but d'étudier l'interaction entre un borane et un ligand X ainsi que l'activation M-X résultante.²⁴

Deux complexes $[\text{PdCl}(\text{allyl})(\text{mpBR}_2)]$ **XLII** (R = cyclohexyle) et **XLIII** (R = mésityle) ont été synthétisés (cf. schéma 26). Les structures cristallographiques montrent une interaction $\text{Cl} \rightarrow \text{BCy}_2$ pour **XLII** ($d(\text{ClB}) = 2,165(2) \text{ \AA}$ et $\Sigma\alpha\text{B} = 349,1^\circ$), alors que pour **XLIII**, le groupement dimésitylborane reste pendant. Alors que l'interaction $\text{Cl} \rightarrow \text{B}$ entraîne, dans le cas de **XLII**, la formation d'un cycle à six chaînons stable, l'encombrement stérique des substituants du borane est donc un facteur susceptible d'empêcher sa formation. Les distance Pd-Cl sont très proches : $2,3516(5) \text{ \AA}$ dans **XLII** et $2,3702(9) \text{ \AA}$ dans **XLIII**.

Schéma 26: synthèse des complexes **XLII** et **XLIII**



Un complexe $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{mpBCy}_2)]$ présentant une interaction $\text{Cl} \rightarrow \text{B}$, a également été caractérisé. La distance Cl-B est de 2,109(4) Å et le bore est pyramidal ($\Sigma\alpha\text{B} = 343,5(9)^\circ$). La comparaison des deux liaisons Pd-Cl montre que l'interaction $\text{Cl} \rightarrow \text{B}$ n'entraîne pas d'allongement de la liaison $\text{Pd-Cl}(\text{BCy}_2)$, mais au contraire, un léger raccourcissement de 0,02 Å par rapport à celle non affectée par la coordination du borane ($\text{Pd-Cl} = 2,280(1)$ Å et $\text{Pd-Cl}(\text{BCy}_2) = 2,304(1)$ Å), ce qui était déjà observable en comparant **XLII** et **XLIII**.

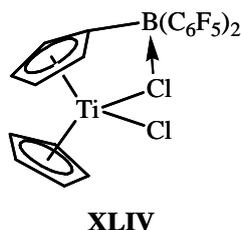
Une étude théorique par DFT (BP86) a été menée sur un complexe modèle $[\text{PdCl}_2(\text{PMe}_3)(o\text{-(PMe}_2\text{)C}_6\text{H}_4(\text{BMe}_2))]$ où les groupements phényles et isopropyles des phosphines ainsi que les groupements cyclohexyles du bore ont été remplacés par des méthyles. L'un des minima sur la surface d'énergie potentielle présente une interaction $\text{Cl} \rightarrow \text{B}$. Celle-ci n'entraîne aucun allongement de la liaison Pd-Cl ($\text{Pd-Cl}(\text{BMe}_2) = 2,373$ Å, et $\text{Pd-Cl} = 2,377$ Å). Cette étude a également montré qu'il y a un transfert partiel d'un doublet non liant depuis le chlore vers le bore, mais que la charge sur le métal reste inchangée.

Nous aurions pu attendre que la coordination du bore au chlore entraîne un allongement de la liaison Pd-Cl , qui aurait été synonyme de son activation. Celle-ci semble a priori peu affectée dans les cas présentés ci-dessus.

Dans la littérature, on trouve trois autres exemples de complexes avec un ligand amphiphile, présentant une interaction $\text{Cl} \rightarrow \text{B}$ caractérisée par diffraction des rayons X. Nous allons les décrire.

Le premier exemple a été décrit par M. Bochmann en 2000. Il s'agit d'un complexe de type titanocène où un fragment $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ a été greffé sur un des ligands cyclopentadiényles et interagit avec l'un des chlorures présents sur le titane.⁶³

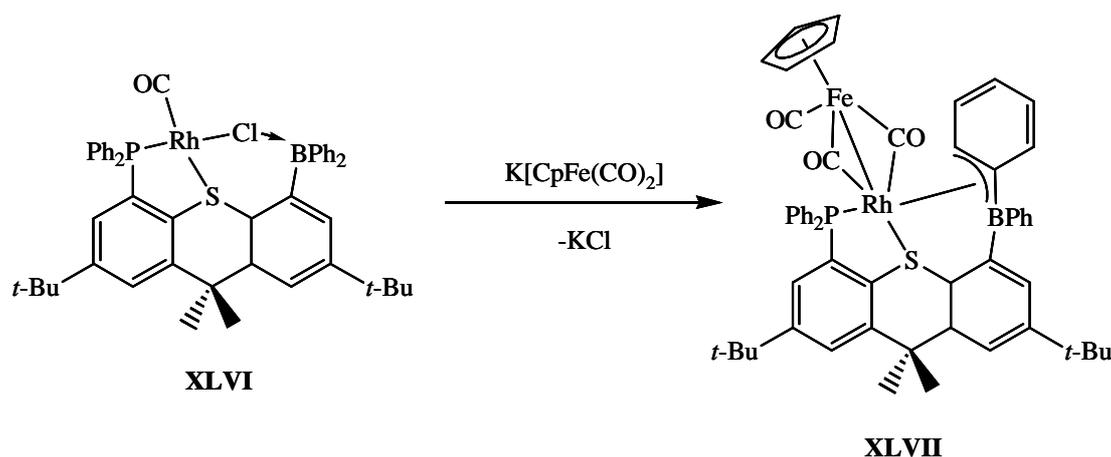
Schéma 27: structure du complexe de M. Bochmann



Ainsi, si l'encombrement autour de l'atome de bore le permet, l'interaction entre un ligand chlorure et le borane d'un ligand ambiphile entraîne la formation d'un métallacycle stable. Seul l'exemple du groupe de M. Bochmann permet d'observer une activation structurale métal-chlore. Soulignons qu'il est prématuré d'expliquer ce résultat uniquement par l'acidité supérieure du fragment $B(C_6F_5)_2$ par rapport à celle de BCy_2 et BPh_2 dans les autres cas. La géométrie du complexe peut également intervenir. Notons également que malgré l'absence d'activation structurale, c'est à dire d'allongement visible de la liaison M-Cl dans certains cas, il est envisageable que celle-ci soit activée du point de vue de sa réactivité : l'effet σ -attracteur du borane sur le chlore pourrait typiquement diminuer l'énergie d'activation de la cassure de la liaison M-Cl. Afin de vérifier cette hypothèse il conviendrait de tester la réactivité de cette liaison dans les complexes qui ne montrent pas d'activation structurale et de la comparer avec un complexe témoin sans borane.

En ce sens, signalons que l'équipe de D. Emslie en faisant réagir le composé $K[CpFe(CO)_2]$ sur **XLVI**, a réalisé l'abstraction du chlorure coordiné au borane.³ Le complexe résultant présente une interaction Rh-borane telle présentée dans le schéma suivant.

Schéma 29: exemple de réactivité sur une liaison pontante Rh-Cl \rightarrow B

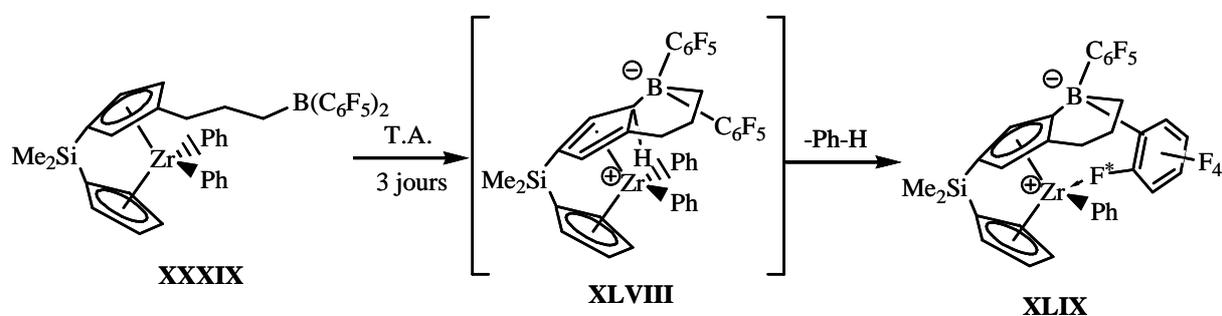


III.2.B. Activation d'une liaison métal-carbone

Si les exemples d'activations de liaisons métal-chlorure par des ligands ambiphiles n'ont pas donné lieu à la formation d'un centre métallique cationique (cf. III.2.A), il existe

dans la littérature un exemple de rupture d'une liaison zirconium-carbone assistée par un borane pendant. Nous avons déjà mentionné le complexe **XXXIX** synthétisé dans le groupe de G. Erker par hydroboration de l'ansa-zirconocène insaturé correspondant (cf. III.1.C.). Ce complexe, lorsque le borane n'est pas stabilisé par une base de Lewis, est instable en solution et évolue en quelques jours à température ambiante vers un complexe zwitterionique par perte d'une molécule de benzène⁶² (cf. schéma 30). La structure cristallographique de ce dernier montre des distances zirconium-fluor* et fluor*-carbone respectivement de 2,250(1) et 1,410(2) Å. A titre de comparaison, les longueurs des liaisons C-F non activées du groupement C₆F₅ sont comprises dans l'intervalle [1,33-1,35 Å].

Schéma 30: activation Zr-C assistée par un ligand ambiphile



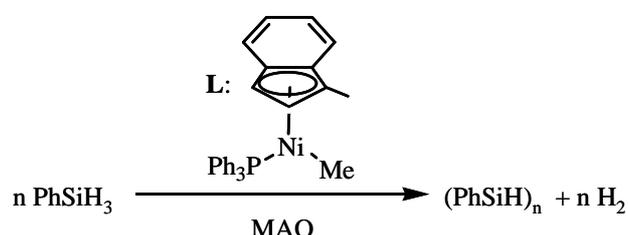
Cette réaction est propre et constitue le premier exemple de génération par un borane pendant, d'un centre métallique cationique caractérisé structurellement.

Les exemples d'activation de liaisons M-X par des ligands ambiphiles générés avant ou après coordination sur le métal sont donc peu nombreux, mais peuvent être envisagés comme une nouvelle stratégie pour des applications en catalyse. A notre connaissance, hormis la contribution de H. Kagan mentionné précédemment (cf. III.1.A.) qui se focalisait davantage sur la sélectivité, il n'existe qu'un seul autre exemple de complexe avec un ligand ambiphile cherchant à tirer partie de l'activation M-X par l'acide de Lewis en catalyse.

III.2.C. Application catalytique mettant en jeu l'activation intramoléculaire d'une liaison M-X par un alane

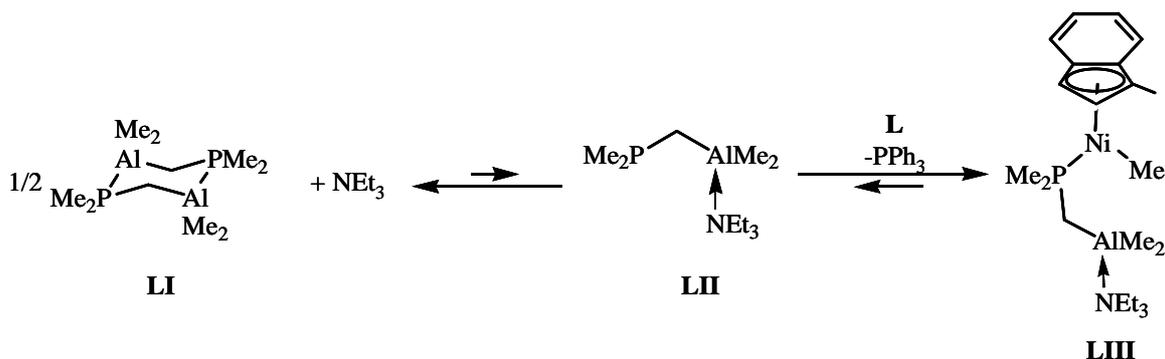
L'équipe de D. Zargarian s'est intéressée au rôle du MAO en tant qu'activateur pour la polymérisation déshydrogénante de silane catalysée par un complexe de type nickel(indényle).⁶⁵

Schéma 31: polymérisation déshydrogénante de silane catalysée par un complexe [(1-Me-Ind)Ni(CH₃)(PMe₃)] (**L**) et activée de manière intermoléculaire par le MAO



Afin obtenir une meilleure compréhension de l'étape d'activation de la liaison Ni-Me par le MAO, celui-ci a été remplacé par un composé ambiphile Me₂PCH₂AlMe₂⁶⁶ susceptible d'activer cette liaison de manière intramoléculaire. Mis en solution dans des solvants non coordinants, celui-ci est présent sous forme dimère [Me₂PCH₂AlMe₂]₂ (**LI**) par double interaction P→Al. La réaction de ce ligand ambiphile avec le complexe **L** n'entraîne visiblement aucune réaction puisque le spectre RMN ³¹P ne permet d'observer que les signaux des réactifs. Ceci est dû à la stabilité en solution du dimère [Me₂PCH₂AlMe₂]₂. L'ajout de triéthylamine dans le milieu favorise la dissociation du ligand dimère, en monomère et dans ces conditions les auteurs observent la formation incomplète du complexe [(1-Me-Ind)Ni(CH₃)(Me₂PCH₂AlMe₂)-NEt₃] (**LIII**), obtenu par déplacement de la triphénylphosphine du complexe **L** par la phosphine plus basique du ligand Me₂PCH₂AlMe₂. Ce complexe a été caractérisé par RMN, des expériences TOCSY ayant en particulier permis de confirmer la coordination de la phosphine du ligand au métal et celle de l'amine au borane.

Schéma 32: coordination du ligand ambiphile $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{AlMe}_2$ sur le complexe **L** en présence de triéthylamine



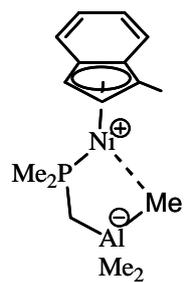
Les études de polymérisation déshydrogénante de silane ont montré que (1) le mélange stœchiométrique $\text{L}/\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{AlMe}_2$ est 50 fois plus actif que le complexe **L** seul et (2) le mélange stœchiométrique $\text{L}/\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{AlMe}_2/\text{NEt}_3$ est 170 fois plus actif que **L** seul.

Tableau 2: résultats des tests catalytiques en polymérisation de silane

Système	L	$\text{L}/\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{AlMe}_2$	$\text{L}/\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{AlMe}_2/\text{NEt}_3$
Fréquence de rotation (h^{-1})	11	554	1760

Bien que les auteurs n'aient pas identifié précisément la structure du complexe actif en catalyse, ils proposent que l'augmentation de l'activité catalytique provienne de l'activation intramoléculaire de liaison Ni-CH₃ dans le complexe $[(1\text{-Me-Ind})\text{Ni}(\text{CH}_3)(\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{AlMe}_2)]$ qui conduirait à la formation d'un complexe actif en catalyse. Celui-ci serait formé dans une proportion indétectable par RMN dans le premier cas et dans une proportion plus importante par ajout de NEt_3 , ce qui explique l'augmentation d'activité dans le second cas. Aucune espèce zwitterionique (**LIV**) telle que représentée dans le schéma suivant n'a été observée. Par contre, le suivi par RMN d'un mélange stœchiométrique de $[(1\text{-Me-Ind})\text{Ni}(\text{PPh}_3)(\text{CD}_3)]$ et $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{AlMe}_2$ a montré qu'il existait un échange Ni-CD₃/Al-CH₃, confirmant que le fragment alane est susceptible d'ioniser le centre métallique. Une étude plus récente de F. Fontaine sur le complexe $[\text{Cp}^*\text{RhMe}_2(\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{AlMe}_2)]$ aboutit à la même conclusion.⁶⁷

Schéma 33: complexe hypothétique actif en catalyse



LIV

Cette étude montre le potentiel de l'activation M-X intramoléculaire pour l'obtention de réactivités catalytiques intéressantes.

IV

Considérations générales sur ce travail de thèse

En 2004, au commencement de cette thèse, les travaux tirant partie des propriétés des ligands amphiphiles en chimie organométallique étaient peu nombreux, mais prometteurs. A ce titre, S. Bontemps dans le groupe de D. Bourissou avait commencé à mettre en évidence l'accessibilité des liaisons métal→borane avec des ligands amphiphiles phosphine / borane de type κ^3 et le premier exemple d'effet coopératif positif des ligands amphiphiles en catalyse venait d'être publié par D. Zargarian.⁶⁵ Il y avait en conséquence une envie forte et justifiée, de mesurer le potentiel de ces espèces à la fois en chimie de coordination et d'étudier leur réactivité. Une étape préliminaire nécessaire à la progression d'un domaine neuf comme celui-ci, est la synthèse d'un nombre suffisant de ligands amphiphiles et de complexes métalliques associés. Cette stratégie permet d'avoir un certain recul sur les structures et comportements susceptibles d'être rencontrés et en conséquence peut permettre, par la suite, d'aboutir plus facilement à des réactivités intéressantes.

A cette fin, nous nous sommes attachés à développer deux nouvelles familles de ligands amphiphiles pyridine/borane et phosphine/borane. Ce choix permet, d'une part de tirer partie des méthodes d'hétérofonctionnalisation classiques. En particulier, signalons que la chimie du bore est mieux connue que celle de l'aluminium également acide de Lewis de la colonne 13. D'autre part ce choix nous permet de bénéficier des propriétés magnétiques du

bore et du phosphore pour le suivi des réactions et la caractérisation de nouveaux composés par RMN. Par la suite, les propriétés de coordination de ces ligands sur des complexes de métaux de transition ont été étudiées, enfin la réactivité de ces complexes a été évaluée.

Cette thèse bénéficie en particulier des compétences en synthèse et coordination de ligands amphiphiles développée dans l'équipe de D. Bourissou depuis plusieurs années, ainsi que celles du groupe de S. Sabo-Etienne en chimie de coordination et en catalyse. Mes travaux expérimentaux ont bénéficié de l'éclairage de résultats théoriques obtenus grâce aux calculs effectués par Tahra Ayed, Khansaa Hussein et Jean-Claude Barthelat, à l'Université Paul Sabatier de Toulouse.

Chapitre 2 :

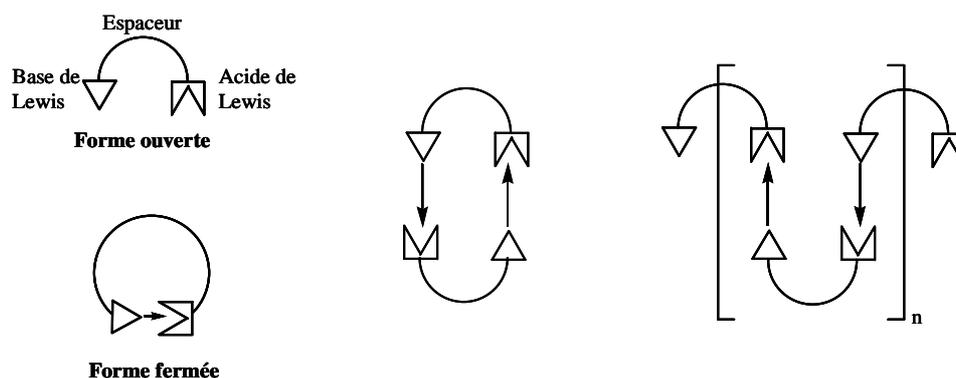
Synthèse, structure et coordination de ligands
ambiphiles pyridine / borane

I

Introduction

L'association au sein d'une même molécule d'une base et d'un acide de Lewis peut conduire à l'obtention de différentes structures par interaction de type donneur-accepteur. En premier lieu des associations intermoléculaires peuvent être envisagées. Deux molécules peuvent interagir via une double interaction tête-queue donnant naissance à un dimère. Des espèces oligomères de degré supérieur à deux peuvent également se former. De même une interaction donneur-accepteur intramoléculaire peut avoir lieu, ce qui conduit à une espèce monomère dite fermée, par opposition à un monomère ouvert sans interaction. L'obtention d'une forme préférentiellement à une autre dépend de la nature et de l'encombrement des sites donneur et accepteur, ainsi que de la structure de l'espaceur.

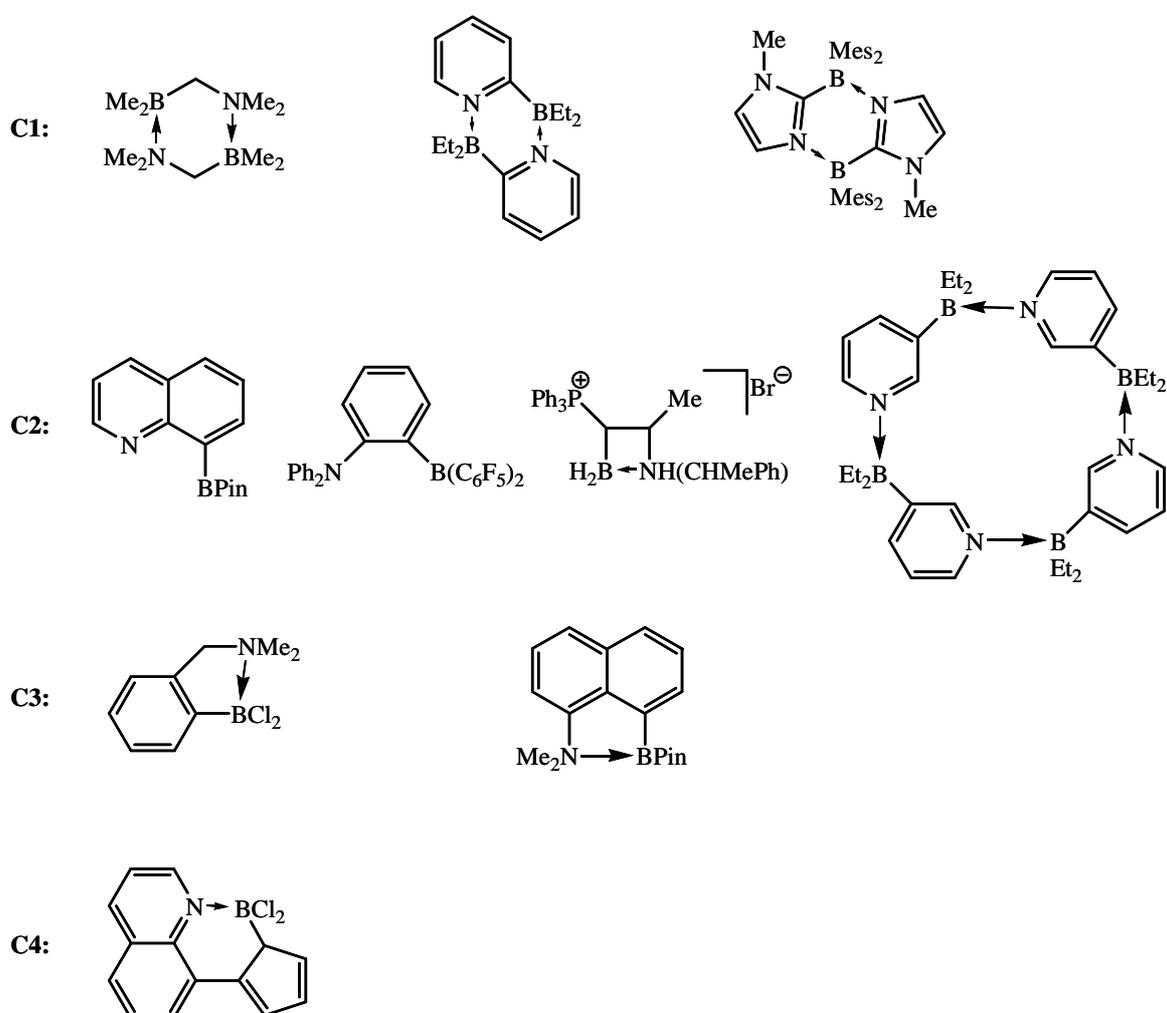
Schéma 1: structures générales adoptables par les ligands ambiphiles: de gauche à droite monomère ouvert et fermé, dimère, oligomère



Ce chapitre est consacré à l'étude d'une famille de ligands ambiphiles N/B comportant une pyridine comme base de Lewis et un borane comme acide de Lewis, séparés par un espaceur carboné.

Dans la littérature on trouve une dizaine de types de composés ambiphiles N/B. La liste suivante (cf. schéma 2) se focalise sur des espaceurs de 1 à 4 chaînons carbonés entre les sites donneurs et accepteurs.

Schéma 2: Les différents types d'espaceurs décrits, classés par nombre de carbone (Cn) entre la base et l'acide de Lewis: de haut en bas C1,^{68,69,70} C2,^{71,72,73,74} C3,^{75,76} C4⁷⁷

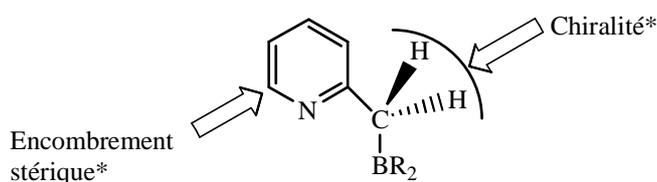


Au travers de ces exemples, on retrouve les comportements mentionnés ci-dessus pour des espèces ambiphiles en général. Nous avons choisi de développer une nouvelle famille de

composés ambiphiles de type 2-picolylborane (2-méthylpyridineborane), qui présentent deux chaînons entre l'atome d'azote et celui de bore.

L'intérêt de ce motif par rapport à ceux déjà existants est d'avoir un borane pendant relativement flexible grâce au méthylène relié à la pyridine, qui elle constitue un ligand classique en chimie organométallique et donc susceptible de se coordiner facilement à un métal de transition. Notons que deux modifications structurales principales peuvent être envisagées: (1) la fonctionnalisation de la position 1 de la pyridine, par exemple par un méthyle, peut apporter le cas échéant un encombrement stérique supplémentaire et (2) la chiralité peut être introduite au niveau du méthylène.

*Schéma 3: structure générale des 2-picolylboranes et des modifications potentielles**



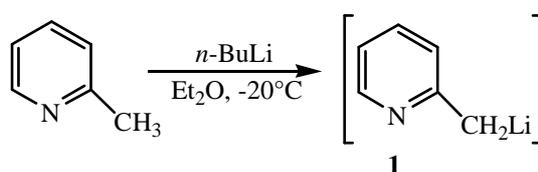
Avec un tel espaceur, l'obtention d'espèces dimères est envisagée par double interaction donneur-accepteur. Notons à titre de comparaison, que cette dimérisation sera moins favorable que pour un ligand de type 2-pyridylborane, où elle conduit à la formation d'un cycle à 6 chaînons. L'interaction intramoléculaire entre le bore et l'azote paraît moins probable compte-tenu de la tension du cycle à quatre chaînons généré.

II

Synthèse et structure de composés ambiphiles pyridine / borane

Dans cette partie, la stratégie générale de synthèse adoptée consiste à déprotoner la 2-picoline (2-méthylpyridine) par le *n*-butyllithium, isoler le lithien et par la suite, le faire réagir sur divers électrophiles borés. Dans la littérature, un protocole décrit la synthèse de l'adduit 2-picolylithium-2-picoline, isolé sous la forme d'un solide, par réaction d'un équivalent de *n*-butyllithium avec 2,5 équivalents de 2-picoline.⁷⁸ Nous avons adapté ce protocole en faisant réagir les réactifs en quantité stœchiométrique. Ainsi l'ajout d'un équivalent de *n*-butyllithium en solution dans l'hexane à une solution de 2-picoline dans l'éther à -20°C entraîne la précipitation 2-picolylithium (**1**). Celui-ci est isolé sous la forme d'un solide jaune avec un rendement de 48% sur une échelle de 3 grammes de 2-picoline. Ce faible rendement s'explique par la solubilité partielle de **1** dans le mélange éther/hexane et ce même à -20°C .

Schéma 4: synthèse de **1**



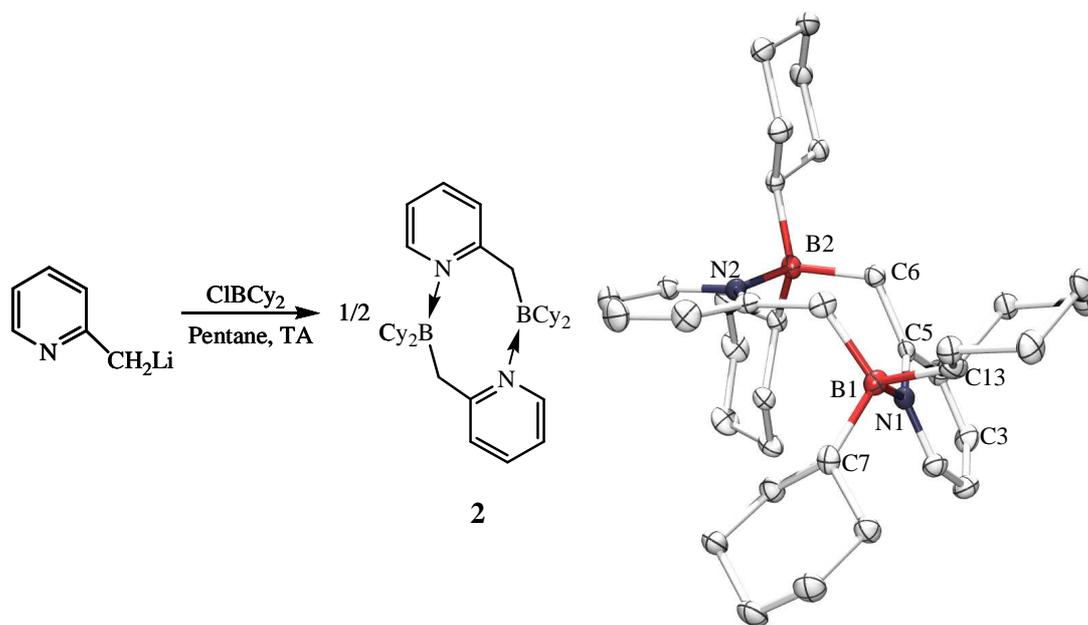
Par la suite, un piégeage électrophile par les composés chlorodicyclohexylborane (ClBCy₂), chlorocatécholborane (ClBCat) et (1R)-(-)-B-bromodiisopinocampéylborane (BrBDip₂), a permis de synthétiser trois dérivés de type 2-picolylborane.

II.1. Synthèse et structure du 2-picolylBCy₂

II.1.A. Etude à l'état solide et en solution

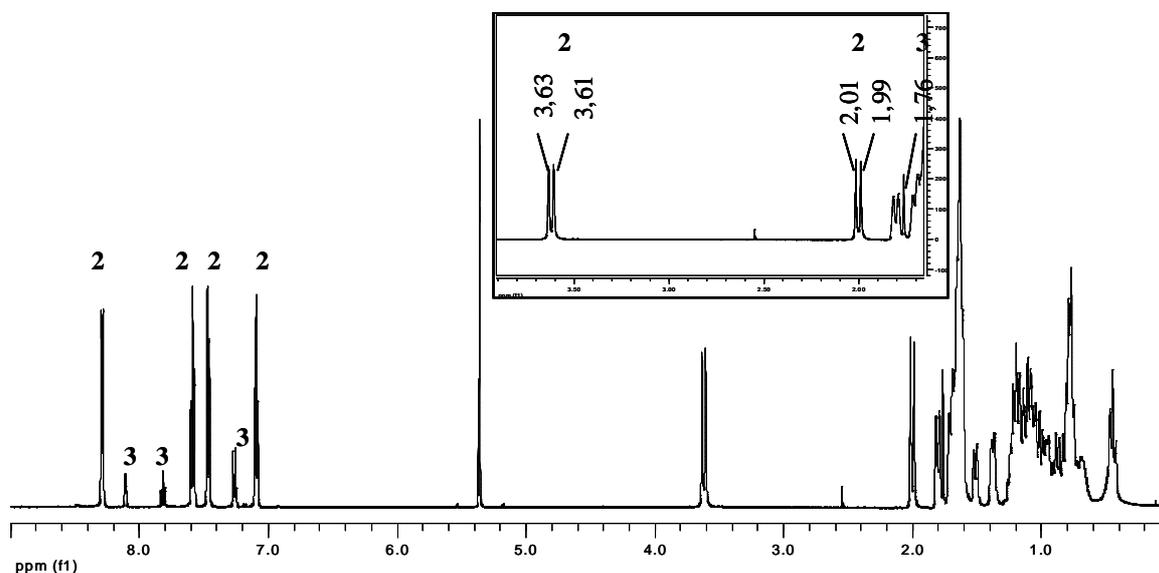
Le composé 2-picolylBCy₂ (**2**) est obtenu par ajout d'un équivalent de chlorodicyclohexylborane en solution dans l'hexane à une suspension de **1** dans le pentane. Le coproduit de cette réaction, LiCl, peut être éliminé par simple extraction de **2** par des solvants usuels (pentane, diéthyléther, toluène, CH₂Cl₂), cependant la solubilité limitée de ce dernier rend cette purification assez inefficace. Une extraction soxhlet par le CH₂Cl₂ est donc plus appropriée. De cette manière **2** est obtenu sous la forme d'un solide blanc, sensible à l'hydrolyse, avec un rendement de 60 %. L'obtention de monocristaux a permis une étude par diffraction des rayons X qui indique une structure dimérique du composé, résultant de la double interaction N→B de deux motifs 2-picolylBCy₂. Le cycle à huit chaînons adopte une structure coudée. Les deux distances B-N [1,664(3) et 1,659(3) Å] sont comparables à celles rapportées précédemment [1,585(2) - 1,638(4) Å] pour des composés dimériques présentant des cycles à six ([2,5-Me(C₅H₄N)BEt₂]₂,⁶⁹ [Me₂NCH₂BH₂]₂,⁶⁸ [1,2-(C₃H₂N₂)CH₃-BMes₂]₂⁷⁰) ou huit ([Et₂BNHC(CH₃)O]₂,⁷⁹ [Et₂BN(CH₂)₆C=O]₂⁸⁰) chaînons. La pyramidalisation des bores est notable ($\Sigma\alpha_B = 330,28(52)$ et $331,5(5)^\circ$) et également comparable à celle obtenue pour le dimère [2,5-Me(C₅H₄N)BEt₂]₂ ($329,7(6)^\circ$).⁶⁹ Les deux distances H₂C-B valent 1,661(3) et 1,665(3) Å. La tension de cycle entraîne une déformation non négligeable des angles: B2C6C5, C6C5N1, C5N1B1, et C7B1C13, valent respectivement 119,91(17), 123,33(18), 128,73(17), et 113,66(17)°. De plus, le bore s'écarte hors de l'axe (C3N1B1 : 169,07°).

Schéma 5: synthèse et structure de **2**



A température ambiante, le spectre RMN ^1H des cristaux de **2** dans CD_2Cl_2 montre deux séries de protons aromatiques, mettant en évidence la présence de deux espèces en solution dans des proportions 81 et 19%, par intégration de deux signaux aromatiques suffisamment distincts (8,29 et 8,11 ppm respectivement). Ceci est également confirmé dans les mêmes conditions en RMN $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$, dont le spectre indique deux signaux à 3,6 et 14,3 ppm, qualitativement dans des proportions similaires à celles du spectre ^1H .

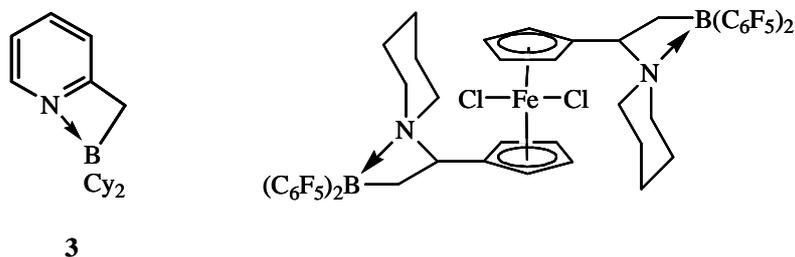
Figure 1: RMN ^1H des cristaux de **2** en solution dans CD_2Cl_2



Le produit majoritaire **2** présente les caractéristiques attendues pour le dimère observé à l'état solide. On distingue en particulier quatre signaux aromatiques et deux doublets à 3,62 et 2,00 ppm, intégrant chacun pour un proton. Des expériences de corrélations $^1\text{H} - ^1\text{H}$ (COSY) et $^{13}\text{C} - ^1\text{H}$ (HMQC), ont montré que ces deux doublets sont corrélés en RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ à un signal large dû à la proximité du bore à 36,46 ppm. Il s'agit donc d'un système AB ($^2J_{\text{H,H}} = 13$ Hz) correspondant au CH_2B . Ceci montre que les deux protons du méthylène sont dans un environnement magnétique différent, dû à la conformation coudée du cycle à huit chaînons bloquée à l'échelle du temps de la RMN. Ce phénomène a déjà été décrit pour un cycle à huit chaînons ($[\text{2}-(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})\text{CH}_2\text{CH}_2][\text{Br}]_2$),⁸¹ toutefois le système AB était dans ce cas trop dégénéré pour pouvoir être analysé. Le signal majoritaire observé par RMN $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ à 3,6 ppm est caractéristique d'un bore tétracoordiné⁸² et en accord avec la fourchette de déplacements chimiques rapportés $[(-5,2); +8,4$ ppm] pour de tels systèmes ($[\text{2,5-Me}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})\text{BEt}_2]_2$,⁶⁹ $[\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{BH}_2]_2$,⁶⁸ $[\text{2}-(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})\text{BMe}_2]_2$ ⁸³).

L'espèce minoritaire **3** présente en RMN ^1H un singulet intégrant pour deux protons à 1,76 ppm, qui corrèle avec un signal large à 18,51 ppm en RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. Ces signaux peuvent être associés à un CH_2B . Dès lors, une formulation possible pour **3** est la forme monomère du 2-picolylBCy₂. Une expérience RMN DOSY a montré que le rayon hydrodynamique de **2** est environ 1,5 fois plus grand que celui de **3** (cf. annexe 1), ce qui conforte l'hypothèse d'une formulation monomère pour **3**. Toutefois, le signal du bore observé pour **3** à 14,3 ppm dans CD_2Cl_2 est surprenant. En effet un trialkylborane libre résonne dans la zone 70-90 ppm.⁸² Le bore doit donc être dans un environnement tétraédrique, en interaction avec une base de Lewis. Nous envisageons l'existence d'un monomère fermé présentant une interaction intramoléculaire $\text{N} \rightarrow \text{B}$. Un cycle à quatre chaînons possédant une interaction dative $\text{N} \rightarrow \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ et qui présente un méthylène résonnant à 19,4 ppm en RMN ^{13}C a été décrit dans un système présenté dans le schéma suivant.⁸⁴ Dans ce cas, la RMN du bore montre un signal à 2,76 ppm. Ce déplacement chimique plus blindé que dans **3** est probablement dû à une interaction plus forte entre l'atome d'azote et le fragment $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$, induite par l'acidité de Lewis plus importante de ce dernier.

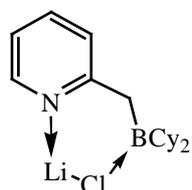
Schéma 6: structure envisagée pour le composé minoritaire **3** (gauche), et structure d'un cycle à quatre chaînons de la littérature présentant une interaction $N \rightarrow B^{\delta+}$ (droite)



Plusieurs vérifications supplémentaires ont été effectuées pour confirmer l'existence d'un monomère et pour invalider d'autres hypothèses émises initialement pour expliquer l'existence de l'espèce minoritaire:

-L'hypothèse d'un monomère 2-picolylBCy₂ en interaction avec une molécule de LiCl résiduelle, comme présentée dans le schéma suivant, est a priori éliminée puisque la RMN ⁷Li ne présente aucun signal.

Schéma 7: hypothèse d'un adduit 2-picolylBCy₂-LiCl



-Une expérience RMN de corrélation ¹H ROESY a été réalisée. Elle permet d'observer des signaux de corrélations d'intensité positive correspondant aux interactions ¹H – ¹H longue distance de type NOE et des signaux de corrélations d'intensité négative correspondant aux protons en échanges. Nous avons pu observer que les protons de même type de **2** et **3** sont en échanges et donc qu'il existe un équilibre entre les deux espèces en solution. Ce dernier est suffisamment lent pour observer les signaux de **2** et **3** de manière bien définie en RMN.

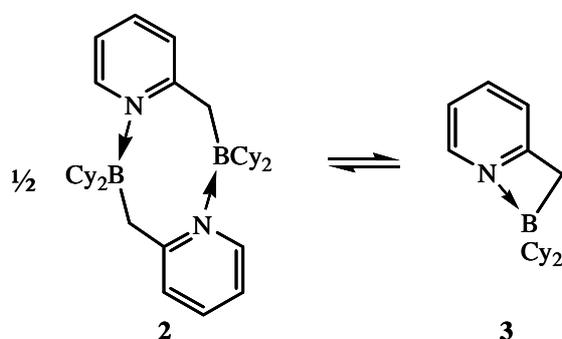
-Une étude RMN ¹H et ¹¹B{¹H} à différentes températures dans le toluène D₈ a montré que cet équilibre peut être déplacé et que ce déplacement est réversible et ne correspond donc pas à une dégradation de **2**.

-Nous avons vu que **2** présente un cycle à huit chaînons dans une conformation coudée. Il a été envisagé que l'espèce minoritaire pouvait être un autre conformère. Toutefois,

outre le résultat de la DOSY mentionné ci-dessus, cette hypothèse est écartée en montrant que la proportion des deux espèces en solution est dépendante de la concentration initiale en **2**: à 308K le rapport des proportions **3** sur **2** vaut respectivement 7,14, 1,26 et 0,36, pour une concentration totale en **3** de $2,07 \cdot 10^{-3}$, $2,32 \cdot 10^{-2}$ et $1,94 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ (cf. annexe 2). Ceci implique que le système est équilibré entre le dimère et une forme monomère ou oligomère de degré strictement supérieur à deux, ce qui dans ce cas est impossible d'après la DOSY.

Sur la base de l'ensemble des données RMN, nous proposons donc un équilibre entre la forme dimère **2** et monomère **3**.

Schéma 8: équilibre dimère (**2**), monomère (**3**) observé en solution



II.1.B. Etude théorique

Afin de mieux appréhender la structure de l'espèce monomère, une étude théorique a été menée sur **2** et **3**. Ces calculs ont été effectués par T. Ayed dans le cadre d'une collaboration avec l'équipe du professeur J.-C. Barthelat de l'université Paul Sabatier de Toulouse. La méthode de calcul DFT, avec diverses fonctionnelles (B3PW91, B3LYP et PBE1PBE), ainsi que la méthode MP2 ont été utilisées. Une base double zêta plus polarisation a été utilisée. Ce choix multiple est dû au fait qu'aucune méthode de calcul n'a été développée spécifiquement pour décrire des liaisons datives N→B. Ceci est illustré par une étude théorique menée par T. Gilbert concernant la prédiction de la longueur et énergie de dissociation de la liaison dative N→B dans des systèmes $R_3N \rightarrow BR_3$ (R= H, CH₃, CF₃).⁸⁵ Il en ressort que la méthode MP2 prédit des valeurs raisonnables dans tous les cas. Par contre les résultats sont très sensiblement différents en DFT selon les fonctionnelles utilisées. De plus, au sein même d'une fonctionnelle la différence par rapport à l'expérience est variable selon les substituants sur l'azote et le bore.

Tableau 1: longueurs de liaisons expérimentales et théoriques (en Å) pour des adduits $N \rightarrow B$ rapportées par T. Gilbert

	Expérience	MP2	B3LYP	B3PW91
H_3B-NH_3	1,658(2)	1,656	1,666	1,651
$H_3B-N(CH_3)_3$	1,656(2)	1,641	1,657	1,644
$(H_3C)_3B-NH(CH_3)_2$	1,656(8)	1,684	1,736	1,713
$(H_3C)_3B-N(CH_3)_3$	1,700(1)	1,710	1,794	1,757
$(F_3C)_2HB-N(CH_3)_3$	1,636(8)	1,633	1,653	1,642
$(F_3C)_3B-NH_3$	1,595(8)	1,605	1,617	1,608
$(F_3C)_3B-NH(CH_3)_2$	1,589(5)	1,604	1,619	1,611
$(F_3C)_3B-NH_2(CH_3)$	1,596(8)	1,621	1,640	1,631

Tableau 2: énergies de dissociation expérimentales et théoriques (en $kcal.mol^{-1}$) pour des adduits $N \rightarrow B$ rapportées par T. Gilbert

	Expérience	MP2	B3LYP	B3PW91
H_3B-NH_3	31,1(1.0)	26,5	23,5	26,5
$H_3B-NH_2(CH_3)$	35,0(0,8)	32,3	27,8	30,7
$H_3B-NH(CH_3)_2$	36,4(1,0)	35,6	29,0	31,9
$H_3B-N(CH_3)_3$	34,8(0,5)	36,8	27,8	30,9
$(H_3C)_3B-NH_3$	13,8(0,3)	15,4	6,4	8,8
$(H_3C)_3B-NH_2(CH_3)$	17,6(0,2)	20,4	8,7	10,9
$(H_3C)_3B-NH(CH_3)_2$	19,3(0,2)	22,1	7,0	9,3
$(H_3C)_3B-N(CH_3)_3$	17,6(0,2)	21,4	2,3	4,9

Les optimisations de géométrie restent globalement satisfaisantes avec des écarts à l'expérience inférieurs à 0,1 Å. Concernant les longueurs de liaisons N-B la fonctionnelle B3LYP montre les moins bonnes performances et B3PW91 se situe entre cette dernière et la méthode MP2. Par contre les calculs DFT montrent des performances particulièrement mauvaises pour prédire les énergies de dissociations N-B. Des résultats similaires ont été observés pour un système 2-aminoethoxydiphenylborate.⁸⁶ Ces différences proviennent de la mauvaise prise en compte des interactions datives par les méthodes DFT citées. Ainsi pour nos systèmes il paraît souhaitable d'effectuer l'étude théorique également au niveau MP2. L'utilisation de trois fonctionnelles, B3PW91, B3LYP et PBE1PBE doit permettre d'évaluer la pertinence des résultats, en gardant en mémoire les conclusions de l'étude présentée ci-dessus.

Quel que soit le niveau de calcul utilisé, la structure optimisée de **2** est très proche de celle obtenue par diffraction de rayons X, en particulier les distances B-N sont correctement reproduites.

Tableau 3: comparaison des principaux paramètres structuraux de **2** par RX et des structures optimisées par calculs

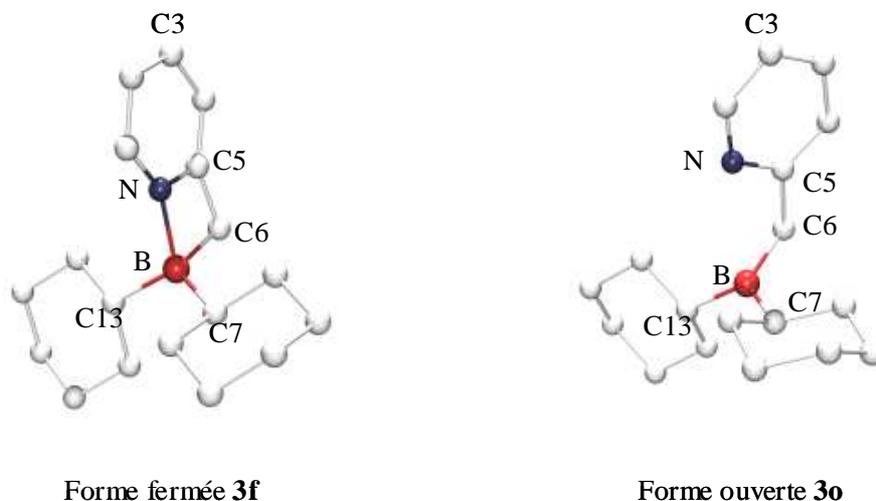
Liaison (Å)	Structure RX	B3PW91	B3LYP	MP2
B2C6	1,661(3)	1,675	1,680	1,661
C5C6	1,487(3)	1,490	1,498	1,490
C5N1	1,361(3)	1,368	1,373	1,371
N1B1	1,659(3)	1,675	1,704	1,663

Angle (°)	Structure RX	B3PW91	B3LYP	MP2
C6B2N2	113,69(16)	113,42	113,13	113,63
B2C6C5	119,91(17)	121,86	122,21	117,93
C6C5N1	123,33(18)	123,32	123,34	122,99
C5N1B1	128,73(17)	128,79	128,86	128,67
C7B1C13	113,66(17)	113,72	114,05	114,57
C3N1B1	169,07	169,25	169,33	168,27

Dans le cas de **3** deux minima locaux ont pu être localisés sur la surface de potentiel aux niveaux MP2, B3PW91 et B3LYP, séparés respectivement par 31,3, 15,9 et 2,1 kJ.mol⁻¹, suivant le niveau de calcul. On retrouve donc de large différences énergétiques entre les calculs MP2 et DFT et suivant les fonctionnelles par DFT.

Le minimum local le plus stable **3f**, adopte une forme fermée résultant de l'interaction N→B intramoléculaire ($d(\text{NB}) = 1,703 \text{ \AA}$, $\Sigma\alpha(\text{B}) = 349,4^\circ$, B3PW91). L'autre minimum, **3o**, correspond à la forme ouverte du monomère sans interaction N→B ($d(\text{NB}) = 2,672 \text{ \AA}$, $\Sigma\alpha(\text{B}) = 359,4^\circ$, B3PW91). Quelle que soit la méthode, les structures optimisée de **3f** sont cohérentes entre elles, avec des longueurs de liaison et des angles proches. Par contre dans la cas de **3o**, les calculs DFT prévoient une géométrie différente de la méthode MP2. En effet, l'angle dièdre NC5C6B vaut respectivement 27,9°, 25,9° et 90,6° en B3PW91, B3LYP et MP2, ce qui impose une distance N-B de 2,672, 2,711 et 3,234 Å respectivement. Les autres paramètres restent inchangés. Bien que cette différence de géométrie pour **3o** puisse compter pour une partie de l'écart énergétique entre **3f** et **3o** observé suivant les méthodes de calculs, on préférera se référer aux valeurs d'énergies calculées au niveau MP2.

Figure 2: structures optimisées (B3PW91) de **3f** (à gauche) et **3o** (à droite)



L'étude des paramètres géométriques au niveau B3PW91 montre que la fermeture du cycle à quatre chaînons entraîne une contraction de la liaison BC6 (- 0,07 Å) et des angles NC5C6 et C5C6B, qui passent respectivement de 114,59 et 108,26° dans **3o** à 101,04 et 86,98° dans **3f**. Le bore dévie de l'axe (C3N1) d'environ 30° en direction de C5, alors qu'il s'éloignait de ce dernier d'une dizaine de degrés dans **2**. Enfin l'augmentation de la pyramidalisation de l'atome de bore provient davantage de la fermeture des angles liant le méthylène aux cyclohexyles via le bore (environ 4° de contraction pour passer de **3o** à **3f** et environ 8° de **3f** à **2**) que de la fermeture de l'angle liant les deux cyclohexyles via le bore (environ 2° pour passer de **3o** à **3f** et environ 3° pour passer de **3f** à **2**).

Tableau 4: comparaison des principaux paramètres structuraux des structures optimisées de **3f** (gauche) et **3o** (droite) au niveau B3PW91, B3LYP et MP2

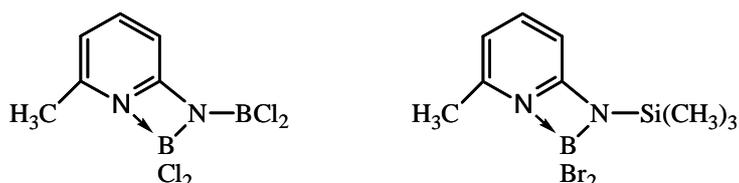
Liaison (Å)	B3PW91	B3LYP	MP2	Liaison (Å)	B3PW91	B3LYP	MP2
3f				3o			
BC6	1,680	1,680	1,674	BC6	1,606	1,609	1,598
C5C6	1,496	1,503	1,500	C5C6	1,507	1,515	1,511
C5N	1,355	1,358	1,361	C5N	1,350	1,353	1,357
NB	1,703	1,751	1,698	NB	2,672	2,711	3,234

Angle (°) 3f	B3PW91	B3LYP	MP2	Angle (°) 3o	B3PW91	B3LYP	MP2
C6BN	81,23	80,53	81,88	C6BN	62,72	62,15	47,11
BC6C5	86,98	87,98	86,72	BC6C5	108,26	109,49	106,15
C6C5N	101,04	101,54	101,00	C6C5N	114,59	115,11	116,91
C13BC7	116,68	116,89	117,55	C13BC7	118,48	118,37	121,13

L'hypothèse d'une forme fermée du monomère est pour partie basée sur le déplacement chimique du bore de **3**. Nous avons donc calculé les déplacements chimiques théoriques du bore (GIAO) pour **3f** et **3o** afin de les comparer à celui de **3**. Ces valeurs sont données par rapport à la référence Et₂O-BF₃ qui est également utilisée expérimentalement. Cette approche a dans un premier temps été validée par le calcul du déplacement chimique théorique de **2**. Celui ci vaut 3,1 ppm ce qui est en bon accord avec la valeur expérimentale (3,6 ppm). Pour **3** le déplacement chimique du bore est de 14,3 ppm et ceux calculés de **3f** et **3o** valent 9,2 et 83,1 ppm. L'accord du déplacement chimique du bore expérimental (**3**) et calculé (**3f**) est moins bon que dans le cas de **2**, toutefois la tendance est respectée. Ainsi la différence d'énergie notable entre **3f** et **3o** au niveau MP2 (31,3 kJ.mol⁻¹) et la comparaison des déplacements chimiques de **3** et **3f**, sont en accord avec l'attribution de l'espèce minoritaire en RMN comme étant la forme monomère fermée.

Notons deux précédents exemples de composés (aminoborane)pyridyl [6-(Cl₂BN)-2-Me-C₅H₃N]BCl₂ et [6-(Me₃SiN)-2-Me-C₅H₃N]BBr₂ présentant un cycle tendu à quatre chaînons résultant d'une interaction N→B intramoléculaire.^{87,88} Ces systèmes, stables à l'état solide et caractérisés en particulier par diffraction des rayons X, présentent toutefois des boranes plus électrophiles et moins encombrés que dans **3f**. Les composés [6-(Cl₂BN)-2-Me-C₅H₃N]BCl₂, et [6-(Me₃SiN)-2-Me-C₅H₃N]BBr₂ présentent respectivement une valeur de déplacement chimique du bore de 7,5 et -9,9 ppm et une liaison N→B dative de 1,587(7) et 1,577(9) Å.

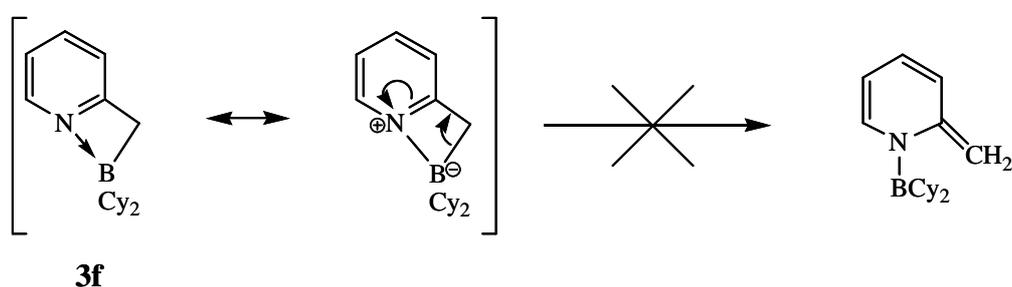
Schéma 9: deux exemples de composés (aminoborane)pyridyl cycliques



Signalons enfin que parmi l'ensemble des hypothèses émises initialement pour la formulation de **3**, l'étude théorique a permis d'en invalider une qui s'appuie sur un mécanisme

classique de réarrangement en chimie du bore:⁸⁹ la formation d'un anion borate sp^3 par addition d'un nucléophile sur un bore tricoordiné sp^2 peut entraîner la migration intramoléculaire d'un des trois substituants initiaux vers un autre site électrophile, restituant un atome de bore sp^2 . Dans le cas de **3f**, la coordination du doublet de l'azote sur la lacune du bore pourrait entraîner la migration intramoléculaire du doublet d'électrons de la liaison méthylène-bore vers le carbone quaternaire de la pyridine. Une telle structure, optimisée au niveau MP2, est déstabilisée de 80 kJ.mol^{-1} par rapport à **3f**.

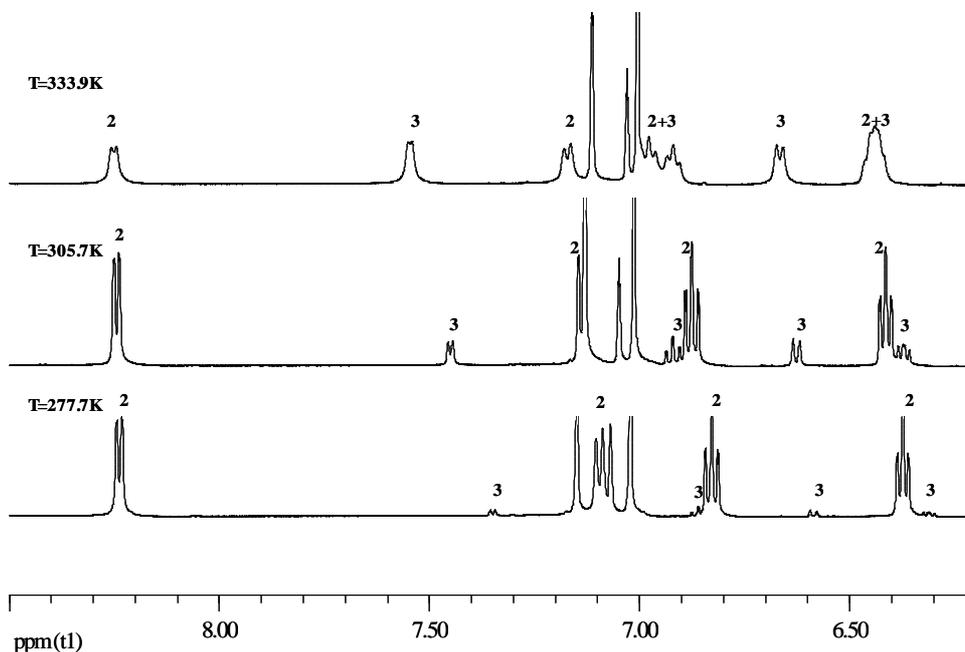
Schéma 10: hypothèse invalidée de réarrangement de 3f



II.1.C. Etude thermodynamique

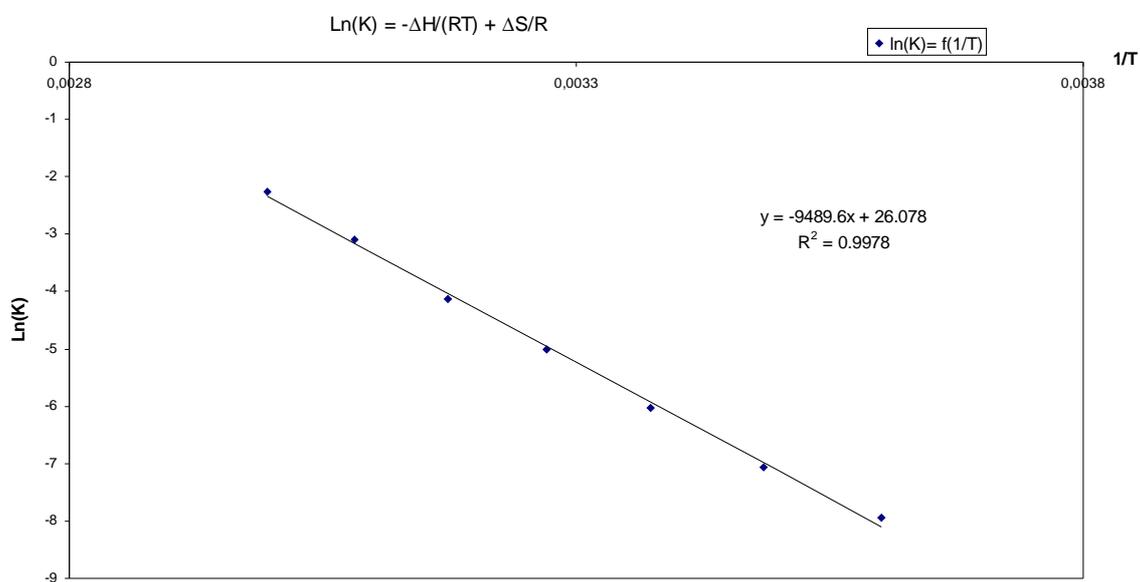
Afin de déterminer les paramètres thermodynamiques de l'équilibre monomère / dimère, une étude RMN ^1H et $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ à différentes températures a été menée. Ainsi, en solution dans le toluène D_8 , la proportion de **3f** passe respectivement de 7 % à 278 K à 66 % à 334 K en RMN ^1H . Qualitativement les observations sont identiques en RMN $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$.

Figure 3: étude de l'équilibre monomère (3), dimère (2), par VTP dans C_7D_8 , zone des aromatiques



A 298 K, les signaux à 8,25 ppm pour **2** et 7,41 ppm pour **3** correspondent au même proton aromatique. La quantification des deux espèces par intégration de ces signaux, permet de calculer pour chaque température la constante d'équilibre K pour la réaction $1/2$ (**2**) \rightarrow **3** (cf. annexe 3). Une représentation graphique de la fonction $\ln(K)=f(1/T)$ permet d'obtenir, grâce aux équations $\ln(K)=-\Delta G/RT$ et $\Delta G=\Delta H-T\Delta S$, les valeurs $\Delta H = 79,2 \pm 2,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $\Delta S = 218 \pm 137 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ (calculées avec une confiance de 99%).

Figure 4: $\ln(K) = f(1/T)$



Comme attendu, l'apport d'énergie thermique facilite la rupture des liaisons N→B du dimère entraînant une augmentation de la proportion de monomère dans le milieu. Le mécanisme réactionnel de la dimérisation de **3** en **2** n'a pas été recherché par une étude théorique. Le passage par l'intermédiaire monomère ouvert **3o** à partir de **3f** est envisageable.

Les paramètres de l'équilibre ont également été déterminés par calculs au niveau B3PW91 et PBE1PBE.

Tableau 5: estimation de ΔH et ΔS par DFT

	B3PW91	PBE1PBE	Expérience
ΔH (kJ.mol ⁻¹)	7,2	37,6	79,2
ΔS (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	272	64,4	218

Les résultats ne sont pas en bon accord avec les valeurs expérimentales et les deux méthodes utilisées montrent des écarts importants, ce qui abonde dans le sens des observations de T. Gilbert.⁸⁵ L'enthalpie et l'enthalpie libre n'ont pas été évaluées en MP2 car le calcul de fréquence nécessaire est trop lourd.

A notre connaissance, il n'existe aucun autre système ambiphile ainsi équilibré. On peut cependant noter une analogie avec l'équilibre dimère / monomère du dimésitylborane en solution⁹⁰ (cf. schéma 11). Dans le toluène D₈ la proportion de monomère passe de 0% à 253 K à 50% à 333 K et les paramètres thermodynamiques pour la réaction de dissociation du dimère sont proches des valeurs que nous avons obtenues ($\Delta H = 70$ kJ.mol⁻¹ et $\Delta S = 212$ J.K⁻¹.mol⁻¹). Des équilibres similaires ont été rapportés pour le bis(pentafluorophenyl)borane⁹¹ et le 10-trimethylsilyl-9-borabicyclodécane-H.⁹²

Schéma 11: schéma général de l'équilibre dimère / monomère rencontré en solution pour quelques boranes

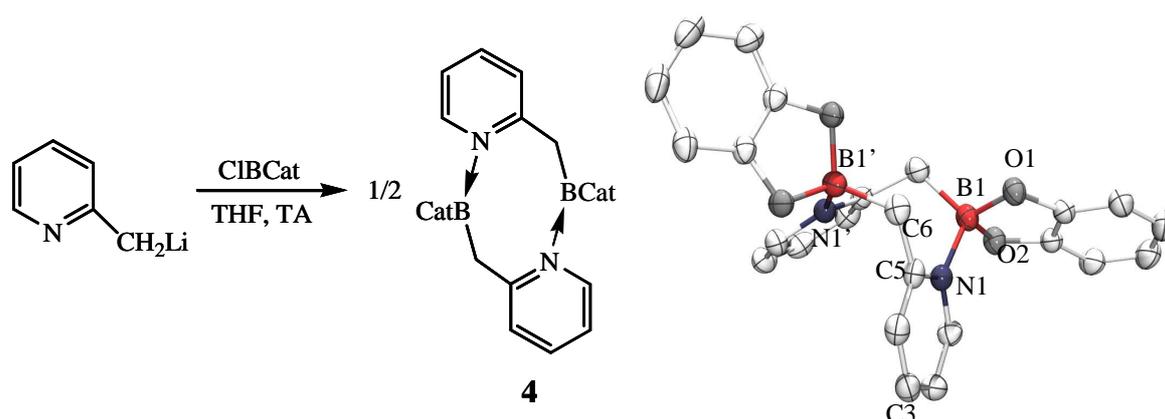


Afin de mieux comprendre les facteurs régissant le comportement du 2-picolylBCy₂, la nature du groupement boré a ensuite été modifiée.

II.2. Synthèse et structure du 2-PicolylBCat

Le composé amphiphile 2-picolylcatécholborane (**4**) est obtenu en traitant une solution de chlorocatécholborane (CIBCat) dans le THF par un équivalent de 2-picolyllithium (**1**) également en solution dans le THF. Le produit est obtenu avec un rendement de 37% par extraction du brut réactionnel par le dichlorométhane. Ce faible rendement n'a pas été optimisé et provient essentiellement, de même que pour **2**, de la difficulté à solubiliser **4** pour le séparer du coproduit LiCl. **4** se présente sous la forme d'un solide blanc sensible à l'hydrolyse. Des monocristaux adaptés à une étude par diffraction des rayons X ont été obtenus en conservant une solution saturée de **4** dans le dichlorométhane à froid (4°C) pendant une nuit.

Schéma 12: synthèse et structure de **4**



A l'instar du 2-picolylBCy₂, **4** se présente à l'état solide sous la forme d'un dimère résultant de l'association de deux fragments 2-picolylBCat par double interaction N→B. Par contre, dans le cas présent, la structure est symétrique et le cycle à huit chaînons est dans une conformation bateau. La distance N-B de 1,652(2) Å est comparable à celles obtenues pour **2** (1,664(3) et 1,659(3) Å). De même la pyramidalisation du bore est notable ($\Sigma\alpha(\text{B}) = 332,45(42)^\circ$, respectivement 330,28(52) et 331,5(5) $^\circ$ pour **2**). Notons également les angles B1'C6C5, C6C5N1, C5N1B1 et O1BO2 qui valent respectivement, 113,91(14), 119,25(15), 121,98(13) et 106,03(13) $^\circ$ et la déviation du bore hors de l'axe (C3N1) de l'ordre de 5 $^\circ$ (C3N1B1 : 174,32 $^\circ$). Par rapport à **2**, une contraction de l'ensemble des angles du cycle à huit chaînons est donc observée.

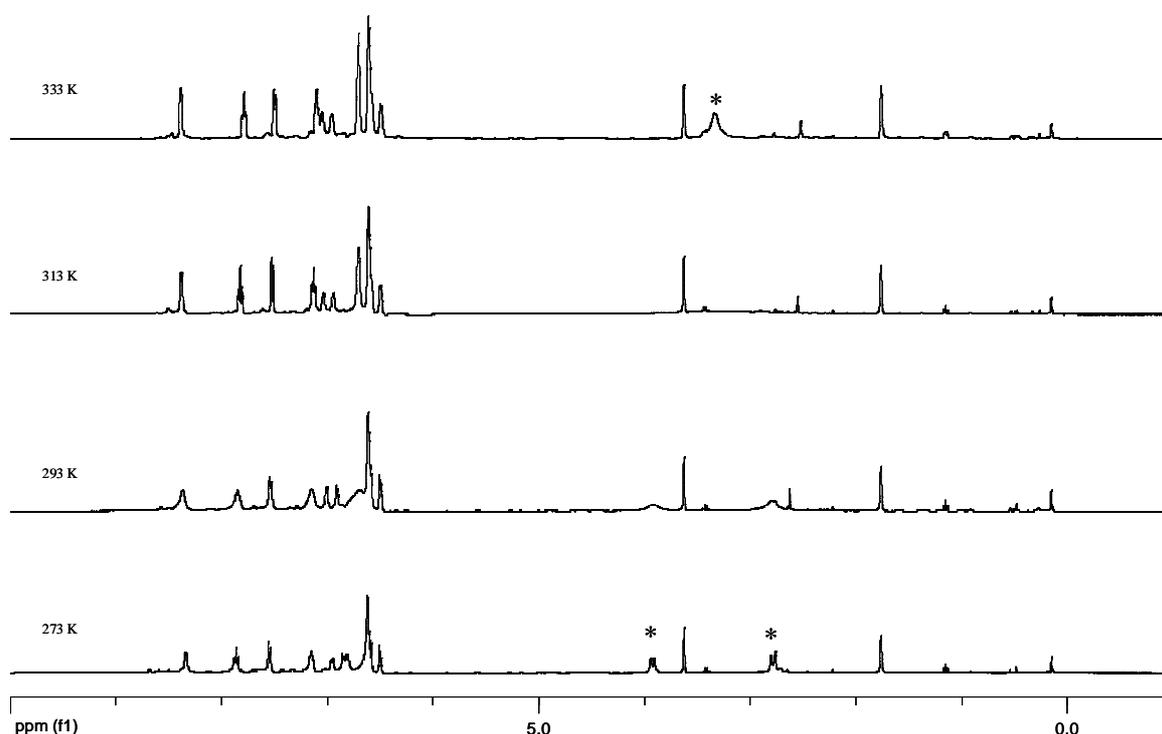
Tableau 6: comparaison des longueurs de liaison et angles pour **4** et **2**

Liaison (Å)	Structure RX	Structure RX	Angle (°)	Structure RX	Structure RX
	4	2		4	2
B2C6*	1,620(3)	1,661(3)	C6B2N2*	111,26(13)	113,69(16)
C5C6	1,486(2)	1,487(3)	B2C6C5*	113,91(14)	119,91(17)
C5N1	1,360(2)	1,361(3)	C6C5N1	119,25(15)	123,33(18)
N1B1	1,652(2)	1,659(3)	C5N1B1	121,98(13)	128,73(17)
			RB1R'	O1B1O2: 106,03(13)	C7B1C13: 113,66(17)
			C3N1B1	174,32	169,07

* : N2 et B2 correspondent respectivement à N1' et B1' pour **4** car la molécule est symétrique.

Les analyses RMN en solution dans le THF D₈ ne mettent en évidence qu'une seule série de signaux qui correspondent à la forme dimère **4**. Le signal à 11,6 ppm obtenu par RMN ¹¹B{¹H} correspond bien à un bore tétracoordiné. Le spectre de RMN ¹H montre en particulier deux signaux larges à température ambiante, qui s'affinent sous la forme d'un système AB à 258 K (3,93 et 2,80 ppm, ²J_{HH} = 15 Hz). Une expérience HMQC a montré que ce système corrèle avec un signal large à 32,32 ppm par RMN ¹³C{¹H}. Ces signaux proches de ceux obtenus dans **2**, sont caractéristiques du CH₂B du dimère **4** dans une conformation bateau bloquée. Une étude RMN ¹H et ¹¹B{¹H} a été réalisée à différentes températures entre 273 et 333 K dans le THF D₈. Par RMN ¹H aucun nouveau signal n'apparaît, donc **4** reste sous forme dimère. On peut cependant noter que l'augmentation de la température de la solution, entraîne un élargissement des deux signaux du système AB jusqu'à la coalescence à 313 K. Ceci est dû à une interconversion rapide de la structure de type bateau du cycle à huit chaînons, rendant les deux protons du CH₂B équivalents à l'échelle de temps de la RMN. L'enthalpie libre d'activation de cette interconversion a été calculée grâce à l'équation d'Eyring (cf. annexe 4), et vaut 58,7 (+/- 0,4) kJ.mol⁻¹ à 313 K (coalescence) ce qui est de l'ordre de grandeur de valeurs rapportées pour l'interconversion de cycles à huit chaînons.⁸¹ Signalons que pour cette gamme de température, le signal de **4** en RMN ¹¹B reste inchangé.

Figure 5: étude en RMN ^1H à température variable de **4** dans le THF D_8



Afin de tenter de rationaliser la différence de comportements entre **2** et **4**, des calculs au niveau DFT (B3PW91) et MP2 ont été menés. Quelle que soit la méthode utilisée, la structure optimisée du dimère est proche de celle obtenue par diffraction des rayons X, en particulier les distances B-N sont correctement reproduites et le déplacement chimique calculé du bore de 10,0 ppm est en bon accord avec l'expérience (11,6 ppm).

Tableau 7: comparaison des principaux paramètres structuraux de **4** par RX et structures optimisées par calculs

Liaison (Å)	Structure RX	B3PW91	MP2
B1'C6	1,620(3)	1,646	1,628
C5C6	1,486(2)	1,486	1,489
C5N1	1,360(2)	1,365	1,367
N1B1	1,652(2)	1,685	1,701

Angle (°)	Structure RX	B3PW91	MP2
C6B1'N1'	111,26(13)	111,07	109,70
B1'C6C5	113,91(14)	115,44	111,24
C6C5N1	119,25(15)	119,76	119,50
C5N1B1	121,98(13)	121,96	121,43
O1B1O2	106,03(13)	106,84	108,13
C3N1B1	174,32	175,51	176,95

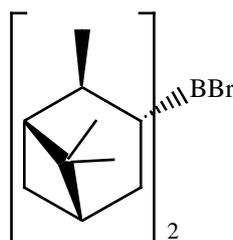
Dans le cas du monomère et pour les mêmes niveaux de calculs, seule la forme ouverte sans interaction N→B a pu être optimisée ($d(\text{N-B}) = 2,633 \text{ \AA}$, angle $\text{O1BO2} = 112,33^\circ$, $\delta(^{11}\text{B})$ calculé: 33,9 ppm). On notera que les angles NC5C6 et C5C6B valent $115,50^\circ$ et $110,75^\circ$, ce qui est proche de ceux obtenus pour **3o**, respectivement $114,59$ et $108,26^\circ$. Deux raisons peuvent être mises en avant pour expliquer le fait que la forme fermée ne soit pas un minimum sur la surface de potentiel. En premier lieu l'acidité de Lewis du bore est plus faible dans le catécholborane que dans le dicyclohexylborane, mais suffisante pour former des interactions N→B intermoléculaires dans le dimère **4**. Par contre il est envisageable qu'elle soit insuffisante pour vaincre la tension de cycle dans le monomère fermé, autrement dit que le gain énergétique provenant de l'interaction N→B intramoléculaire ne compense pas la perte d'énergie due à la formation du cycle à quatre chaînons tendu. La seconde raison est d'ordre géométrique: nous avons vu que la formation du cycle à quatre chaînons dans **3f**, entraîne la contraction de l'angle C6BN autour de 80° et une légère contraction de l'angle C7BC13 d'environ 2° . Dans le cas présent, il est possible que la fermeture de l'angle C6BN ne puisse s'accommoder du cycle spiro à 5 chaînons du catécholborane présentant un angle O1BO2 bloqué, de l'ordre de 110° .

Afin de tenter d'empêcher la dimérisation des espèces 2-picolylboranes, un fragment boré plus encombré peut être introduit.

II.3. Synthèse et structure du 2-PicolylBDip₂

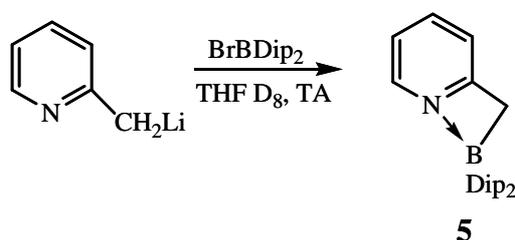
Nous nous sommes tournés vers le fragment (1R)-(-)-B-diisopinocampéylborane (BDip₂), dérivé du pinène qui présente l'avantage d'avoir une acidité de Lewis équivalente au fragment BCy₂ tout en étant plus encombré. Dans ce qui suit, seul l'énantiomère (-)-BrBDip₂ sera considéré.

Schéma 13: structure du (-)-BrBDip₂



Une solution de (-)-BrBDip₂ dans le THF est traitée par 1,05 équivalents de 2-picolylolithium (**1**) également en solution dans le THF. Après traitement une huile rouge composée à 80% du composé 2-picolylBDip₂ (**5**) est obtenue. Une tentative de purification par distillation sous pression réduite n'a pas abouti. Nous n'avons pas essayé d'autres méthodes de purification. Une synthèse identique mais, en proportion stœchiométrique, dans le THF D₈ en tube RMN, conduit au produit propre spectroscopiquement. Aucun monocristal n'a pu être obtenu pour ce composé.

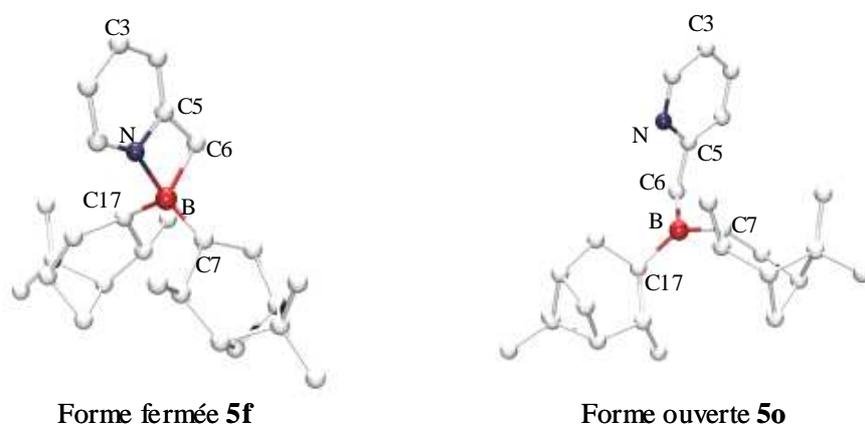
Schéma 14: synthèse de **5**



Les caractéristiques RMN de **5** en solution dans le THF D₈ sont très proches de celles du monomère fermé 2-picolylBCy₂ (**3**). Le déplacement chimique du bore de 14,7 ppm, proche de celui de **3** (14,3 ppm) est indicatif d'un bore tétravalent. Des expériences COSY et HMQC ont permis de corréler un singulet large intégrant pour deux protons à 1,95 ppm en RMN ¹H avec un singulet large particulièrement blindé à 19,26 ppm en RMN ¹³C{¹H}. Ces signaux correspondent au CH₂B et sont également très proches de ceux obtenus pour **3** (¹H : -1,76 ppm ¹³C : 18,51 ppm).

Comme dans le cas de **3** deux minima locaux ont été localisés au niveau MP2, l'un ouvert **5o** (d(BN) = 3,086 Å) l'autre fermé **5f** (d(BN) = 1,762 Å, Σα(B) = 351,2°). Les deux formes monomères sont quasiment dégénérées (4,2 kJ.mol⁻¹ d'écart en faveur de **5f**). Il est important de noter que les spectres RMN ¹H et ¹¹B {¹H} ne montrent aucun changement significatif à 258 et 323 K, ce qui indique que seul le monomère fermé est accessible dans cette gamme de température. Signalons que l'allongement de la distance B-N d'environ 0,06 Å entre **3f** (d(BN) = 1,698 Å) et **5f** (d(BN) = 1,762 Å) tend à montrer que l'interaction N→B est moins forte dans le second, ce qui est conforme à l'augmentation de l'encombrement stérique autour de l'atome de bore en passant de substituants cyclohexyles à B-diisopinocamphéylboranes.

Figure 6: structures optimisées (MP2) de **5f** (à gauche) et de **5o** (à droite)



L'étude des paramètres au niveau MP2 montre qu'à l'exception d'un allongement de la distance B-N et de l'ouverture de l'angle C17BC7 d'environ 8° par rapport à celui de **3f** (C7BC13 : 117,55°), les caractéristiques du cycle à quatre chaînons de **5f** sont proches de celles de **3f**. **5o** présente au contraire quelques différences avec **3o** : on observe pour **5o**, une contraction de l'angle dièdre NC5C6B de plus de 30° (**3o** : 90,6°; **5o** : 56,9°), un raccourcissement de la distance B-N d'environ 0,15 Å (**3o** : 3,234 Å; **5o** : 3,086 Å) et une ouverture de l'angle BC6C5 d'environ 10° (**3o** : 106,15°; **5o** : 116,35°) par rapport à **3o**. Celle-ci est probablement due à l'augmentation de l'encombrement stérique autour du bore dans **5o** par rapport à **3o**. Comme pour **3** la formation du cycle à quatre chaînons entraîne une contraction importante des angles, NC5C6, C5C6B et C17BC7 passant respectivement de 115,71, 116,35 et 130,38° pour **5o** à 101,66, 88,64 et 125,99° pour **5f**. L'optimisation d'une structure de type dimère est toujours en cours au niveau B3PW91.

Tableau 8: comparaison des principaux paramètres des structures de **5f** et **5o** au niveau MP2

Liaison (Å)	5f MP2	5o MP2	Angle (°)	5f MP2	5o MP2
BC6	1,687	1,612	C6BN	79,57	50,94
C5C6	1,491	1,505	BC6C5	88,64	116,35
C5N	1,355	1,350	C6C5N	101,66	115,71
NB	1,762	3,086	C17BC7	125,99	130,38

Deux hypothèses peuvent être mises en avant pour expliquer la non-formation du dimère: (1) l'encombrement stérique autour de l'atome de bore gêne l'approche de deux

fragments 2-picolylBDip₂. Cette hypothèse est la moins vraisemblable puisque le monomère fermé parvient à se former. (2) compte-tenu de l'encombrement stérique des substituants Dip, le gain enthalpique obtenu par formation de deux liaisons N→B dans le dimère ne compense pas la perte enthalpique provenant de la rupture des liaisons N→B des deux monomères fermés et la perte entropique provenant de la combinaison de ceux-ci pour former le dimère.

II.4. Conclusion

Les trois exemples précédents montrent que, comme on pouvait s'y attendre des formes dimères et monomères peuvent être obtenues, toutefois ces dernières se présentent sous forme fermée ce qui est relativement contre-intuitif. En solution, à température ambiante, trois types de comportements [monomère (5), dimère (4) et équilibre dimère (2) / monomère (3)], ont pu être mis en évidence. Ce résultat dépend à la fois de l'encombrement des substituants autour du bore et de l'acidité de Lewis de celui-ci. Il semble que la stabilisation de la lacune électronique du bore soit la clé de la structure de ces composés, puisque pour ces trois exemples, l'interaction N→B est toujours favorisée. Enfin soulignons l'apport des techniques employées: la RMN a été particulièrement utile dans un premier temps pour mettre en évidence les phénomènes d'équilibre et obtenir des données quantitatives grâce à des expériences DOSY et VTP. Couplée à des études théoriques encore assez peu répandues prédisant les déplacements chimiques des atomes de bore, la RMN ¹¹B s'est révélée être un outil de choix dans l'identification des produits. Les calculs DFT et MP2 ont apporté des clés de compréhension essentielles dans l'élucidation de la structure des monomères, mais demeurent malheureusement inadaptés pour obtenir des données thermodynamiques sur ces systèmes.

Nous allons à présent nous attacher à vérifier si la présence d'interactions N→B stabilisantes est un frein à la réactivité amphiphile des dérivés 2-picolylBCy₂ et 2-picolylBCat.

III

Etude de la coordination du 2-picolylBCy₂ (**2**)

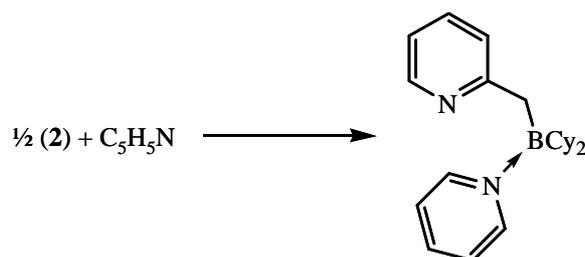
III.1. Interactions avec des nucléophiles organiques azotés

Nous avons dans un premier temps étudié l'équilibre dimère (**2**) / monomère (**3**) en présence de bases de Lewis organiques.

III.1.A. Réaction du 2-picolylBCy₂ (**2**) avec la pyridine

L'ajout d'un équivalent de pyridine à une solution de **2** dans CD₂Cl₂ entraîne le passage de celle-ci de l'incolore au rouge. Le spectre RMN ¹H ne montre qu'un seul produit. Sept signaux correspondant à 9 protons aromatiques, différents de ceux de **2**, **3** et de la pyridine seuls, sont observés dans l'intervalle [9,00-6,90 ppm]. De plus on observe un singulet à 2,32 ppm intégrant pour deux protons, qui correspond au CH₂B. Le spectre RMN ¹¹B{¹H} montre un signal caractéristique d'un bore tétravalent à 3,1 ppm, ce qui est proche de celui de **2** à 3,6 ppm également dans CD₂Cl₂. Ces caractéristiques correspondent à l'adduit obtenu par coordination de la pyridine sur le borane du monomère **3**. Ce composé obtenu en tube RMN n'a pas fait l'objet d'une synthèse à plus grande échelle.

Schéma 15: synthèse de l'adduit 3-pyridine

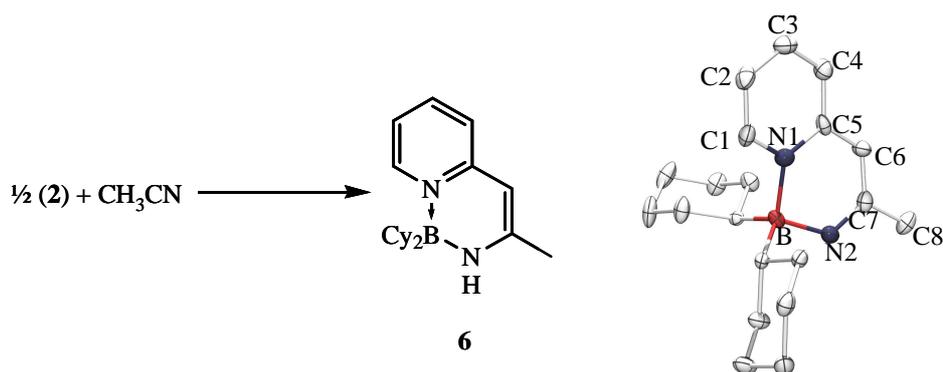


Cette expérience montre qu'il est possible de déplacer l'équilibre dimère (2) / monomère (3) vers le monomère par ajout d'une base de Lewis. L'action de l'acétonitrile, ligand plus labile que la pyridine, a ensuite été étudiée.

III.1.B. Réaction du 2-picolylBCy₂ (2) avec l'acétonitrile

Une solution de **2** dans CH₃CN, initialement incolore, devient jaune après agitation durant une nuit. L'évaporation du solvant conduit au composé **6**, obtenu sous la forme d'un solide jaune. Le rendement est de 93%. Des monocristaux de **6** ont été obtenus dans un mélange éther/pentane à -20°C en une nuit. La résolution de la structure cristallographique nous a permis d'identifier le composé formé.

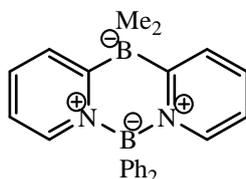
Schéma 16: synthèse et structure de **6**



6 présente une structure bicyclique issue formellement de l'insertion de la fonction nitrile d'une molécule d'acétonitrile dans la liaison méthylène-bore du monomère **3**. La structure du cycle formé est quasi-coplanaire de celui de la pyridine. Seul le bore s'en écarte légèrement: l'angle dièdre C4C5N1B vaut 171°. Les deux distances N-B sont proches, avec N1-B = 1,614(3) Å et N2-B = 1,591(3) Å. Ces liaisons sont plus courtes que celles de **2**

(1,664(3) et 1,659(3) Å) et **3f** (1,698 Å, MP2). La distance C5-C6 vaut 1,403(4) Å et est également inférieure d'environ 0,1 Å à celles obtenues dans **2** et **3f** (1,487(3) Å et 1,500 Å (MP2)). La liaison double C6C7 nouvellement formée est longue de 1,378(4) Å. Les angles au sein du cycle à six chaînons formé, sont tous compris dans l'intervalle [118-124°], à l'exception de N1BN2 (103,60(19)°) dû au bore sp³. Ces caractéristiques sont proches de celles du composé Ph₂B(μ-py)₂BMe₂, dont la structure cristallographique a été décrite par G. Hodgkins.⁹³ Dans ce composé les deux distances N-B sont égales à 1,598(3) Å et l'angle NBN vaut 108,0(2)°.

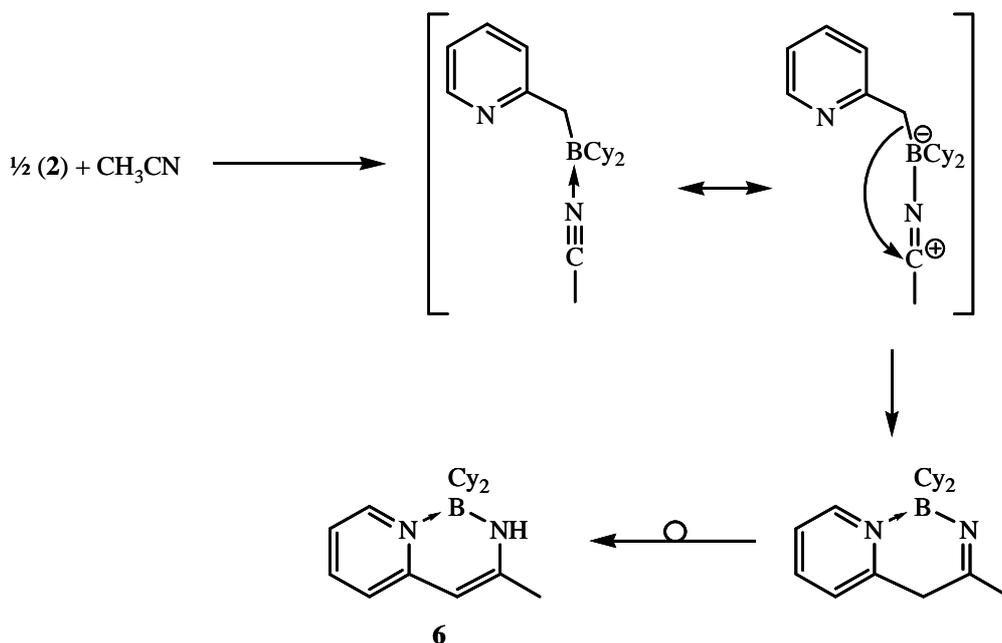
Schéma 17: structure du composé Ph₂B(μ-py)₂BMe₂ décrit par G. Hodgkins



A température ambiante, le spectre RMN ¹H de **6** dans CD₂Cl₂ présente en particulier un signal fin à 4,48 ppm et un signal large à 4,26 ppm intégrant chacun pour un proton. Une expérience de corrélation HMQC, a permis de conclure qu'il s'agit respectivement des protons portés par le carbone sp² C6 et par N2. Le méthyle provenant de l'acétonitrile résonne à 1,93 ppm. En RMN ¹¹B, un signal est obtenu à 2,7 ppm, ce qui est proche de la valeur de 4,0 ppm obtenu par G. Hodgkins (cf. ci-dessus) pour l'atome de bore lié à deux azotes.⁹³

Nous proposons un mécanisme de formation du composé **6** se basant sur des réactions classiques de la chimie du bore.

Schéma 18: mécanisme de formation de **6**



Comme dans le cas de la pyridine (cf. III.1.A), la présence de l'acétonitrile déplace l'équilibre vers la formation d'un adduit **3**- CH_3CN . Par la suite, la migration intramoléculaire d'un des substituants du borate vers un centre électrophile constitue une réaction classique de la chimie du bore (cf. II.1.B). Par exemple elle est observée lors de l'addition d'un nitrile sur le butylborane ($\text{C}_4\text{H}_9\text{BH}_2$),^{94,95} où l'un des protons présent sur le bore migre sur le carbone nitrile. Notons également que l'aptitude à la migration d'un substituant alkyle suit généralement l'ordre [carbone primaire > secondaire > tertiaire],⁸⁹ ce qui peut expliquer dans le cas présent, la sélectivité entre la migration du picolyle et celle d'un cyclohexyle. Enfin, une isomérisation par transfert de proton depuis le méthylène vers l'azote imino (tautomérie imine/énamine) a lieu afin d'aboutir au composé **6**, où la liaison C6-C7 est conjuguée avec le doublet de l'azote et avec le système aromatique de la pyridine.

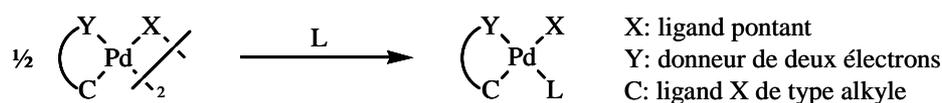
Cet exemple illustre le fait que la formation d'un adduit base de Lewis-borane, pour ce système, peut rendre la liaison $\text{CH}_2\text{-B}$ nucléophile et susceptible d'attaquer un centre électrophile. Par la suite, nous avons étudié le comportement de **2** vis-à-vis de complexes de métaux de transition.

III.2. Coordination du 2-picolylBCy₂ (**2**) sur des complexes de Pd^{II}

III.2.A. Etude de la coordination de **2** sur des palladacycles

Une première série de tests de coordination a été réalisée sur des palladacycles. Notre choix s'est porté sur des précurseurs présentant une structure dimère. Dans ces systèmes les bases de Lewis de type pyridine sont connues pour se coordiner sur le palladium par déplacement des liaisons pontantes pour aboutir à des complexes plan-carré à 16 électrons tels que cela est décrit dans le schéma suivant. Généralement la base de Lewis entrante vient se positionner en cis du carbone du palladacycle.⁹⁶

Schéma 19: réaction de dissociation de dimère par un ligand L

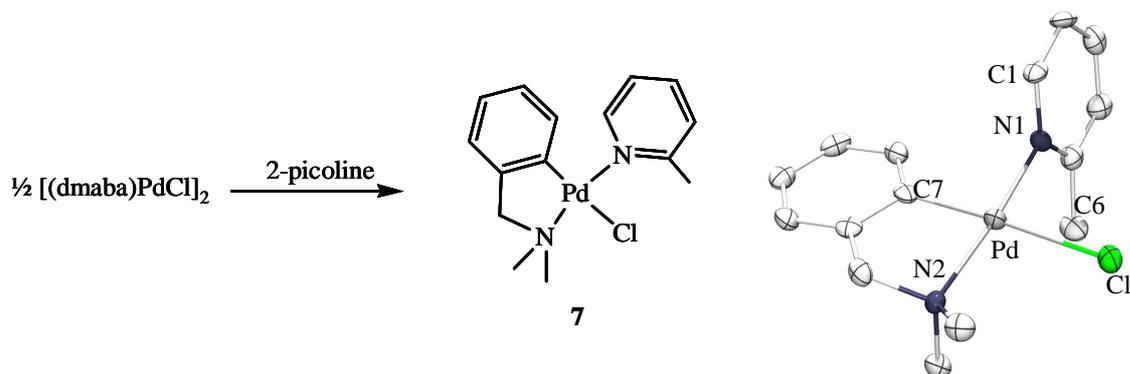


Ces expériences doivent permettre de savoir si le groupement pyridyle du 2-picolylBCy₂ se coordine sur le palladium, et si la présence de l'équilibre dimère (**2**) / monomère (**3**) a une influence sur cette réaction. Une attention particulière sera également portée au comportement du borane.

III.2.A.a. Coordination de la 2-picoline sur le complexe [(dmba)PdCl]₂

Une vérification préliminaire a tout d'abord été réalisée en tentant de coordiner la 2-picoline sur le dimère [(dmba)PdCl]₂ (dmba = diméthylbenzylamine). En tube RMN dans CDCl₃ la réaction de deux équivalents de 2-picoline sur un équivalent de dimère conduit par RMN ¹H à la formation quantitative du composé [(dmba)PdCl(2-picoline)] (**7**), dont la caractéristique principale est la présence d'un système AB à 4,06 et 3,87 ppm (²J_{H,H} = 14 Hz) correspondant au méthylène de la dmba. Cette caractéristique est habituelle pour ce type de palladacycle. Par exemple le complexe [(dmba)Pd(bquin)(OH₂)] [ClO₄] (bquin = benzoquinoline) présente un système AB à 4,09 et 4,47 ppm.⁹⁷ **7** a également été caractérisé par diffraction des rayons X.

Schéma 20: synthèse et structure du complexe $[(\text{dmba})\text{PdCl}(2\text{-picoline})]$ (**7**)



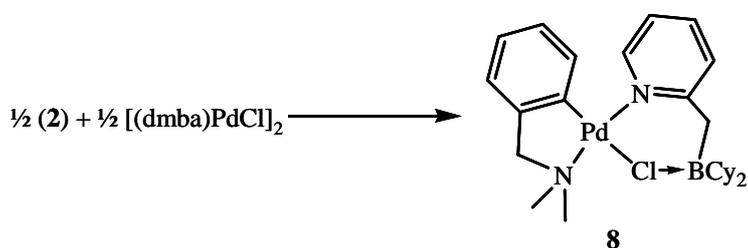
Comme mentionné précédemment, la structure cristallographique montre que la 2-picoline vient se positionner en cis du carbone du palladacycle. Le plan de la pyridine est quasi-perpendiculaire (76°) à celui du palladacycle (PdN1C6). Les distances Pd-N1, Pd-N2, Pd-C7 et Pd-Cl valent respectivement 2,033(5), 2,096(5), 1,991(7) et 2,4135(17) Å, ce qui est comparable à celles obtenues dans le complexe $[(\text{dmba})\text{Pd}(\text{bquin})(\text{OH}_2)][\text{ClO}_4]$ [$d(\text{PdN1}) = 2,06(1)$, $d(\text{PdN2}) = 2,06(1)$, $d(\text{PdC}_{\text{bquin}}) = 1,94(1)$ Å].⁹⁷

Ayant vérifié que la coordination de la 2-picoline sur ce palladacycle est quantitative, nous nous sommes tournés vers le ligand 2-picolylBCy₂ (**2**).

III.2.A.b. Coordination de **2** sur le complexe $[(\text{dmba})\text{PdCl}]_2$

La réaction de **2** sur le précurseur $[(\text{dmba})\text{PdCl}]_2$ est conduite dans le toluène à 70°C afin de faciliter la solubilisation du ligand ambiphile. Après environ cinq minutes de réaction à cette température le solvant est évaporé. Une huile jaune soluble dans tous les solvants usuels est alors obtenue. Le spectre RMN ¹H montre la formation du composé $[(\text{dmba})\text{PdCl}(2\text{-picolylBCy}_2)]$ **8** à 90%. La structure proposée dans le schéma suivant a été établie sur la base des données RMN.

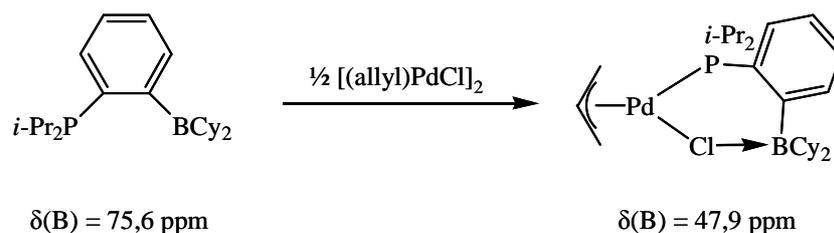
Schéma 21: synthèse de **8**



Le spectre RMN ^1H de **8** dans CD_2Cl_2 présente deux séries de quatre protons aromatiques, une pour le groupement pyridyle et une pour le benzyle. La principale caractéristique du spectre réside dans la présence de deux systèmes AB qui ont été attribués à l'aide d'expériences de corrélation ^1H - ^1H COSY et ^{13}C - ^1H HMQC. Le méthylène de la dmba résonne à 4,39 et 3,62 ppm ($^2J_{\text{HH}} = 14$ Hz) et corrèle avec un singulet fin à 73,41 ppm en RMN ^{13}C . Celui du 2-picolylBCy₂ résonne à 3,40 et 2,69 ppm ($^2J_{\text{HH}} = 13$ Hz) et corrèle avec un singulet large à 39,30 ppm. La présence du système AB montre que les deux protons du CH₂B sont inéquivalents magnétiquement, ce qui pourrait provenir de la formation d'un second palladacycle à six ou cinq chaînons par coordination du bore respectivement au chlore en position cis, ou directement au palladium. Rappelons que le CH₂B du 2-picolylBCy₂ sous forme dimère (**2**) résonne, dans CD_2Cl_2 sous la forme d'un système AB à 3,62 et 2,00 ppm en RMN ^1H et d'un singulet large à 36,46 ppm en RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$.

Le bore résonne à 31,6 ppm, à champ plus faible que le dimère **2** ($\delta(\text{B}) = 3,6$ ppm), mais plus fort que la forme ouverte du monomère **3o** qui a été estimé à 83,1 ppm par calculs DFT (cf. II.1.B.). Ceci confirme l'hypothèse d'une coordination du borane au chlore ou au palladium. En l'absence d'une structure cristallographique nous ne pouvons pas conclure définitivement, toutefois à ce jour il n'existe aucun exemple dans la littérature montrant une interaction métal-borane lorsqu'un chlorure est accessible géométriquement. Autrement dit, dans l'ensemble des cas la coordination du borane à l'halogène est systématiquement préférée. C'est le cas par exemple dans le complexe $[(\text{allyl})\text{PdCl}(o\text{-}(\text{P}i\text{-Pr}_2)\text{C}_6\text{H}_4(\text{BCy}_2))]^1$ (cf. schéma 22). Nous envisageons donc également une interaction entre un doublet non liant du chlore et la lacune électronique du borane dans **8**.

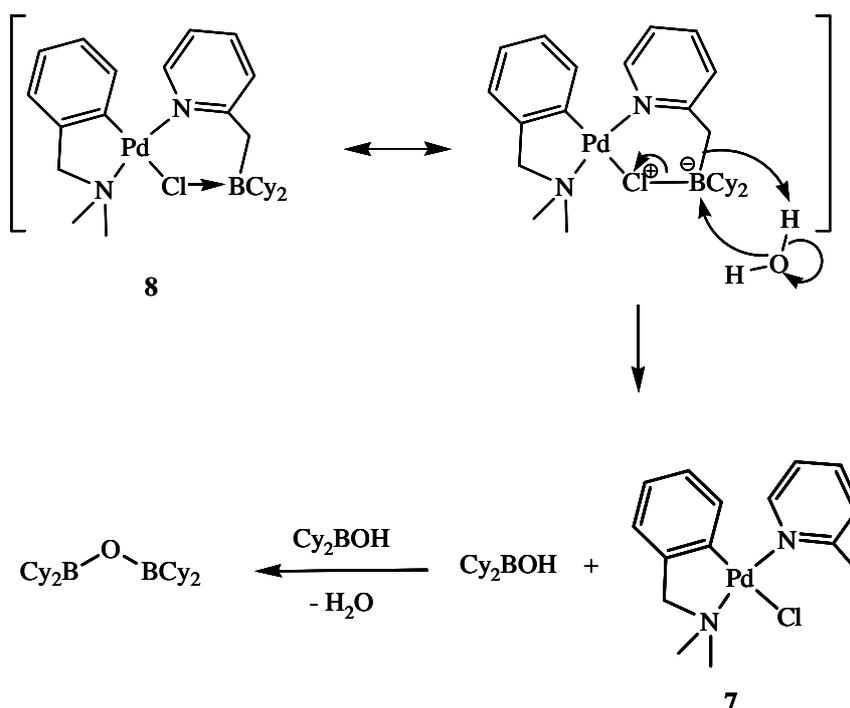
Schéma 22: Synthèse du complexe de la littérature $[(\text{allyl})\text{PdCl}(o\text{-}(\text{P}i\text{-Pr}_2)\text{C}_6\text{H}_4(\text{BCy}_2))]^1$



III.2.A.c. Etude de l'hydrolyse de **8**

Nous avons vu que **8** a été obtenu pur à 90%. Les 10% restant correspondent au complexe [(dmba)PdCl(2-picoline)] (**7**) déjà caractérisé (cf. III.2.A.a.). Celui-ci est obtenu par hydrolyse de **8**. Le mécanisme envisagé est le suivant.

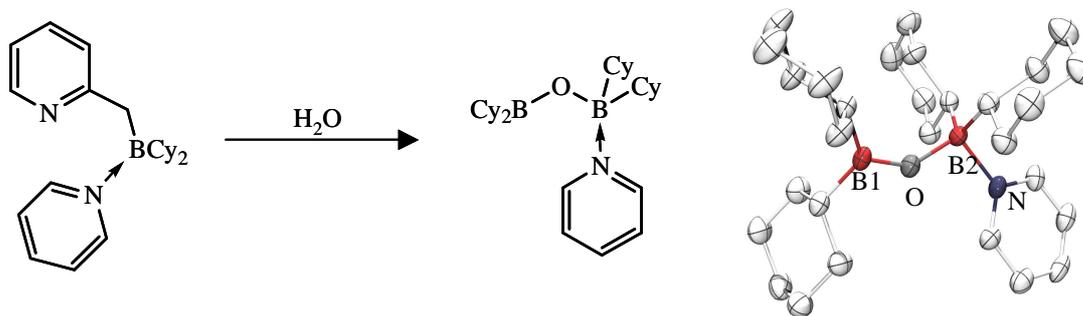
Schéma 23: hypothèse de mécanisme de l'hydrolyse du complexe **8**



Cette hypothèse est basée sur le fait que la coordination du borane au chlore lui confère un caractère de borate qui augmente la nucléophilie des substituants du bore, en particulier du méthylène (carbone secondaire), susceptible d'attaquer un proton d'une molécule d'eau qui joue alors le rôle d'électrophile externe.

Cette réaction s'accompagne de la formation d'une espèce Cy₂BOBCy₂. Ces structures B-O-B sont classiquement obtenues lors de l'hydrolyse de boranes.⁹⁸ Nous mettons en évidence la présence de cette espèce et donc l'hydrolyse du ligand, grâce à son déplacement chimique à 50 ppm dans CD₂Cl₂. Ce composé a été cristallisé sous forme d'adduit Cy₂BOBCy₂-pyridine par hydrolyse dans CD₂Cl₂ à -20°C de l'adduit **3**-pyridine déjà mentionné (cf. III.1.A.). Aucune étude RMN n'a été réalisée.

Schéma 24: synthèse et structure de l'adduit Cy_2BOBCy_2 -pyridine



On peut noter en particulier que la longueur de liaison N-B2 de 1,686(5) Å est proche de celles obtenues dans **2** [1,664(3) Å et 1,659(3) Å]. La présence d'un bore tri- et tétravalent autorise la comparaison des deux liaisons B-O: $d(OB1) = 1,345(4)$ Å et $d(OB2) = 1,467(4)$ Å. On observe donc un allongement d'environ 0,1 Å lorsque le bore est hybridé sp^3 . En effet, lorsque le bore est hybridé sp^2 il y a recouvrement entre l'orbitale 2p vacante du bore et celle occupée de l'oxygène, entraînant un renforcement de la liaison O-B1, qui n'a pas lieu pour la liaison O-B2.

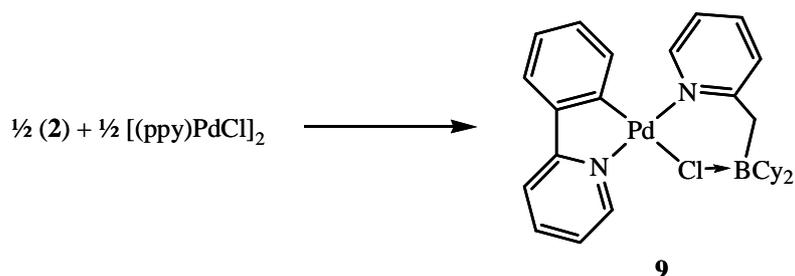
Dans le cas présent, la liaison CH_2 -B semble donc particulièrement sensible à l'hydrolyse, puisque tous nos efforts pour travailler en milieu totalement anhydre ont été infructueux et il n'a pas été possible d'isoler le complexe **8** pur.

Par la suite, afin d'évaluer la force de l'interaction $Cl \rightarrow B$ et son influence sur la liaison Pd-Cl, nous nous sommes tournés vers deux autres palladacycles moins solubles en espérant cristalliser plus facilement les produits formés.

III.2.A.d. Coordination de **2** sur un complexe $[(ppy)PdCl]_2$

Le composé $[(ppy)PdCl(2\text{-picolyl}BCy_2)]$ **9** (ppy = 2-phénylpyridine), obtenu par réaction de **2** sur le précurseur $[(ppy)PdCl]_2$ n'a pas pu être obtenu quantitativement de manière propre. Le produit d'hydrolyse $[(ppy)PdCl(2\text{-picoline})]$ est toujours présent. **9** n'a pas pu être cristallisé. Par contre la conduite de la réaction en tube RMN dans CD_2Cl_2 conduit à **9** avec une pureté d'environ 95% ce qui nous a permis de le caractériser par RMN multinoyaux.

Schéma 25: synthèse de **9**

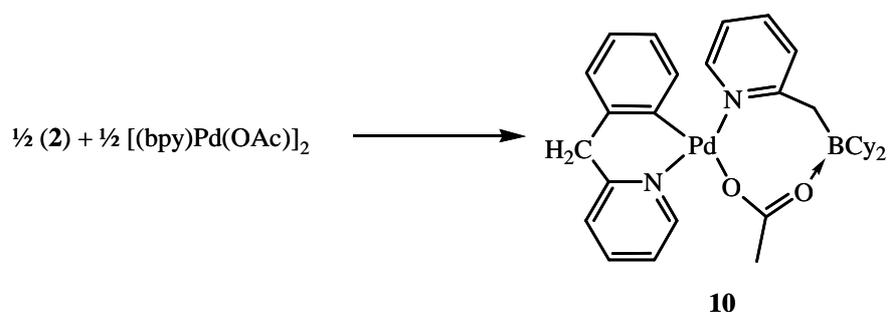


Le spectre 1H montre trois séries de quatre protons aromatiques correspondant aux deux motifs pyridines et au phényle. Des expériences de corrélations 1H - 1H et ^{13}C - 1H ont confirmé que le système AB à 3,52 et 2,86 ppm ($^2J_{HH} = 14$ Hz) corrélant avec un singulet large à 38,65 ppm en RMN $^{13}C\{^1H\}$, correspond au CH_2B . Ces caractéristiques sont proches de celles de **8** (1H : 3,40 et 2,69 ppm, ^{13}C : 39,30 ppm). En RMN ^{11}B un signal à 43,9 ppm est observé. Comme dans **8** ($\delta(B) = 31,6$ ppm) nous proposons que le bore soit en interaction avec le ligand chlorure.

III.2.A.e. Coordination de **2** sur un complexe $[(bpy)Pd(OAc)]_2$

La réaction d'un équivalent de **2** sur le précurseur $[(bpy)Pd(OAc)]_2$ ($bpy = 2$ -benzylpyridine) dans le THF conduit après traitement, au complexe $[(bpy)Pd(OAc)(2$ -picolyl $BCy_2)]$ **10** à environ 80% (par intégration en RMN 1H). Ici encore l'hydrolyse de la liaison CH_2B du ligand entraîne la formation du complexe $[(bpy)Pd(OAc)(2$ -picoline)] et de Cy_2BOBCy_2 . **10** n'a pas été purifié davantage et n'a pas pu être cristallisé, mais a été caractérisé par RMN multinoyaux.

Schéma 26: synthèse de **10**



Les caractéristiques RMN de **10** sont proches de celles de **8**, en particulier deux systèmes AB sont observés par RMN ^1H et ont été attribués à l'aide d'expériences de corrélation ^1H - ^1H et ^{13}C - ^1H . Le premier à 4,68 et 4,34 ppm ($^2J_{\text{HH}} = 15$ Hz) corrèle avec un singulet à 49,12 ppm en RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ et correspond au méthylène du ligand benzylpyridine. Le second système AB à 4,16 et 2,80 ppm ($^2J_{\text{HH}} = 11$ Hz) correspond au méthylène du 2-picolylBCy₂ et corrèle avec un signal large à 39,54 ppm en RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, similaire à celui de **8** à 39,30 ppm. Le méthyle du fragment acétate résonne à 1,80 ppm en RMN ^1H et à 24,55 ppm en RMN ^{13}C . En RMN $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$, un signal est observé à 7,4 ppm. Ce déplacement chimique bien plus blindé que ceux de **8** (31,6 ppm) et **9** (43,9 ppm), permet d'envisager une interaction du bore avec l'oxygène acétate qui constitue une base de Lewis plus forte qu'un chlorure, par formation d'un second palladacycle à huit chaînons.

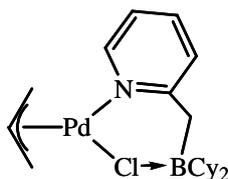
Ces trois tests de coordination confirment la faisabilité de la coordination du ligand 2-picolylBCy₂ sur un complexe de métal de transition. De plus l'équilibre dimère (**2**) / monomère (**3**) du ligand n'a pas d'influence sur l'obtention quantitative des composés **8**, **9** et **10**. Par contre aucun des complexes formés n'a pu être isolé. Ceci est dû à la sensibilité à l'hydrolyse de la liaison méthylène-borane dans les palladacycles formés. De plus aucun de ces composés n'a pu être cristallisé, ce qui empêche la caractérisation complète de la liaison borane-ligand X, ainsi que l'étude de son influence sur la liaison Pd-X.

La coordination de **2** a également été étudiée sur un second type de complexe de palladium.

III.2.B. Etude de la coordination de **2** sur le complexe [(allyl)PdCl]₂

L'addition d'un équivalent de **2** sur le précurseur [(allyl)PdCl]₂ dans CD₂Cl₂ en tube RMN, permet d'observer sur le spectre ^1H à 293 K deux séries de signaux. La première correspond à **2**. Les signaux de la seconde série sont larges. Afin d'obtenir davantage d'informations, un spectre a été enregistré à 243 K et permet d'observer trois séries de signaux bien résolus. La première correspond à **2**, la seconde au dimère [(allyl)PdCl]₂ et la troisième à un nouveau complexe [(allyl)PdCl(2-picolylBCy₂)] (**11**), dont la structure présentée dans le schéma suivant est postulée sur la base des données RMN.

Schéma 27: structure du complexe [(allyl)PdCl(2-picoly)BCy₂] (**11**)

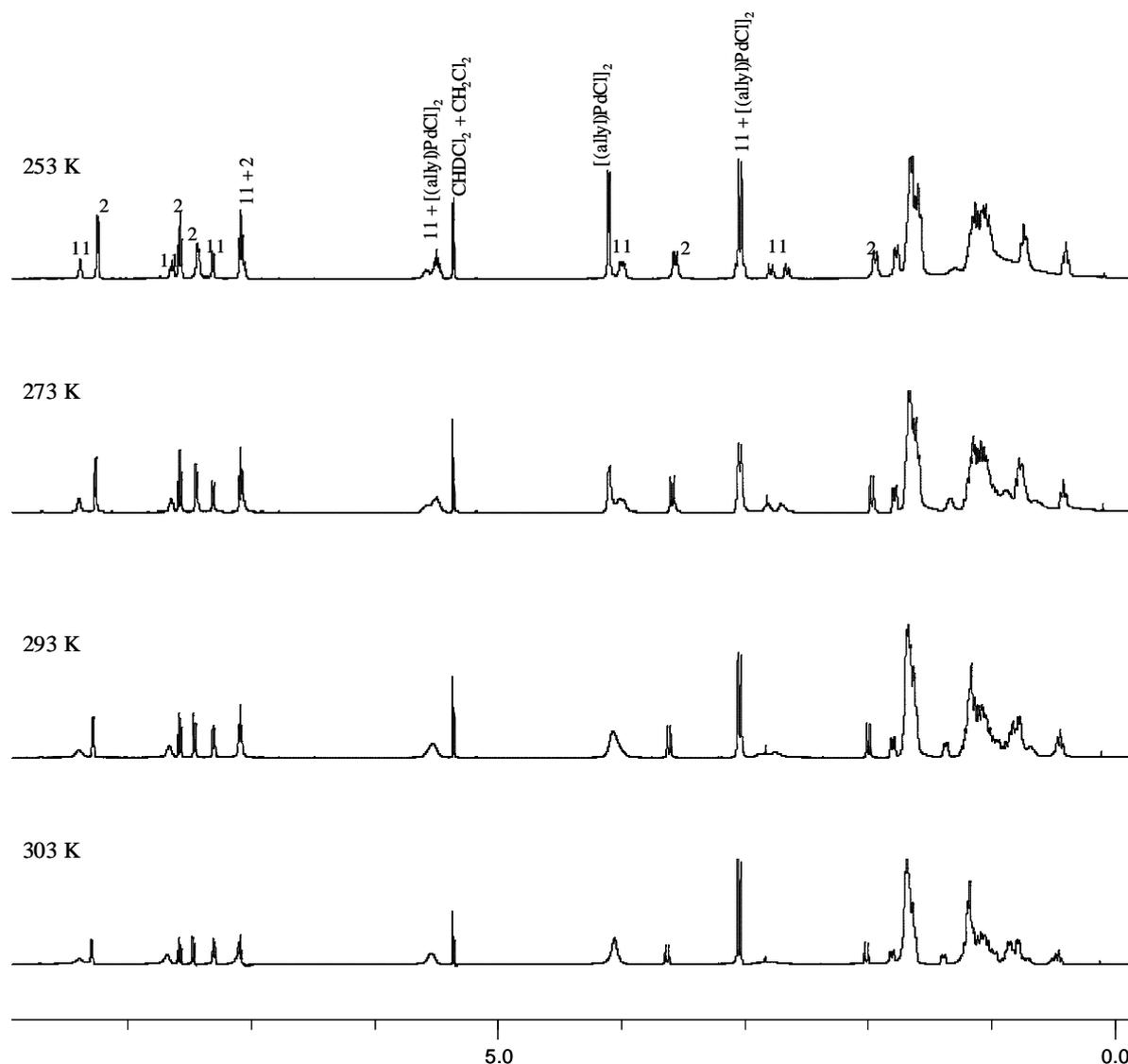


11

La caractérisation du nouveau complexe **11** par RMN multinoyaux a confirmé la coordination du ligand 2-picolyBCy₂ sur le fragment (allyl)PdCl. Des expériences de corrélations ¹H-¹H et ¹³C-¹H dans CD₂Cl₂ à 243 K ont permis de montrer que les quatre protons des CH₂ allyliques sont tous inéquivalents et résonnent sous la forme de quatre doublets par couplage avec le CH_{allyl} à 4,01, 3,99, 3,07 et 3,01 ppm. Ces protons se situent dans la même zone que ceux du complexe [(allyl)PdCl(*o*-(*Pi*-Pr₂)C₆H₄(BCy₂))] mentionné précédemment,¹ qui résonnent dans la zone [5,49 - 2,67 ppm]. Le CH₂B résonne sous la forme d'un système AB à 2,77 et 2,63 ppm (²J_{H,H} = 14 Hz) corrélant avec un singulet large à 37,53 ppm en RMN ¹³C. La formation d'un palladacycle par coordination du borane au chlore est donc encore envisagée. En RMN ¹³C{¹H} les carbones de l'allyle résonnent sous forme de singulet à 114,27 (CH), 62,12 (CH₂) et 62,36 ppm (CH₂). Le signal du bore à 43,4 ppm se situe dans la zone des déplacements chimiques obtenus pour **8** et **9** [31,6 et 43,9 ppm], nous proposons donc une interaction Cl→B.

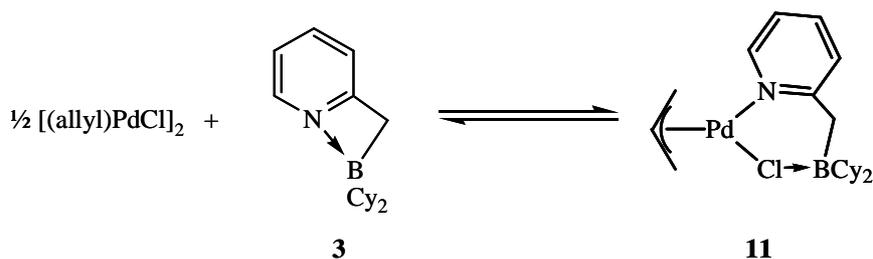
Une étude RMN VTP ¹H et ¹¹B{¹H} a été menée dans CD₂Cl₂. Quatre températures ont été examinées: 253, 273, 293 et 303 K

Figure 7: étude de l'équilibre de la coordination de **2** sur le dimère [(allyl)PdCl]₂ à différentes températures dans CD₂Cl₂



A 253 K, le spectre RMN ¹H permet d'observer les trois constituants du mélange de manière bien définie. Lors de la montée en température de la solution deux phénomènes sont observés: (1) l'élargissement des signaux des composés [(allyl)PdCl]₂ et **11**; (2) les signaux des protons allyliques de ces deux composés coalescent à environ 293 K. Nous avons vérifié la réversibilité de ces phénomènes en fonction de la température. Ceci montre donc un processus d'échange entre les composés [(allyl)PdCl]₂ et **11**, que nous attribuons à l'équilibre décrit dans le schéma suivant.

Schéma 28: équilibre impliquant les composés $[(allyl)PdCl]_2$, **3** et **11**



L'équilibre du schéma 28 fait intervenir le monomère **3**, cependant quelle que soit la température celui-ci n'est pas visible sur les spectres RMN 1H . Afin d'expliquer ceci, rappelons tout d'abord que la quantité de monomère **3** en solution est régit par l'équilibre **2** / **3**, dont les caractéristiques ne sont pas affectées par la présence du second équilibre décrit dans le schéma précédent. Rappelons également que pour les températures observées, **2** est favorisé. En effet à 303 K dans CD_2Cl_2 la proportion de **3** est d'environ 30 %, et est quasiment nulle à 273 K (cf. II.1.C.). Autrement dit, il est normal de ne pas observer de monomère **3** typiquement à 273 et 253 K, puisque l'équilibre **2** / **3** est fortement déplacé vers **2**. Par contre à 293 et 303 K, la proportion de **3** devrait être suffisante pour permettre son observation. Cependant, dans le cas présent le dimère $[(allyl)PdCl]_2$ réagit avec **3** au sein d'un équilibre pour former le complexe **11** tel décrit dans le schéma 28. Nous avons vu que cet équilibre entraîne lors de la montée en température de la solution un élargissement des signaux des espèces impliquées. Ceci est donc en particulier vrai pour les signaux de **3** qui ne sont plus distinguables de la ligne de base. Signalons que les signaux obtenus par RMN $^{11}B\{^1H\}$ ne sont pas affectés de la même manière que la RMN 1H par la présence de ces deux équilibres et en particulier, il est possible d'observer la résonance du bore de **3** à 303 K.

L'étude des spectres RMN 1H à différentes températures révèle également une modification des proportions de **2** et **11** en fonction de la température. Les signaux du dimère $[(allyl)PdCl]_2$ sont quasi-systématiquement masqués par les signaux de **11**, ce qui empêche l'évaluation de sa proportion relative.

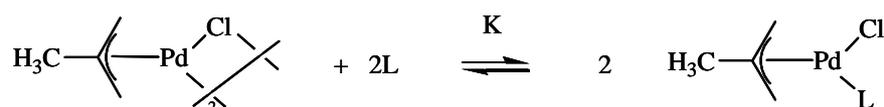
Tableau 9: Proportions relatives de **2** et **11** en fonction de la température

T	Proportion de 2	Proportion de 11
303	28%	72%
293	35%	65%
283	47%	53%
253	58%	42%

La proportion de **11** augmente avec la température, ce qui peut s'expliquer par l'augmentation de la proportion de **3** dans le milieu réactionnel par déplacement de l'équilibre **2** / **3**, ce qui entraîne un déplacement de la réaction de coordination de **3** sur [(allyl)PdCl]₂ vers la formation de **11**.

Ceci n'explique toutefois pas la présence d'un équilibre entre **3** et **11**. Dans la littérature la coordination de plusieurs bases de Lewis (L) sur le dimère [(methylallyl)PdCl]₂ a été étudiée: les réactions sont toutes quantitatives.⁹⁹

Figure 8: étude de la réaction de bases de Lewis L sur le complexe [(methylallyl)PdCl]₂



Base de Lewis L	Constante d'équilibre K
pyridine	$2,3 \times 10^3$
4-picoline	$9,0 \times 10^3$
1-methylimidazole	large
piperidine	$1,4 \times 10^3$
tetrahydrothiophene	$8,3 \times 10^3$
dimethylthioformamide	large
1-phospha-2,6,7-trioxa-4-ethylbicyclo[2.2.0]octane	large
triphenylphosphine	large
quinuclidine	large

Il a également été montré que des ligands de type phosphines et amines coordonnés sur des complexe Pd(allyl) sont labiles.⁹⁹ Par exemple l'ajout de dimère [(COD)RhCl]₂ au complexe préformé [(methylallyl)PdCl(PPh₃)] conduit à l'équilibre suivant:¹⁰⁰

Schéma 29: mise en évidence de la labilité de PPh₃ dans un complexe allylique de palladium



Dès lors, une explication possible pour justifier l'équilibre du schéma 28 est que le ligand **3** dans le complexe **11** est labile et peut se décoordiner. Comme l'énergie de **2** et **11** est proche (leur proportion en solution est du même ordre de grandeur), **3** peut alors aller vers l'un ou l'autre par réaction respective avec un second monomère **3** ou un dimère [(allyl)PdCl]₂.

Signalons que la présence du dimère [(allyl)PdCl]₂ n'est pas nécessaire à l'obtention d'un tel équilibre, puisque la coordination de **2** sur le précurseur [(nbd)RhCl]₂ (nbd = norbornadiène) est également équilibrée. Celui-ci n'a pas été étudié précisément. Par contre, rappelons que la coordination de deux équivalents du ligand ambiphile [*o*-(*Pi*-Pr₂)C₆H₄(BCy₂)], purement monomère en solution, sur le dimère [(allyl)PdCl]₂ conduit quantitativement à la formation du complexe [(allyl)PdCl(*o*-(*Pi*-Pr₂)C₆H₄(BCy₂))] qui présente une interaction Cl→B par formation d'un cycle à six chaînons.¹

Cet exemple montre donc que la coordination de **2** n'est pas nécessairement une réaction quantitative.

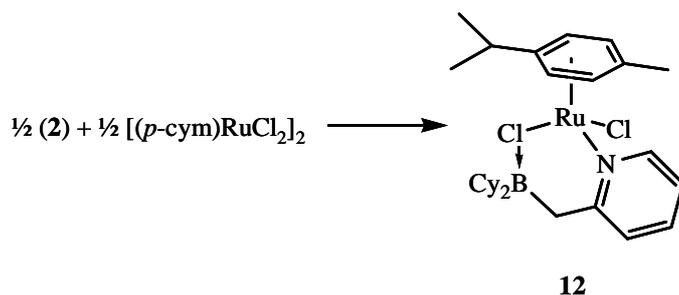
III.2.C. Etude de la coordination de **2** sur un complexe de type Ru(arene)

III.2.C.a. Etude à l'état solide et en solution

La coordination de **2** sur le fragment (*p*-cym)RuCl₂ [*p*-cym = *p*-(Me)C₆H₄(*i*-Pr₂)] à 16 électrons a été étudiée. Ce précurseur se présente en solution sous forme dimère par formation de deux ponts μ-Cl, cependant il est connu que l'ajout de bases de Lewis (L) de type pyridine déplace ces ponts pour aboutir à un complexe de type [(*p*-cym)RuCl₂(L)].^{101,102} Cette coordination entraîne un déplacement des signaux du cymène en RMN ¹H. Ces derniers constituent donc une bonne sonde RMN de l'avancement d'une réaction de coordination.

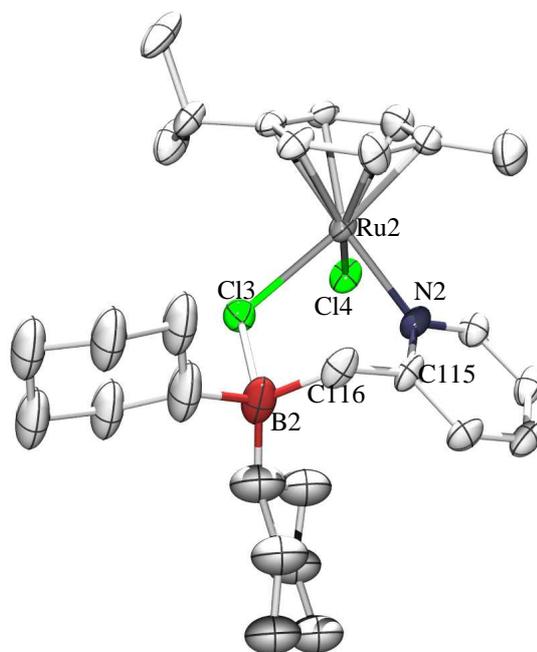
La réaction d'un équivalent de **2** sur le précurseur [(*p*-cym)RuCl₂]₂ dans le dichlorométhane conduit après traitement au composé [(*p*-cym)RuCl₂(2-picolyl)BCy₂] (**12**) avec un rendement de 46%.

Schéma 30: synthèse **12**



Des monocristaux adaptés à une étude par diffraction des rayons X ont été obtenus dans un mélange CH_2Cl_2 /pentane.

Figure 9: structure cristallographique de **12**



La structure obtenue, de type tabouret de piano, est classique pour des complexes de type ruthénium arène après coordination d'un ligand de type pyridine. Par exemple c'est le cas du complexe $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2(p\text{-cyanopyridine})]$ ($d(\text{RuN}_{\text{py}}) = 2,127(6) \text{ \AA}$).¹⁰¹ Malgré la qualité modeste des données [$R1 (I > 2\sigma(I)) = 0,0665$], nous pouvons observer que le ligand 2-picolylBCy₂ est coordonné sur le ruthénium par le fragment pyridine ($d(\text{Ru2N2}) = 2,128(5) \text{ \AA}$) et que le bore est en interaction avec un chlore ($d(\text{Cl3B2}) = 2,103(9) \text{ \AA}$ et $\Sigma\alpha\text{B} = 346,0(2)^\circ$). Les deux distances Ru-Cl sont proches ($d(\text{Ru2Cl3}) = 2,4190(19) \text{ \AA}$ et $d(\text{Ru2Cl4}) = 2,3990(18) \text{ \AA}$). La coordination de la pyridine au ruthénium et du bore au chlore entraîne la

formation d'un cycle à six chaînons dans une conformation de type bateau. Les distances C115-C116 et C116-B2 respectivement de 1,484(10) Å et 1,621(13) Å, sont proches de celles obtenues dans **2** ($d(\text{C5C6}) = 1,487(3)$ Å et $d(\text{C6B}) = 1,661(3)$ Å). Les angles Ru2B2C115, N2C115C116 et C115C116B2 sont voisins de 120° [118,7(6)-125,5(5)°].

L'étude RMN multinoyaux de **12** montre que la coordination pontante du bore au chlore est conservée en solution. Dans CD₂Cl₂, quatre signaux distincts sont obtenus pour les protons aromatiques du cymène à la fois en RMN ¹H et ¹³C{¹H}, ce qui montre que la structure est également dissymétrique en solution, autrement dit que la coordination du bore sur un des chlores est figée à l'échelle du temps de la RMN à température ambiante. Ceci est également observable pour les deux méthyles du groupement isopropyle. Des expériences de corrélation ¹H-¹H et ¹³C-¹H ont montré que le CH₂B résonne sous la forme d'un système AB à 2,54 et 2,40 ppm (²J_{H,H} = 15 Hz), qui corrèle avec un singulet à 38,80 ppm en RMN ¹³C{¹H}. Le bore, à 22,3 ppm, confirme la présence de l'interaction bore – chlore et est déplacé à champ fort par rapport à celui des complexes **8**, **9** et **10** [31,6-43,9 ppm]. L'interaction Cl→B semble donc plus forte que dans les palladacycles, ce qui peut provenir de la géométrie du complexe ou de la nature de la liaison métal-chlorure.

III.2.C.b. Etude théorique du complexe **12**

Compte-tenu de la qualité modeste de la structure cristallographique, il est délicat de discuter de l'allongement de la liaison Ru2-Cl3 activée par le borane relativement à la liaison Ru2-Cl4. Une modélisation théorique de la structure a donc été réalisée au niveau DFT (B3PW91). Le complexe a été traité sans simplification. La structure optimisée est proche de celle obtenue par diffraction des rayons X, en particulier la distance B2-Cl3 est de 2,123 Å (RX: 2,103(9) Å) et la somme des angles au bore de 344,4° (RX: 346,0(2)°). Les distances Ru2-Cl3 et Ru2-Cl4 valent 2,446 et 2,396 Å. L'allongement de la première, due à la coordination du borane, est donc modeste. Cette situation est similaire à celle de la plupart des complexes ayant un ligand ambiphile ancillaire dont l'acide de Lewis pendant interagit avec un ligand chlorure (cf. chapitre 1, III.2.A.). Signalons également que le déplacement chimique théorique du bore a été calculé et vaut 9,5 ppm. L'accord avec l'expérience ($\delta(\text{B}) = 22,3$ ppm) est moins bon que dans **2** (cf. II.1.B), mais respecte la tendance d'un déplacement chimique de bore tétravalent.

Tableau 10: comparaison des principaux paramètres structuraux de **12** par RX et calculs DFT (B3PW91)

Liaison (Å)	Structure RX	Structure optimisée	Angle (°)	Structure RX	Structure optimisée
B2C116	1.621(13)	1.654	C115C116B2	119.9(7)	118.56
C116C115	1.484(10)	1.488	N2C115C116	118.7(6)	120.64
C115N2	1.352(8)	1.363	C115N2Ru2	125.5(5)	124.73
N2Ru2	2.128(5)	2.143	N2Ru2C13	88.69(17)	88.06
C14Ru2	2.3990(18)	2.396	N2Ru2C14	87.12(16)	86.69
C13Ru2	2.4190(19)	2.446	C14Ru2C13	85.74(7)	86.09
Cl3B2	2.103(9)	2.123	B2C13Ru2	110.0(3)	110.58
B2N2	3.330	3.352	$\Sigma\alpha B$	346.0	344.4

III.2.C.c. Tentatives de synthèse d'un complexe cationique issu de **12**

Le complexe **12** n'est pas stable à température ambiante en solution, il évolue lentement vers un autre composé qui n'a pas été identifié. Curieusement cette évolution se bloque au bout d'une trentaine d'heures lorsque environ 50% de **12** a été consommé (estimation par RMN ^1H). Ce phénomène non-élucidé empêche l'isolation de ce nouveau composé et des tentatives de cristallisations sélectives n'ont pas abouti. L'évolution de **12** est indépendante du solvant, mais n'a pas lieu à froid (-20°C).

L'évolution de **12** en solution empêche la conduite d'une étude catalytique. Nous nous sommes alors tournés vers la synthèse d'un complexe cationique issu de **12**, dans l'espoir qu'il soit stable en solution et qu'il soit actif en catalyse. Cependant aucune de nos tentatives pour obtenir un complexe cationique $[(p\text{-cym})\text{RuCl}(\text{L})(2\text{-picolylBCy}_2)]^+$ ($\text{L} = \text{CH}_3\text{CN}$ ou pyridine) dérivé de **12** n'a abouti. Nous avons tenté (1) de faire réagir « *one pot* » les composés $[(p\text{-cym})\text{RuCl}_2]_2$, **2**, et L, successivement avec AgBF_4 , AgPF_6 , NH_4PF_6 et NaB_{Arf} , (2) de faire réagir sur **12**, L et successivement AgBF_4 , AgPF_6 et NH_4PF_6 , et (3) de coordiner **2** sur le complexe cationique $[(p\text{-cym})\text{RuCl}(\text{py})_2][\text{PF}_6]$ préparé par modification d'une procédure décrite.¹⁰³ Dans tous les cas les bruts réactionnels analysés par RMN ^1H , montrent des mélanges de produits que nous n'avons pas cherché à séparer. La fragilité de la liaison CH_2B du ligand 2-picolylBCy₂ peut être mise en cause.

III. 3. Conclusion

Les études de coordination mentionnées dans cette partie visaient à éclaircir trois points :

(1) les interactions N→B présentes à la fois dans le dimère **2** et le monomère **3**, n'entravent pas la coordination d'une base de Lewis de type pyridine sur le borane et la coordination du fragment pyridyle sur certains précurseurs métalliques.

(2) l'équilibre en solution entre **2** et **3** peut être déplacé en présence de certains précurseurs métalliques, pour conduire à la formation de nouveaux complexes tels **8**, **9** et **10**.

(3) le borane pendant du ligand ambiphile a toujours tendance à interagir avec le ligand X à proximité dans les exemples étudiés. En particulier le complexe **12** présente un des rares exemples d'interaction pontante entre un chlore et un borane caractérisé structurellement.

Toutefois nous avons également rencontré des difficultés pour isoler plusieurs complexes formés à cause de l'hydrolyse facile de la liaison méthylène-borane. De plus nous avons constaté que la coordination du 2-picolylBCy₂ n'est pas nécessairement une réaction quantitative, et peut donner lieu à un équilibre comme dans le cas de la réaction de **2** avec le complexe [(allyl)PdCl]₂.

L'étude de la coordination du ligand 2-picolylBCat (**4**) qui se présente par RMN en solution uniquement sous forme dimère a ensuite été entreprise.

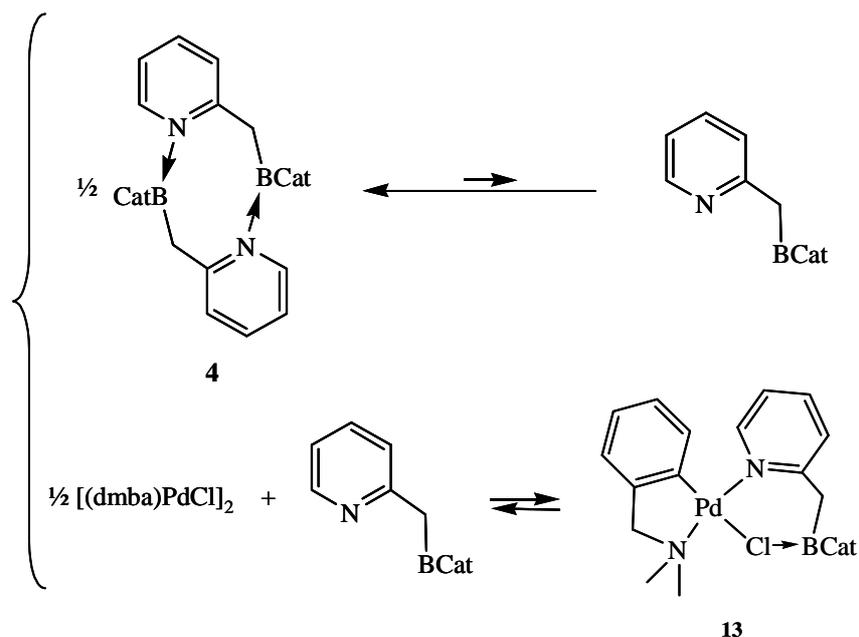
IV

Etude de la coordination du 2-picolylBCat (**4**)

IV.1. Coordination de **4** sur le complexe [(dmba)PdCl]₂

La réaction en tube RMN d'un équivalent de **4** sur le dimère [(dmba)PdCl]₂ dans CD₂Cl₂ permet d'observer conjointement par RMN ¹H trois séries de signaux bien définis. Les deux premières correspondent aux réactifs de départ **4** et [(dmba)PdCl]₂ et la troisième est attribuée, sur la base des données RMN, au composé [(dmba)PdCl(2-picolylBCat)] (**13**). La conversion des réactifs est d'environ 60% par intégration en RMN ¹H. Cette réaction n'a pas été étudiée davantage. Nous proposons une situation similaire à celle de la réaction du 2-picolylBCy₂ sur le dimère [(allyl)PdCl]₂ (cf. III.2.B.), c'est à dire la coexistence d'un premier équilibre entre les formes dimère et monomère du ligand 2-picolylBCat et d'un second entre cette forme monomère et le composé **13** par réaction sur le précurseur [(dmba)PdCl]₂.

*Schéma 31: hypothèse pour la réaction de **4** sur [(dmba)PdCl]₂*

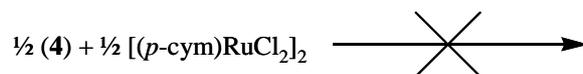


13 a été partiellement caractérisé par RMN ^1H . Il présente une série de protons aromatiques correspondant à la pyridine, au benzyle et au catéchol, ainsi que deux systèmes AB, à 4,01 et 3,53 ppm ($^2J_{\text{HH}} = 15,6$ Hz) et à 3,84 et 3,74 ppm ($^2J_{\text{HH}} = 14$ Hz). Ces deux systèmes correspondent aux méthylènes des ligands dmba et 2-picolylBCat. Nous ne disposons pas de la RMN du bore sur ce composé, cependant compte-tenu de la présence des deux systèmes AB, qui sont également présents dans le composé [(dmba)PdCl(2-picolylBCat)] **8** où une interaction Cl \rightarrow B est envisagée, une telle coordination pontante est également probable pour **13**. Ces résultats préliminaires doivent être complétés, en particulier par des études spectroscopiques (^{13}C , ^{11}B).

IV.2. Tentative de coordination de **4** sur un complexe [(*p*-cym)RuCl₂]₂

4 ne réagit pas sur le précurseur [(*p*-cym)RuCl₂]₂ dans CD₂Cl₂ en tube RMN. Les signaux des deux réactifs apparaissent inchangés en RMN ^1H et aucun nouveau signal n'est observé.

Schéma 32: absence de réaction de **4** sur [(*p*-cym)RuCl₂]₂



IV.3. Conclusion

Alors que **2** se coordine de manière quasi-quantitative sur $[(p\text{-cym})\text{RuCl}_2]_2$ pour conduire à **12** et quantitativement sur $[(\text{dmba})\text{PdCl}]_2$ pour conduire à **8**, **4** ne réagit pas avec le premier et partiellement avec le second. D'un point de vue général, il est probable que ce soit la forme monomère des ligands de type 2-picolylborane qui se coordine sur les précurseurs métalliques. L'absence ou la très faible concentration de cette forme en solution dans le cas de **4** semble donc préjudiciable à la coordination du fragment 2-picolylBCat.

Compte-tenu de la difficulté à obtenir des complexes contenant des ligands 2-picolylBCy₂ ou 2-picolylBCat ancillaires de manière propre et stables en solution, nous avons développé une seconde famille de ligands amphiphiles de type phosphine-borane.

Chapitre 3 :

Synthèse et coordination de ligand ambiphiles
phosphine / borane. Etudes de réactivité.

I

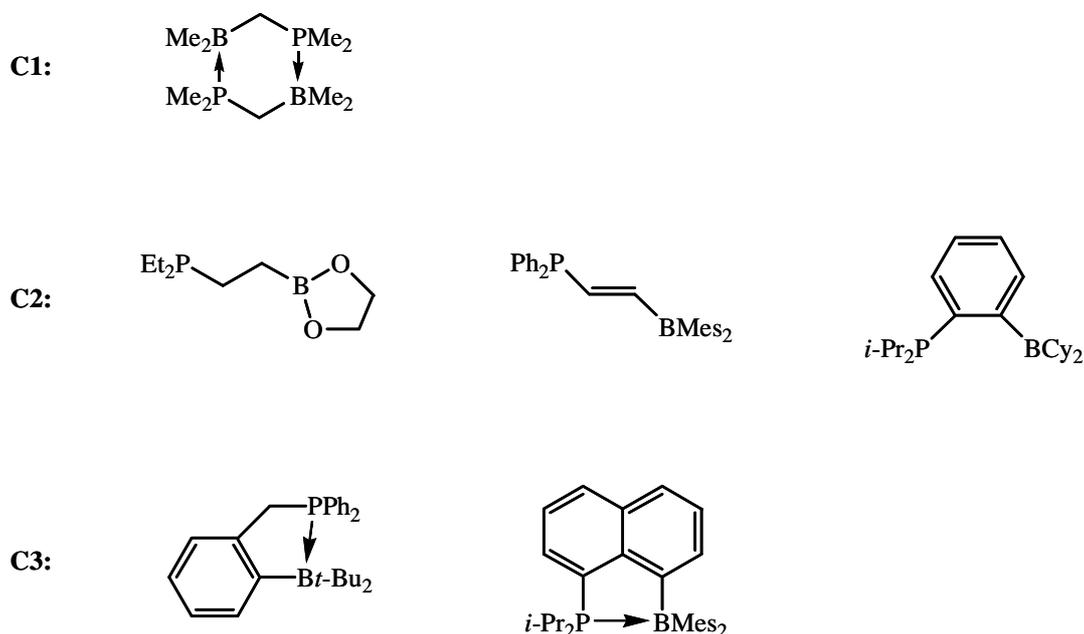
Introduction

Dans le chapitre précédent nous avons vu qu'il est difficile d'isoler de manière propre des complexes comportant un ligand ambiphile de type 2-picolylborane. Le comportement complexe de ces espèces en solution et l'hydrolyse facile de la liaison $\text{CH}_2\text{-B}$, en sont les principales causes. Une seconde famille de ligands ambiphiles a alors été développée.

Ce chapitre est consacré à l'étude de ligands ambiphiles comportant une phosphine comme base de Lewis et un borane comme acide de Lewis, séparés par un espaceur carboné.

Dans la littérature on trouve quelques exemples de composés ambiphiles de type monophosphine-borane. La liste suivante (cf. schéma 1) se focalise sur des espaceurs de 1 à 3 chaînons carbonés entre les sites donneurs et accepteurs.

Schéma 1: Quelques types d'espaceurs décrits, classés par nombre de carbone (Cn) entre la base et l'acide de Lewis: de haut en bas C1,¹⁰⁴ C2,^{105,106,1} C3^{104,24}



Signalons qu'au travers de ces exemples, on retrouve les structures de type monomère ouvert, fermé et oligomère, mentionnées dans l'introduction du chapitre 2.

Nous avons choisi de développer de nouveaux composés amphiphiles de type 1,2-phosphinoéthylboranes.

Schéma 2: structure générale des ligands 1,2-phosphinoéthylboranes



Par comparaison avec les dérivés 2-picolylboranes, l'encombrement stérique autour du phosphore est ici supérieur à celui autour de l'atome d'azote de la pyridine et nous disposons d'un espaceur composé de deux carbones sp^3 flexibles. Nous espérons de cette manière empêcher la formation d'espèces oligomères par interactions $\text{P} \rightarrow \text{B}$ intermoléculaires. D'autre part, nous espérons que la tension de cycle ne permettra pas la formation du monomère fermé par interaction $\text{P} \rightarrow \text{B}$ intramoléculaire. Un autre avantage réside dans l'utilisation du phosphore comme base de Lewis, qui devrait grâce à ses propriétés magnétiques simplifier les études de coordination par suivi RMN ^{31}P .

Signalons enfin que ces composés se distinguent, comme nous le verrons dans la partie suivante, par leur synthèse simple par hydroboration d'une vinylphosphine. Comparativement, les composés C2 existant, mentionnés dans le schéma précédent, sont préparés par hydrophosphination d'un dérivé vinylique du bore,¹⁰⁵ par hydroboration d'un alcyne,¹⁰⁶ ou par une étape de métallation suivie d'une réaction avec un électrophile.¹

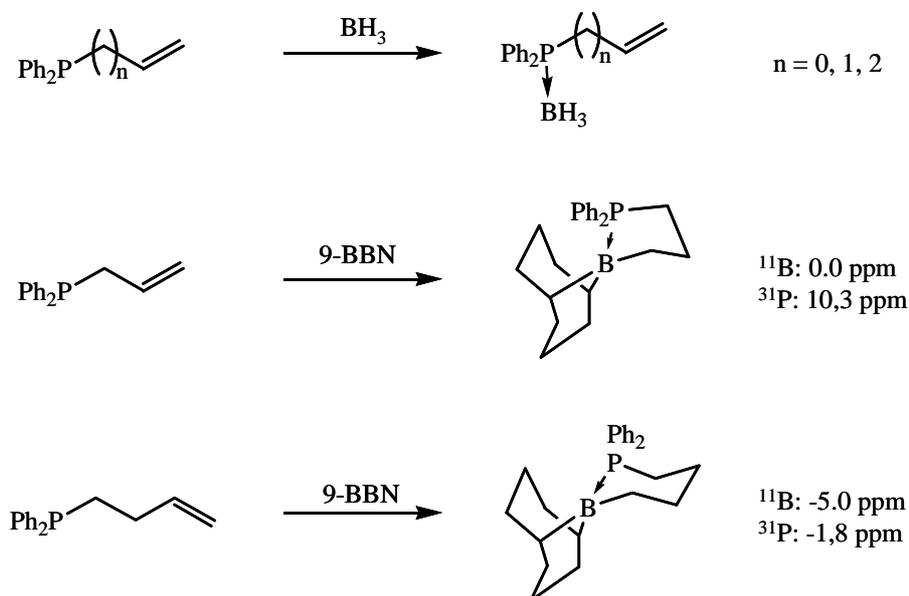
II

Synthèse et caractérisation de composés ambiphiles phosphine / borane

II.1. Principaux résultats d'une étude antérieure

Dans cette partie la stratégie générale de synthèse adoptée consiste à réaliser l'hydroboration de la fonction alcène de la vinyl-diphénylphosphine par des dialkylboranes. Précédemment, H. Schmidbaur s'est intéressé à l'hydroboration de phosphines insaturées.¹⁰⁷ Cette réaction a été examinée avec BH_3 et le 9-borabicyclononane (9-BBN), pour lesquels les auteurs mettent en évidence une réactivité distincte (cf. schéma 3). Ainsi, la réaction de BH_3 avec les composés vinyl-, 2-propényl- et 2-butényldiphénylphosphine conduit aux adduits $\text{P} \rightarrow \text{BH}_3$ correspondant. Aucune hydroboration de la fonction alcène n'a lieu quelles que soient les conditions employées. Par contre, l'hydroboration de la 2-propényl-, et 2-butényldiphénylphosphine a lieu en présence de 9-borabicyclononane (9-BBN). Les deux composés ambiphiles obtenus présentent une interaction $\text{P} \rightarrow \text{B}$ intramoléculaire. Les auteurs expliquent cette différence de réactivité entre les deux boranes par la formation irréversible de l'adduit phosphine-borane avec BH_3 alors que dans le cas du 9-BBN l'interaction intermoléculaire $\text{P} \rightarrow \text{B}$ est plus faible dans l'adduit, ce dernier peut donc se décoordiner de la phosphine et réagir avec la fonction alcène.

Schéma 3: illustration de la différence de réactivité de BH_3 et du 9-BBN avec des phosphines insaturées

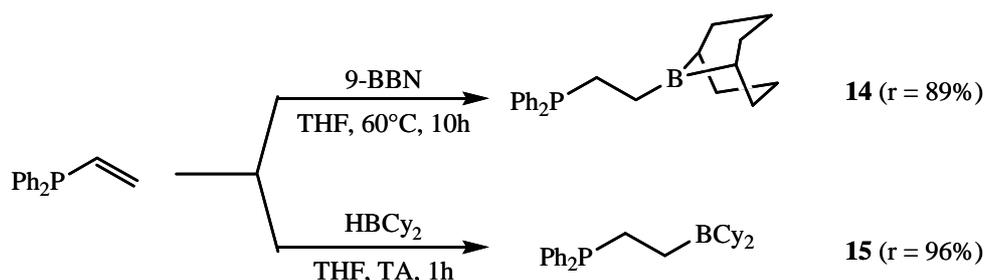


Les auteurs indiquent également que la réaction de la vinyl-diphénylphosphine avec le 9-BBN conduit à un mélange dont les constituants n'ont pas été identifiés. Nous avons choisi de réexaminer cette réaction.

II.2. Synthèse et caractérisation de $Ph_2PCH_2CH_2(9-BBN)$ (**14**) et de $Ph_2PCH_2CH_2BCy_2$ (**15**)

La réaction d'un équivalent de borabicyclononane ou de dicyclohexylborane sur la vinyl-diphénylphosphine dans le THF, conduit aux produits d'hydroboration $Ph_2PCH_2CH_2(9-BBN)$ (**14**) et $Ph_2PCH_2CH_2BCy_2$ (**15**) avec de bons rendements. Les conditions nécessaires à l'obtention de **14** sont plus exigeantes en temps et température de réaction, que pour **15** (cf. schéma 4). En effet, la réaction d'un équivalent de 9-BBN sur la vinyl-diphénylphosphine à température ambiante dans le THF D_8 en tube RMN, conduit à un mélange de phosphine libre [$\delta(P) = -10,8 \text{ ppm}$] et d'adduit phosphine-borane $(H_2CCH)Ph_2P \rightarrow 9-BBN$ [$\delta(P) = 5,10 \text{ ppm}$]. Les composés **14** et **15** ont été caractérisés par RMN multinoyaux. Notons qu'ils sont sensibles à l'air.

Schéma 4: synthèse des composés amphiphiles **14** et **15**



Les deux composés présentent des caractéristiques RMN similaires. Par exemple pour **14**, des expériences de corrélations $^1\text{H}-^1\text{H}$ COSY et $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ HMQC dans CD_2Cl_2 ont permis de confirmer la présence du groupement CH_2P qui résonne sous la forme d'un multiplet à 2,29 ppm intégrant pour deux protons en RMN ^1H et corrélant avec un doublet à 22,08 ppm en RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ($^1J_{\text{C,P}} = 11$ Hz). Le CH_2B est masqué en RMN ^1H par les protons du 9-BBN, mais résonne sous la forme d'un singulet large (due à la proximité du bore) à 22,84 ppm en RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. Les spectres $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ et $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ montrent un seul signal respectivement à -10,44 et 87,4 ppm.

La présence de ces deux méthylènes montre que l'hydroboration suit une régiosélectivité classique de type anti-Markovnikov, autrement dit que le fragment 9-BBN vient s'additionner en position terminale, ce qui est similaire aux résultats obtenus lors de l'hydroboration de la 2-propényl- et 2-butényldiphénylphosphine par le 9-BBN (cf. schéma 3).¹⁰⁷ De plus, Les déplacements chimiques du phosphore et du bore, situés respectivement dans la zone des arylphosphines et alkylboranes libres,^{108,82} permettent de conclure que la structure des composés en solution est de type monomère ouvert, c'est à dire sans interaction intra- ou intermoléculaire entre la phosphine et le borane. Ces déplacements chimiques sont proches du composé amphiphile [*o*-(*Pi*-Pr₂)C₆H₄(BCy₂)] également monomère ouvert, dont le phosphore résonne à 7,6 ppm et le bore à 75,6 ppm.¹

L'absence d'interaction P→B intra- ou intermoléculaire dans **14** et **15** peut difficilement être attribuée à une gêne à l'approche de la phosphine et du borane due à l'encombrement stérique de leur substituants. En effet les composés $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3(9\text{-BBN})$ et $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_4(9\text{-BBN})$ mentionnés précédemment, présentent une interaction P→B intramoléculaire. La tension de cycle doit donc être à l'origine de la non-observation du monomère fermé. De même le dimère n'est pas observé car le gain enthalpique obtenu lors de

la formation des deux liaisons P→B, ne doit pas compenser la perte entropique associée à la formation d'un dimère.

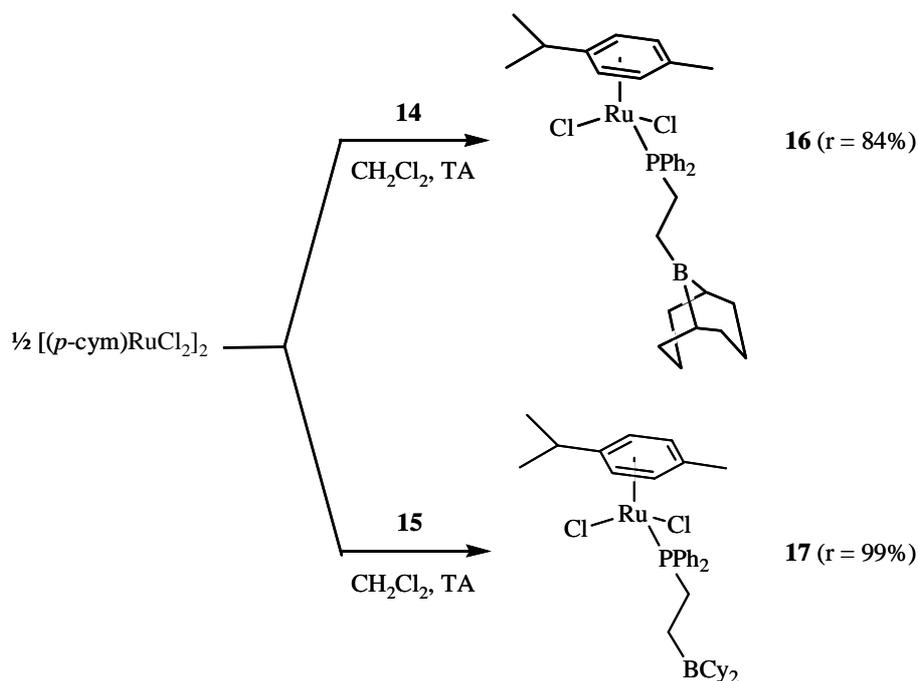
Afin de comparer le comportement en tant que ligand ambiphile des composés phosphine / borane avec celui du 2-picolylBCy₂ (**2**), nous avons étudié la coordination de **14** et **15** sur le complexe [(*p*-cym)RuCl₂]₂.

III

Etude de la coordination des composés amphiphiles **14** et **15** sur un complexe Ru(arène)

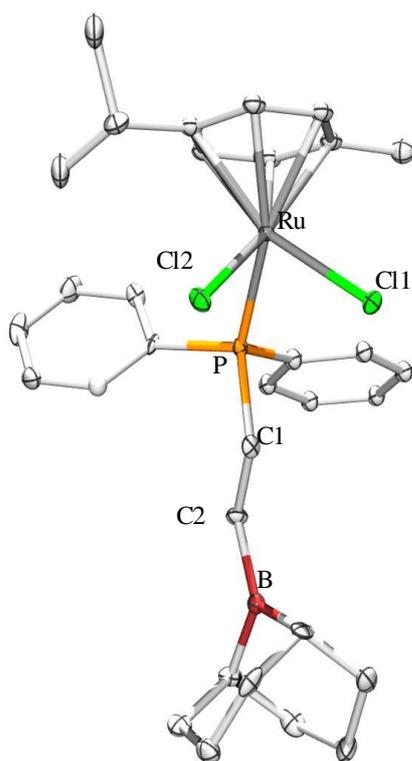
La réaction de deux équivalents de **14** ou **15** sur le précurseur $[(p\text{-cym})\text{RuCl}_2]_2$ dans CH_2Cl_2 pendant une heure à température ambiante conduit respectivement au composé $[(p\text{-cym})\text{RuCl}_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2(9\text{-BBN}))]$ (**16**) et $[(p\text{-cym})\text{RuCl}_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{BCy}_2)]$ (**17**) avec de bons rendements. **16** et **17** ont été caractérisés par RMN multinoyaux et par analyse élémentaire.

Schéma 5: synthèse des complexes **16** et **17**



Des mono-cristaux de **16** ont été obtenus par évaporation lente d'une solution de ce complexe dans CD_2Cl_2 , ce qui a nous a permis de réaliser une étude par diffraction des rayons X.

Figure 1: structure cristallographique de **16**



La qualité de la structure cristallographique obtenue est modeste [$R1 (I > 2\sigma(I)) = 0,0766$], mais confirme la coordination du ligand **14** au ruthénium par l'atome de phosphore, ce qui conduit à une géométrie de type tabouret de piano. La principale caractéristique est le comportement de l'atome de bore qui reste tricoordiné ($\Sigma\alpha\text{B} = 360^\circ$), éloigné des atomes de chlores de plus de 5 Å, là où le borane du ligand 2-picolylBCy₂ dans le complexe [(*p*-cym)RuCl₂(2-picolylBCy₂)] (**12**) (cf. chapitre 2, III.2.C) entre en interaction avec l'un d'eux. La distance ruthénium-phosphore de 2,352(2)Å, est similaire à celle de 2,348(2) Å obtenue dans le complexe [(*p*-cym)RuCl₂(κ¹-dppm)] (dppm: diphénylphosphinométhane).¹⁰¹ La coordination du ligand ambiphile ne semble pas modifier ses paramètres structuraux. En effet la comparaison des longueurs de liaisons du ligand **14** dans le complexe **16**, à celle de l'espèce ambiphile Ph₂P(CH₂)₃(9-BBN) qui se présente sous la forme d'un monomère fermé

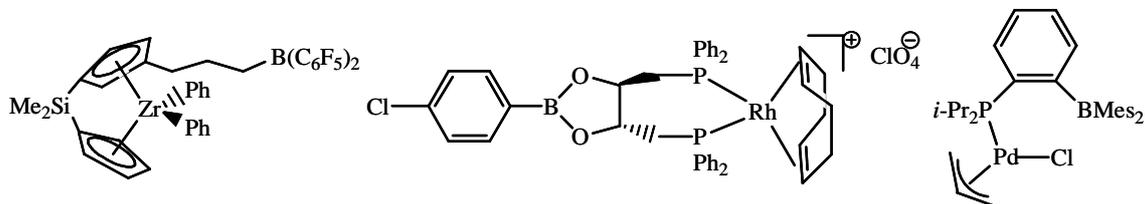
par interaction $P \rightarrow B^{107}$ (cf. schéma 3) permet d'observer des similitudes. Par exemple les distances P-C1 et C2-B valent 1,841(7) et 1,565(11) Å dans **16** et 1,828(2) et 1,628(4) Å dans $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3(9\text{-BBN})$. De même dans le premier, la distance C1-C2 vaut 1,526(9) Å et les distances C-C valent 1,520(4) et 1,541(4) Å dans le second.

Les caractéristiques RMN de **16** et **17** sont similaires. Par exemple pour **16**, le déplacement chimique du phosphore à 27,23 ppm, déplacé de près de 40 ppm à champ faible par rapport au ligand libre, montre que la phosphine a déplacé les ponts chlores pour se coordiner au ruthénium. Cette valeur est conforme à celle obtenue pour la phosphine coordonnée dans le complexe $[(p\text{-cym})\text{RuCl}_2(\kappa^1\text{-dppm})]$ [$\delta(\text{P}) = 26,1$ ppm].¹⁰¹ Le spectre RMN ^1H montre que les quatre protons aromatiques du cymène sont équivalents deux à deux, puisque seulement deux doublets sont observés. De même un seul signal est obtenu pour les méthyles du groupement isopropyle. Des expériences de corrélations $^1\text{H}\text{-}^1\text{H}$ et $^{13}\text{C}\text{-}^1\text{H}$ ont permis de caractériser les deux méthylènes $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{B}$ dans **16**. Le CH_2P résonne sous la forme d'un triplet dédoublé à 2,73 ppm qui corrèle en RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ avec un doublet à 18,24 ppm couplant avec le phosphore ($^1\text{J}_{\text{C,P}} = 27$ Hz). Le CH_2B est masqué par les protons du 9-BBN mais résonne sous la forme d'un singulet à 20,28 ppm en RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. Les spectres RMN $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ de **16** et **17** montrent respectivement un signal à 86,3 et 81,7 ppm caractéristique d'un trialkylborane libre. Le bras borane reste donc également tricoordiné en solution.

Dans le cas présent, compte-tenu des degrés de liberté supposés de la chaîne alkyle des ligands amphiphiles dans **16** et **17**, l'obtention d'une interaction $\text{Cl} \rightarrow \text{B}$ est envisageable. Deux hypothèses peuvent être émises pour expliquer sa non-obtention. D'un point de vue énergétique, il est possible, comme pour les ligands **14** et **15** seuls, que l'énergie de cette interaction ne compense pas celle nécessaire à la formation du cycle. La seconde hypothèse est d'ordre stérique : la coordination du bore au chlore entraîne le positionnement d'un des groupements phényles de la phosphine à proximité du cymène, ce qui pourrait constituer un facteur suffisamment déstabilisant pour empêcher la formation du cycle.

Rappelons que dans la littérature les exemples de complexes présentant un borane libre pendant sont rares (cf. chapitre 1, III).

Schéma 6: trois exemples représentatifs de complexes présentant un borane pendant précédemment décrits: de gauche à droite, complexe de G. Erker,⁶² H. Kagan⁵⁹ et S. Bontemps.²⁴



Signalons que le groupe de D. Kelly a tenté une approche alternative pour préparer un complexe présentant un borane pendant : les auteurs ont fait réagir le 9-BBN sur le complexe préformé $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2]$ dans l'espoir de réaliser l'hydroboration des deux ligands 2-propényldiphénylphosphine. Cette réaction conduit à un mélange de produits qui n'ont pas été isolés.¹⁰⁹

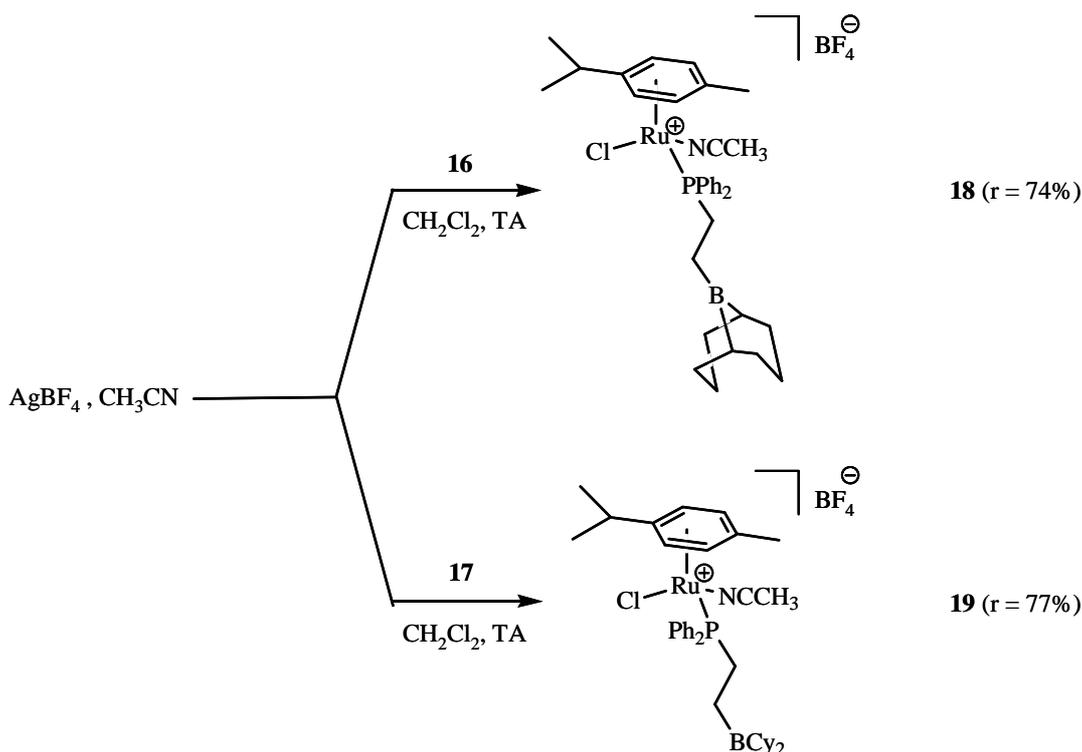
Contrairement au complexe $[(p\text{-cym})\text{RuCl}_2(2\text{-picolylBCy}_2)]$ (**12**), qui se dégrade en solution, les complexes **16** et **17** sont stables. Nous avons alors cherché à préparer leur dérivés cationiques dans le but de tester leur potentiel en catalyse.

IV

Etude de la formation de complexes cationiques dérivés de **16** et **17**

Afin d'accéder aux complexes cationiques dérivés de **16** et **17**, nous avons utilisé un sel métallique capable d'arracher un ligand chlorure. Le tétrafluoroborate d'argent (AgBF_4) a déjà été utilisé avec succès sur des complexes de type Ru(arène), par exemple pour arracher le ligand chlorure du complexe $[(p\text{-cym})\text{RuCl}(2\text{-acetylpyridine})][\text{BPh}_4]$.¹¹⁰ Ainsi la réaction de **16** ou **17** avec AgBF_4 en présence d'acétonitrile dans le dichlorométhane conduit en une heure respectivement aux complexes cationiques $[(p\text{-cym})\text{RuCl}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2(9\text{-BBN}))][\text{BF}_4]$ (**18**) et $[(p\text{-cym})\text{RuCl}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{BCy}_2)][\text{BF}_4]$ (**19**) avec de bons rendements. Signalons que l'absence d'un co-ligand labile tel l'acétonitrile capable de combler le site de coordination vacant entraîne la dégradation rapide du complexe en solution. **18** et **19** n'ont pas été cristallisés, mais ont été caractérisés par RMN multinoyaux.

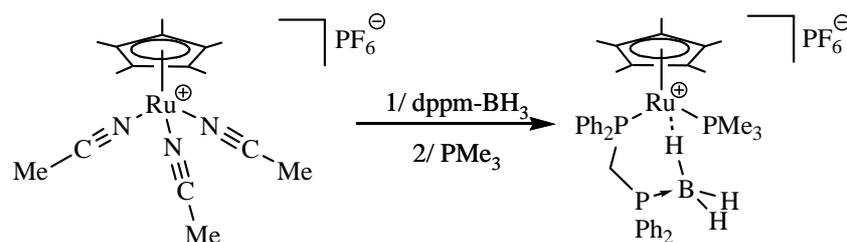
Schéma 7: synthèse des complexes **18** et **19**



Les caractéristiques RMN de **18** et **19** sont similaires. Par exemple **18** présente par RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ un signal à 32,24 ppm déplacé d'environ 5 ppm à champ faible par rapport au complexe **16**. Un déplacement du même ordre de grandeur du signal du phosphore a déjà été observé lors du passage du complexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{-Bu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{RuCl}_2]$ ($\delta = 85,8$ ppm) à son dérivé cationique $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{-Bu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{RuCl}(\text{NCCH}_3)][\text{PF}_6]$ ($\delta = 97,0$ ppm) par arrachage d'un chlorure via AgPF_6 et coordination d'une molécule d'acétonitrile.¹¹¹ Le spectre RMN ^1H indique que la molécule est asymétrique : quatre signaux distincts sont obtenus pour les protons aromatiques du cymène dans l'intervalle [5,14-5,70 ppm]. Notons que le complexe est obtenu sous forme racémique. Des expériences COSY et HMQC ont montré que le CH_2P résonne sous la forme d'un multiplet à 2,72 ppm qui corrèle avec un doublet à 21,92 ppm en RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ($^1J_{\text{C,P}} = 27$ Hz). Le signal du CH_2B est masqué par les protons du 9-BBN. De plus, la coordination d'une molécule d'acétonitrile sur le ruthénium est confirmée par la présence d'un singulet à 2,40 ppm en RMN ^1H intégrant pour trois protons, qui corrèle avec un singulet à 3,94 ppm en RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ et correspond donc au groupement méthyle. Le bore résonne à 87,6 ppm pour **18** et à 82,9 ppm pour **19**. Ces valeurs, similaires à celles obtenues pour **16** et **17** (86,3 et 81,7 ppm), confirment que le borane n'interagit pas avec le ligand chlorure restant.

Signalons que le groupe de A. Weller a décrit un complexe de ruthénium arène cationique avec le ligand $(\text{dppm})\rightarrow\text{BH}_3$ comportant également un espaceur à deux chaînons, où l'hydrure du borane est en interaction avec le ruthénium formant un cycle à six chaînons (cf. schéma 8).¹¹²

Schéma 8: coordination d'un ligand phosphine→borane sur un complexe de ruthénium



Dans cet exemple, le ruthénium cationique est donc capable de venir interagir avec un ligand ancillaire pour former un cycle à six chaînons.

Une étude catalytique sur le complexe $[(p\text{-cym})\text{RuCl}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{BCy}_2)][\text{BF}_4]$ (**19**) a ensuite été entreprise.

V

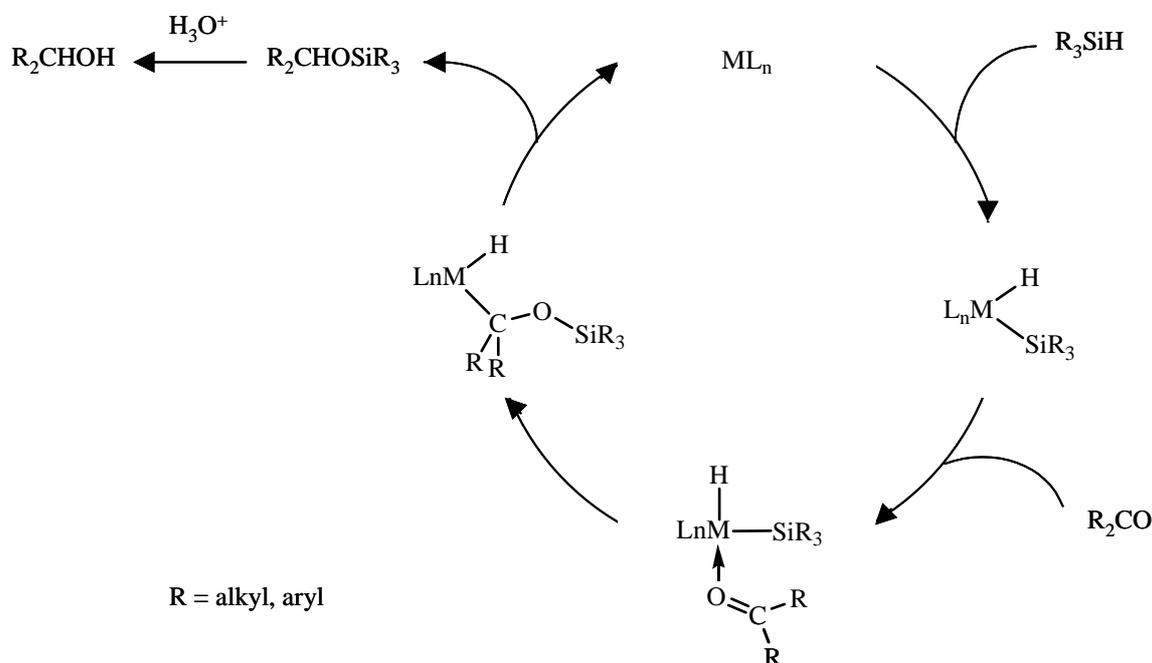
Estimation de l'activité catalytique du complexe 19

V.1. Etude bibliographique concernant les applications des complexes Ru(arène) en catalyse

Les complexes de type Ru(arène) sont connus pour catalyser plusieurs types de réactions. Ils se sont montrés actifs (1) en transfert d'hydrogène depuis un alcool vers une cétone,^{113,114} (2) en déshydrogénation d'alcool,¹¹⁵ (3) en hydrogénation d'oléfines¹¹⁶ et d'imines,¹¹⁷ (4) dans la réaction de Murai,¹¹⁸ ainsi (5) qu'en hydrosilylation d'alcynes¹¹⁹ et (6) de cétones.¹²⁰

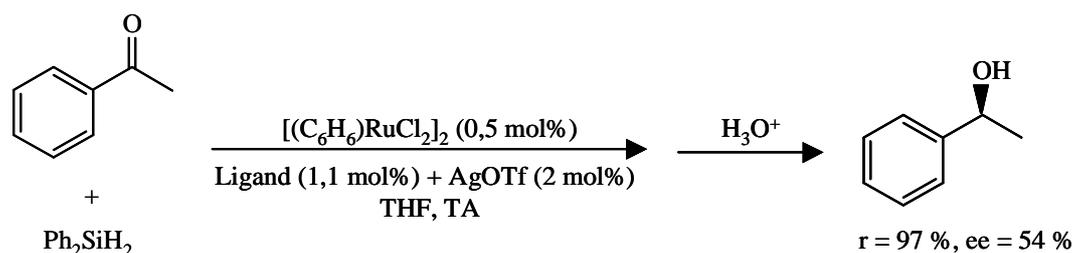
Nous avons choisi de nous intéresser à cette dernière réaction, en particulier pour sa simplicité. En effet en combinant un silane et un composé carbonylé, *a priori* seul le produit de couplage peut être obtenu. Cette réaction a en particulier été étudiée avec des complexes de rhodium et d'iridium. Dans ce cas, le mécanisme généralement proposé dans la littérature consiste en l'addition oxydante du silane sur le métal, suivie par la coordination de la cétone et l'insertion de la fonction carbonyle dans la liaison métal-silicium. Finalement, l'élimination réductrice de l'éther silylé restitue le catalyseur.¹²¹ Le mécanisme réactionnel n'a pas été étudié avec des complexes de ruthénium.

Schéma 9: mécanisme réactionnel généralement admis pour l'hydrosilylation de cétones catalysée par des complexes de rhodium et d'iridium



L'hydrosilylation de cétones est une voie efficace pour obtenir des alcools après hydrolyse acide des éthers silylés correspondants. La plupart des contributions dans ce domaine sont axées sur le caractère énantioselectif de la réaction puisqu'un carbone stéréogène peut être généré. L'hydrosilylation asymétrique de cétones a été étudiée en particulier avec des catalyseurs de rhodium et d'iridium en présence de ligands chiraux, plus rarement avec des complexes de ruthénium.¹²² Toutefois les travaux du groupe de X. Zhang ont montré que le précurseur de ruthénium arène $[(C_6H_6)RuCl_2]_2$ en présence d'un ligand tridentate chiral et d'un sel d'argent, catalyse la réduction de l'acétophénone par le diphenylsilane (cf. schéma 10).¹²⁰

Schéma 10: résumé des conditions utilisées par le groupe de X. Zhang

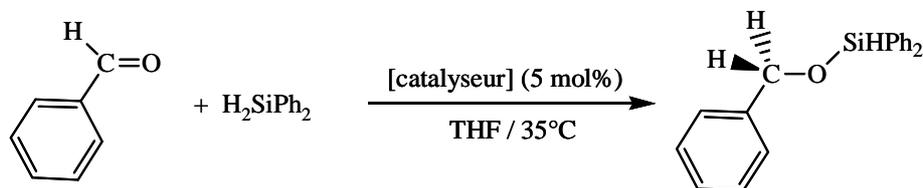


Nous nous sommes partiellement inspirés de ces conditions expérimentales.

V.2. Choix des conditions expérimentales

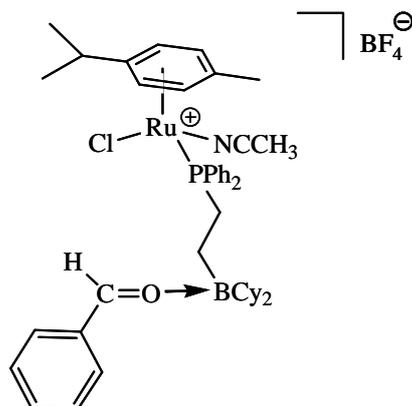
Dans le cas présent nous avons remplacé l'acétophénone par le benzaldéhyde qui présente l'avantage d'être plus actif grâce à une électrophilie plus marquée et un encombrement stérique moindre du carbone du groupement carbonyle. Ce dernier ne constitue évidemment pas un substrat prochiral vis-à-vis de l'hydrosilylation, mais notre objectif n'est pas de mesurer la capacité des complexes synthétisés à induire la chiralité, ceux-ci étant obtenus sous forme racémique. Le silane utilisé est le diphenylsilane. Nous avons choisi de tester le complexe $[(p\text{-cym})\text{RuCl}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{BCy}_2)][\text{BF}_4]$ **19** comme catalyseur, sa concentration étant fixée à 5% molaire par rapport aux deux réactifs. Le solvant de réaction est le THF et la température du milieu réactionnel est fixée à 35°C afin de s'affranchir des variations de température au sein du laboratoire.

Schéma 11: résumé des conditions expérimentales de la catalyse d'hydrosilylation



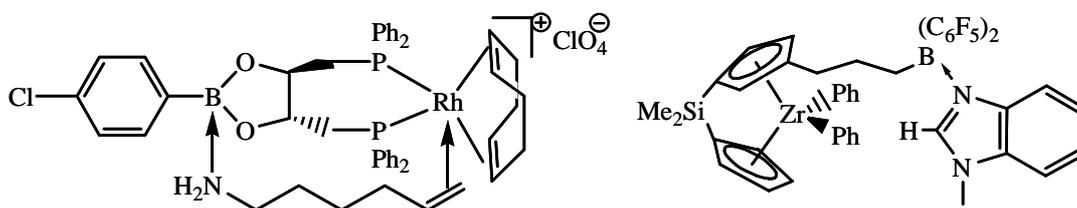
L'objectif de cette étude est d'évaluer l'influence du ligand ambiphile sur la réactivité catalytique du complexe. En particulier il est envisageable que le borane pendant soit le siège d'interactions secondaires avec les substrats aldéhyde et silane. Par exemple nous pouvons imaginer que la coordination du benzaldéhyde au borane telle représentée dans le schéma suivant, active la fonction carbonyle et constitue un facteur favorisant son hydrosilylation. Soulignons que cette hypothèse, ainsi que l'interaction présentée dans le schéma 12, ne sont évidemment pas les seules possibilités envisageables, elles permettent simplement de visualiser le type de rôle que pourrait jouer l'acide de Lewis dans la réaction.

Schéma 12: un exemple d'interaction envisageable entre le borane pendant du complexe **19** et le benzaldéhyde



Rappelons également qu'il existe dans la littérature deux complexes présentant une interaction entre un borane pendant et une base de Lewis (cf. chapitre 1. III.1. et schéma 13).^{2,62}

Schéma 13: exemples d'interactions borane – substrats dans les complexes de E Jacobsen² (gauche) et G. Erker⁶² (droite)



Enfin, afin d'évaluer l'influence du ligand ambiphile, nous avons préparé un complexe témoin.

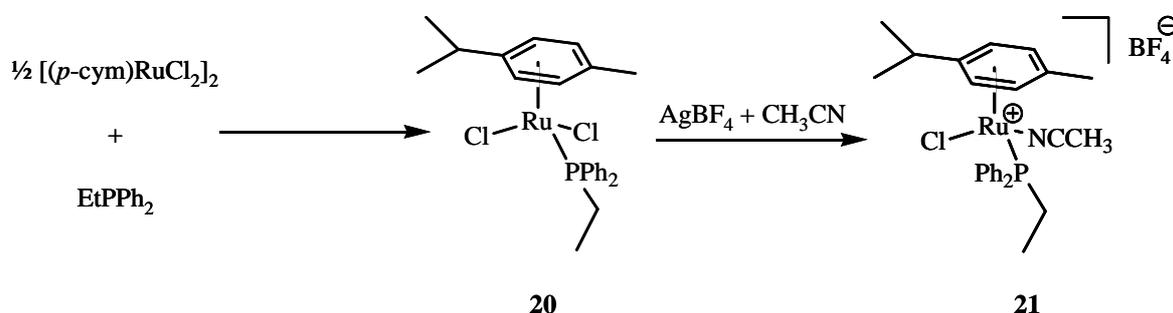
V.3. Préparation d'un complexe témoin

Nous avons préparé le complexe témoin [(*p*-cym)RuCl(CH₃CN)(PEtPh₂)] [BF₄]. En effet l'éthylbisphénylphosphine constitue un bon équivalent du ligand ambiphile **15** sans le groupement borane. A cette fin, nous avons tout d'abord préparé le complexe [(*p*-cym)RuCl₂(PEtPh₂)] **20** par réaction de deux équivalents d'éthylbisphénylphosphine sur le dimère [(*p*-cym)RuCl₂]₂ dans CH₂Cl₂. Le rendement est de 80 %. **20** a été caractérisé par RMN multinucléaires et analyse élémentaire.

Les caractéristiques RMN de **20** sont proches de celles de **16** et **17**. L'obtention d'un signal à 25,79 ppm en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ confirme la coordination de la phosphine au ruthénium ($\delta(\text{P}) \text{PEtPh}_2 = -11,8$ ppm). Le spectre RMN ^1H montre que les quatre protons aromatiques du cymène sont équivalents deux à deux et résonnent sous la forme de doublets à 5,28 et 5,11 ppm. Des expériences de corrélations COSY et HMQC ont montré que le CH_2P résonne sous la forme d'un pseudo-quintuplet à 2,54 ppm, qui corrèle avec un doublet à 16,57 ppm en RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ couplant avec le phosphore ($^1\text{J}_{\text{P,C}} = 22$ Hz). Le CH_3 éthyle résonne à 0,74 ppm en RMN ^1H sous la forme d'un triplet dédoublé qui corrèle avec un doublet à 7,03 ppm en RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ($^2\text{J}_{\text{C,P}} = 8$ Hz).

Par la suite le complexe $[(p\text{-cym})\text{RuCl}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{PEtPh}_2)][\text{BF}_4]$ **21** a été préparé avec un rendement de 69% par réaction de 1,05 équivalent de AgBF_4 sur **20** dans le dichlorométhane en présence d'acétonitrile. **21** a également été caractérisé par RMN multinoyaux et analyse élémentaire.

Schéma 14: synthèse des complexes **20** et **21**



Les caractéristiques RMN de **21** sont proches de celles de **18** et **19**. Le signal du phosphore est déblindé d'environ 5 ppm à 30,67 ppm par rapport à **20** ($\delta(\text{P}) = 25,79$ ppm). Le spectre RMN ^1H montre que le complexe est asymétrique puisque quatre doublets sont obtenus pour les quatre protons aromatiques du cymène dans l'intervalle [4,90-5,86 ppm]. Comme dans **20**, le CH_2P résonne sous la forme d'un pseudo-quintuplet à 2,53 ppm et le CH_3 à 0,89 ppm sous la forme d'un triplet dédoublé. La présence d'une molécule d'acétonitrile coordonnée est confirmée par la présence d'un singulet à 2,44 ppm comptant pour trois protons qui corrèle avec un singulet à 4,18 ppm en RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$.

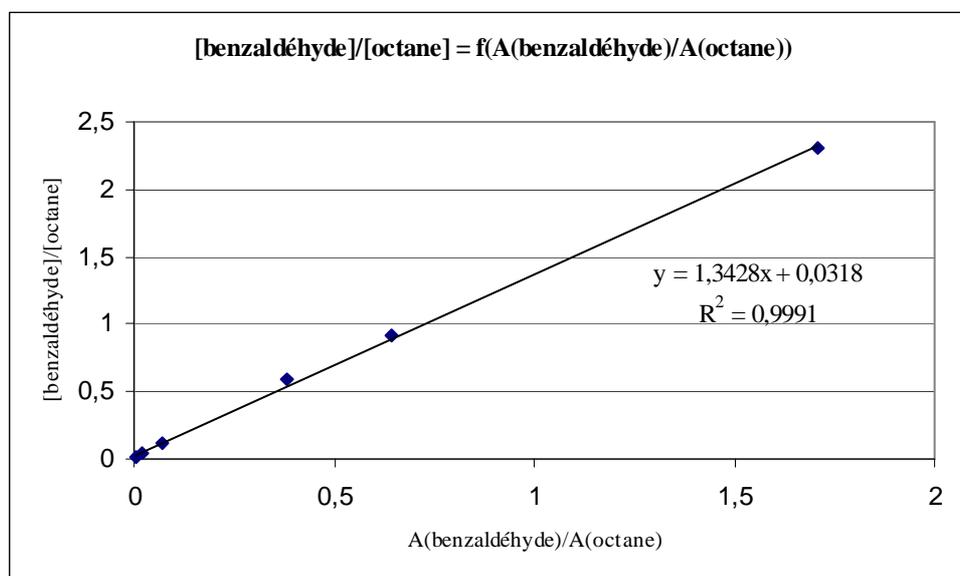
V.4. Tests catalytiques

V.4.A. Choix d'une méthode d'analyse

Comme X. Zhang dans son étude sur l'hydrosilylation énantiosélective de cétones,¹²⁰ nous avons choisi de suivre l'avancement de la réaction par chromatographie en phase gazeuse (CPG), en utilisant l'octane comme étalon interne. Le programme de température est constitué d'un plateau initial à 60°C pendant 2 minutes puis d'une pente de 30°C par minute jusqu'à un plateau à 250°C durant 40 minutes.

Dans ces conditions, les temps de rétention des deux réactifs diphenylsilane et benzaldéhyde ainsi que celui de l'octane sont suffisamment différents pour s'affranchir du recouvrement des signaux: octane: 8,2 min; benzaldéhyde: 10,3 min; diphenylsilane: 14,3 min. A priori la consommation des deux réactifs peut être suivie, cependant une étude préliminaire a montré qu'une meilleure reproductibilité du rapport $A(\text{aldéhyde})/A(\text{octane})$ que $A(\text{silane})/A(\text{octane})$ est obtenue (A = aire du signal par CPG) en effectuant plusieurs analyses CPG successives d'une même solution d'octane, benzaldéhyde et diphenylsilane dans le THF. Nous nous sommes donc focalisés sur le benzaldéhyde. Une courbe d'étalonnage du chromatographe a alors été réalisée, pour accéder au coefficient de réponse du benzaldéhyde.

Figure 2: courbe d'étalonnage benzaldéhyde / octane par CPG (moyenne sur deux essais)



V.4.B. Vérification de la reproductibilité de la réaction

Deux tests identiques ont été effectués avec le complexe [(*p*-cym)RuCl(CH₃CN)(Ph₂PCH₂CH₂BCy₂)] [BF₄] **19** pour vérifier la reproductibilité de la réaction. Les conditions opératoires sont les suivantes: dans une boîte à gant sous argon sont préparés deux tubes de Schlenk. Le premier contient 10,3 mg (0,013 mmol) de complexe **19**. Le second contient 47,7 mg (0,26 mmol) de diphénylsilane, 27,8 mg (0,26 mmol) de benzaldéhyde et 29,6 mg (0,26 mmol) d'octane. 8,04 g (9,04 mL) de THF sont répartis dans les deux tubes de Schlenk. Le second schlenk est mis dans un bain thermostaté à 35°C pendant 15 minutes au bout desquelles la solution de catalyseur **19** contenue dans le premier tube de Schlenk est ajoutée par canule, ce qui constitue le temps zéro de la réaction. La réaction est suivie par CPG. Les résultats suivants sont obtenus:

Tableau 1: tests de reproductibilité: conversion du benzaldéhyde en fonction du temps

	1h	2h	4h	24h
Test 1	16%	18%	22%	39%
Test 2	20%	22%	26%	41%

A 5% près, les deux tests sont donc reproductibles. Cependant alors qu'un seul signal correspondant à l'éther silylé était attendu en plus de celui des réactifs, de nombreux signaux sont obtenus sur le chromatogramme. Deux hypothèses sont alors possibles, soit plusieurs réactions ont lieu dans le milieu réactionnel entraînant la formation de plusieurs produits, soit l'éther silylé formé se réarrange en plusieurs sous-produits au sein du milieu réactionnel ou dans la colonne du chromatographe. Signalons que l'aldéhyde et le silane ne réagissent pas en l'absence de catalyseur.

Afin d'obtenir davantage d'informations sur la réaction, un suivi simultané par RMN et par CPG a ensuite été réalisé.

V.4.C Test catalytique suivi en parallèle par RMN et CPG

Le suivi RMN de la réaction impose de travailler dans le THF D₈. De plus l'octane n'est alors plus une référence adaptée au calcul de la conversion du benzaldéhyde car ses

signaux par RMN ^1H sont superposés avec ceux des cyclohexyles du catalyseur. Nous avons donc utilisé l'anisole, dont le méthyle résonne par RMN ^1H dans une zone dénuée d'autres signaux. De plus son temps de rétention de 9,7 minutes en CPG, n'interfère pas avec les signaux des trois autres composés.

Tableau 2: déplacement chimique par RMN ^1H (300 MHz) dans le THF D_8 des signaux de référence des constituants du mélange catalytique:

Composé	δ (ppm)
Benzaldéhyde	10,01 (s, 1H, HCO)
Diphénylsilane	4,93 (s, 2H, SiH ₂)
Anisole	3,78 (s, 3H, OCH ₃)
Octane	1,32 (m, 12H, CH ₂) 0,92 (t, $^2J_{\text{H,H}} = 6$ Hz, 6H, CH ₃)

Enfin nous avons évalué qu'un délai de 120 secondes entre chaque impulsion était nécessaire pour obtenir une intégration fiable des signaux présents par RMN ^1H .

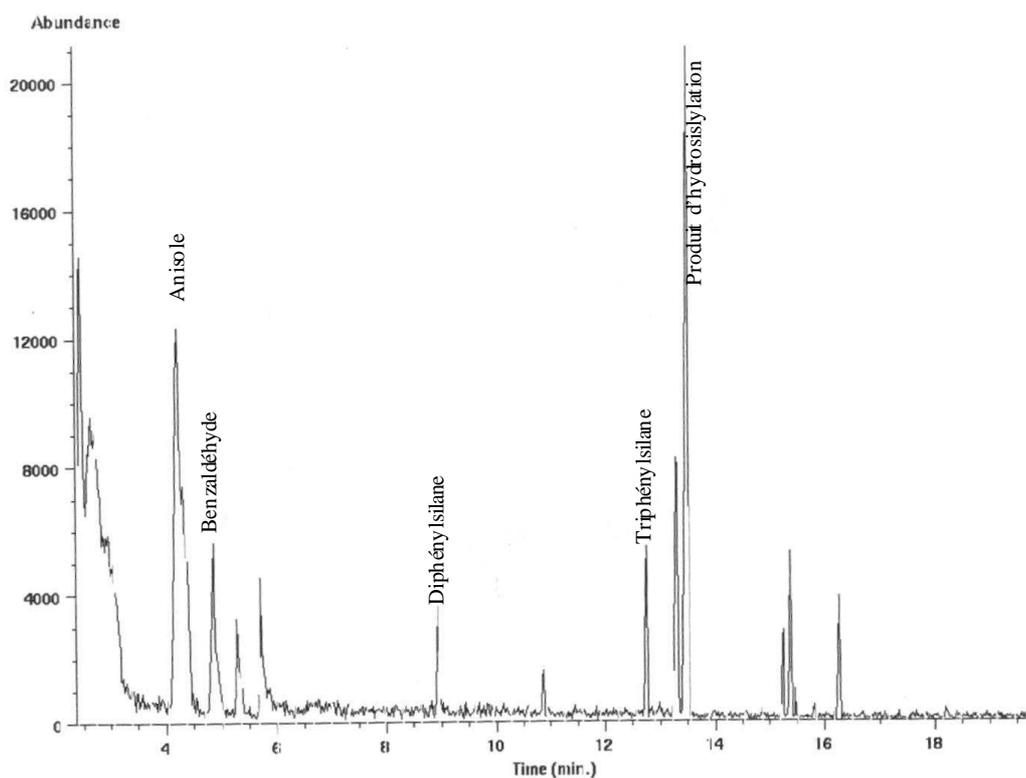
Les catalyseurs $[(p\text{-cym})\text{RuCl}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{BCy}_2)][\text{BF}_4]$ **19** et $[(p\text{-cym})\text{RuCl}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{PEtPh}_2)][\text{BF}_4]$ **21** ont été testés en parallèle. Les conditions opératoires sont identiques dans les deux cas. Par exemple pour le complexe **19**: dans une boîte à gant sous argon sont préparés deux tubes de Schlenk. Le premier contient 4,9 mg (0,006 mmol) de complexe **19**. Le second contient 22,8 mg (0,12 mmol) de diphénylsilane, 13,3 mg (0,12 mmol) de benzaldéhyde, 14,0 mg (0,12 mmol) d'octane et 13,3 mg (0,12 mmol) d'anisole. 2,44 g (2,48 mL) de THF D_8 sont répartis dans les deux tubes de Schlenk. Notons que la solution est deux fois plus concentrée que pour les deux tests précédents. Le second tube de Schlenk est mis dans un bain thermostaté à 35°C pendant 15 minutes au bout desquelles la solution de catalyseur **19** contenue dans le premier tube de Schlenk est ajoutée, ce qui constitue le temps zéro de la réaction. Environ 0,5 mL de solution est alors prélevé et introduite dans un tube RMN sous atmosphère inerte. Le tube RMN est ensuite analysé par RMN ^1H et $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ afin de vérifier le contenu du milieu réactionnel et est ensuite mis dans le même bain thermostaté à 35°C. Les résultats suivants sont obtenus.

Tableau 3: comparatif des catalyseurs **19** et **21**: conversion du benzaldéhyde en fonction du temps par RMN et CPG

	Réaction en tube RMN			Réaction en schlenk	
	RMN t = 0	RMN t = 24h	CPG t = 24h	RMN t = 24h	CPG t = 24h
[19]	18%	64%	53%	50%	33%
[21]	17%	61%	48%	42%	17%

Nous observons que la réaction en tube de Schlenk et en tube RMN n'aboutit pas aux mêmes taux de conversion et que les résultats ne sont pas reproductibles entre l'analyse RMN et CPG. Les spectres RMN ^1H des deux tests à 24 heures confirment la présence du produit d'hydrosilylation. Celui-ci présente un singulet à 5,50 ppm intégrant pour un proton qui correspond au groupement SiH. Un second singulet à 4,88 ppm comptant pour deux protons correspond au groupement CH_2O . Plusieurs autres signaux minoritaires non identifiés sont également présents. Les chromatogrammes obtenus par CPG présentent comme dans les tests précédents des signaux supplémentaires, que la réaction soit réalisée en tube de Schlenk ou en tube RMN et quel que soit le catalyseur utilisé. Afin d'obtenir davantage d'informations sur les composés secondaires présents, des analyses GCMS des milieux réactionnels à 24h ont été effectuées. Dans tous les cas (i.e. avec **19** et **21**, en tube de Schlenk et en tube RMN), les chromatogrammes obtenus sont très proches.

Figure 3: chromatogramme typique en fin de réaction (GCMS)



D'après la fragmentation le signal à 13,5 minutes semble correspondre au produit d'hydrosilylation attendu. En effet un massif isotopique correspondant au groupement (Ph₂SiH-O) est visible, cependant le pic moléculaire n'est pas observé. Les signaux dont le temps de rétention est supérieur correspondent à des composés de masse moléculaire plus élevée et probablement issus du réarrangement de ce dernier, car leur fragmentation comporte également un massif correspondant au groupement (Ph₂SiH-O). Signalons également la présence d'un signal dont la fragmentation correspond au triphénylsilane. Plusieurs autres signaux n'ont pas été identifiés.

Il s'avère donc que quel que soit le catalyseur utilisé, plusieurs produits sont obtenus dans les conditions de réactions. De plus un problème de conversion inhérent à l'analyse CPG subsiste.

V.4.D. Suivi par RMN ³¹P{¹H} du catalyseur au cours de la réaction

Lors du suivi RMN mentionné ci-dessus, les spectres ³¹P{¹H} nous renseignent sur l'état du catalyseur puisqu'il s'agit de la seule espèce phosphorée dans le milieu. Dans le cas du test catalytique réalisé avec le complexe **19**, un seul signal à -21,15 ppm est présent à la fois au temps zéro et à 24 heures. Ce signal n'apparaît pas dans le cas du test avec le complexe **21**. Ce déplacement chimique ne correspond ni au ligand **15** libre ($\delta(\text{P}) = -8,91$ ppm) ni au complexe **19** ($\delta(\text{P}) = 32,87$ ppm). De plus sa formation est reproductible dans les mêmes conditions. Nous avons déjà observé un tel signal lors d'un essai préliminaire de formation d'un complexe cationique par addition d'acétate d'argent sur les complexes **16** et **17**. Afin d'obtenir davantage d'informations, nous avons par la suite réexaminé cette réaction afin d'identifier le produit formé.

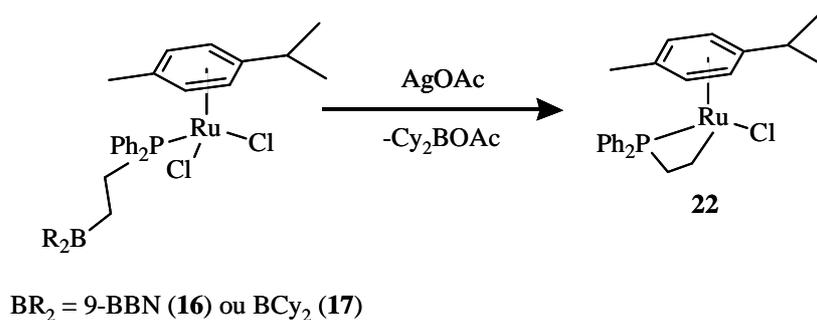
VI

Action de AgOAc sur 16 et 17 : préparation du complexe ruthénacyclique [(*p*-cym)RuCl(κ^2 -Ph₂PCH₂CH₂)] 22

VI.1. Synthèse et structure de 22

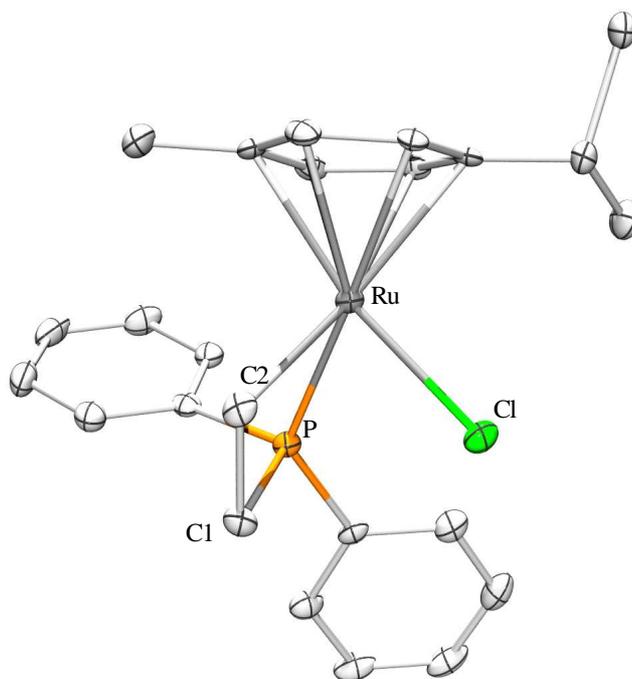
La réaction d'un équivalent d'acétate d'argent sur le complexe [(*p*-cym)RuCl₂(Ph₂PCH₂CH₂(9-BBN))] **16** ou [(*p*-cym)RuCl₂(Ph₂PCH₂CH₂BCy₂)] **17**, dans le THF conduit après traitement au composé [(*p*-cym)RuCl(κ^2 -CH₂CH₂PPh₂)] **22** avec un rendement de 61%.

Schéma 15: synthèse de 22



Des cristaux adaptés à une étude par diffraction des rayons X ont été obtenus dans une solution concentrée de **22** dans un mélange THF / pentane à 4°C pendant plusieurs jours.

Figure 4: structure cristallographique de **22**



La structure cristallographique montre que le complexe obtenu présente un ruthénacycle à quatre chaîons. Celui-ci résulte formellement de l'abstraction d'un chlorure et de la cassure de la liaison méthylène-borane suivie de la formation d'une liaison méthylène-ruthénium. La géométrie est de type tabouret de piano. Notons que la structure présentée dans la figure 4 est chirale, toutefois la maille est centrosymétrique donc **22** cristallise sous forme racémique. Les distances Ru-P, P-Cl, C1-C2 et C2-Ru valent 2,2821(6), 1,811(2), 1,539(3) et 2,146(2) Å. Le cycle n'est pas plan: l'angle dièdre PC1C2Ru est de 23,1°. Les deux angles C1PRu et C2C1P sont proches de 90° (89,98(7) et 93,05(13)), par contre l'angle C2RuP bien plus fermé à 66,75(6)°, voit sa tension compensée par l'angle RuC2C1 qui vaut 103,23(13)°. Un ruthénacycle proche a déjà été observé dans le complexe $[\text{Cp}^*\text{RuH}(\kappa^2\text{-CH}_2\text{CHMePi-Pr}_2)(\text{SiMePh}_2)]$ décrit par D. Tilley et A. Rheingold.¹²³ Le complexe est alors obtenu sous la forme d'un mélange de deux diastéréoisomères (ruthénium et C1 asymétriques). Les caractéristiques structurales du ruthénacycle sont proches de celles de **22**: les distances Ru-P,

P-C1, C1-C2 et C2-Ru valent 2,296(4), 1,821(13), 1,52(2) et 2,179(10) Å et l'angle C1RuP est également fermé, à 66,5(4)°.

La solubilisation des cristaux de **22** dans CDCl₃ a permis d'effectuer une analyse RMN multinoyaux. La caractéristique principale du complexe est le déplacement chimique de l'atome de phosphore particulièrement blindé à -21,61 ppm. Des expériences de corrélation ¹³C-¹H et ¹H-¹H ont permis d'identifier les signaux des deux méthylènes du ruthénacycle. Les deux protons du CH₂P sont inéquivalents et résonnent sous la forme de multiplets à 3,85 et 3,48 ppm. Ils corrént par RMN ¹³C{¹H} avec un doublet à 37,21 ppm couplé au phosphore (¹J_{C,P} = 33 Hz). De même les deux protons du méthylène lié au ruthénium résonnent sous la forme de multiplets à 2,14 et 1,96 ppm et corrént par RMN ¹³C{¹H} avec un doublet particulièrement blindé à -3,56 ppm (²J_{C,P} = 53 Hz), de part la coordination au métal. La comparaison avec le diastéréomère majoritaire du complexe [Cp*^{*}RuH(κ²-CH₂CHMePi-Pr₂)(SiMePh₂)] mentionné ci-dessus permet d'observer des similitudes.¹²³ Par exemple le CH₂Ru résonne à -3,15 ppm sous la forme d'un doublet par RMN ¹³C{¹H} (²J_{C,P} = 40,4 Hz). Par contre le signal du phosphore est déblindé à 11,6 ppm. La présence des groupements isopropyles sur le phosphore est sans doute partiellement responsable de cet effet.

VI.2. Comparaison avec le complexe observé lors du test d'hydrosilylation catalysé par le complexe 19

Nous avons ensuite réalisé une étude RMN ¹H et ³¹P{¹H} du complexe **22** dans le THF D₈ afin de pouvoir le comparer au complexe observé lors du test catalytique avec le complexe **19**. Rappelons que celui-ci est obtenu dans le THF D₈ à 35°C en présence de diphénylsilane, benzaldéhyde, octane et anisole (cf. V.4.D.) et nous avons également vérifié que sa formation est reproductible en réitérant ce test catalytique. Ce complexe présente en RMN ³¹P{¹H} un signal à -21,15 ppm, ce qui est similaire au complexe **22** dont la résonance du phosphore dans le THF D₈ est de -21,05 ppm. L'analyse du spectre RMN ¹H du milieu réactionnel en fin de réaction révèle également que les signaux du complexe non masqués par les réactifs ont un déplacement chimique similaire à ceux du complexe **22**. C'est le cas de deux des quatre protons du cymène qui sont visibles sous la forme d'un doublet à 5,02 et 4,38 ppm, ainsi que les protons du groupement isopropyle: le CH résonne sous la forme d'un septuplet à 2,64 ppm et deux doublets correspondant aux deux méthyles sont observables à

1,25 et 1,20 ppm. L'ensemble de ces informations suggère qu'il s'agit bien du complexe **22** qui est observé dans le milieu réactionnel catalytique. Rappelons que celui-ci est formé rapidement puisqu'il s'agit de l'unique composé phosphoré observable dès le premier contrôle par RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$.

Nous avons alors testé le complexe **22** comme catalyseur d'hydrosilylation dans les mêmes conditions que celles utilisées avec le complexe **19**. **22** ne catalyse pas la réaction de réduction du benzaldéhyde par le diphénylsilane. Il existe donc au moins un autre composé responsable de l'activité catalytique dans les tests impliquant le complexe **19**. Nous ne connaissons pas la nature de ce composé, cependant il est envisageable qu'il s'agisse du borane non identifié résultant de la formation de **22** à partir du complexe **19**.

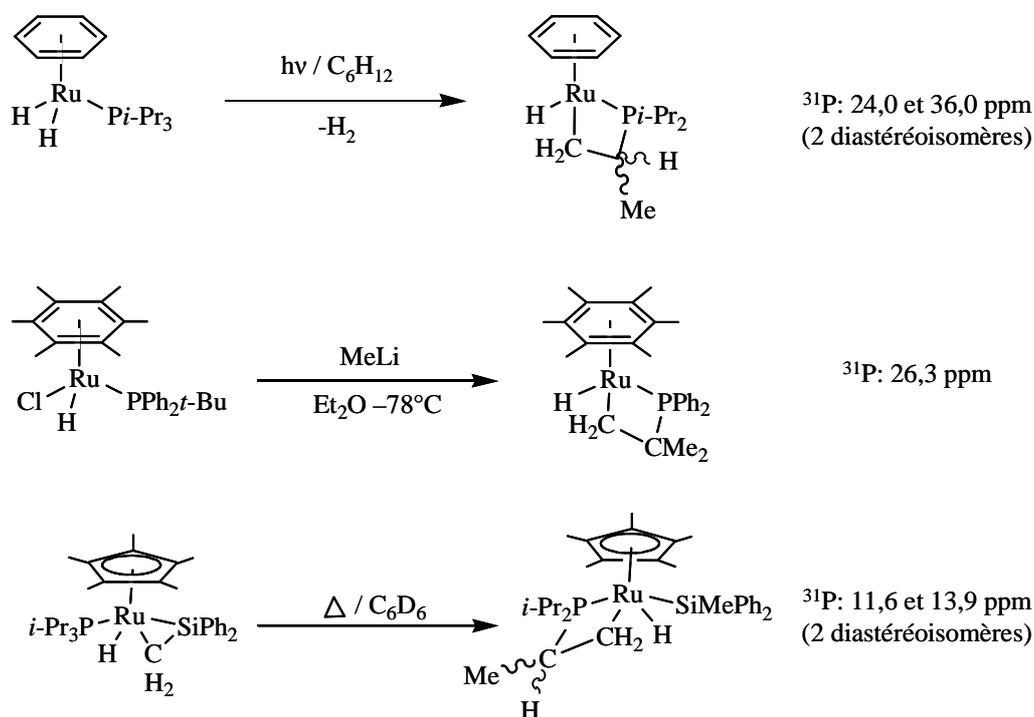
Par la suite nous nous sommes intéressés au mécanisme de formation du complexe **22**.

VI.3. Mécanismes de formation du complexe 22

VI.3.A. Quelques exemples de la littérature

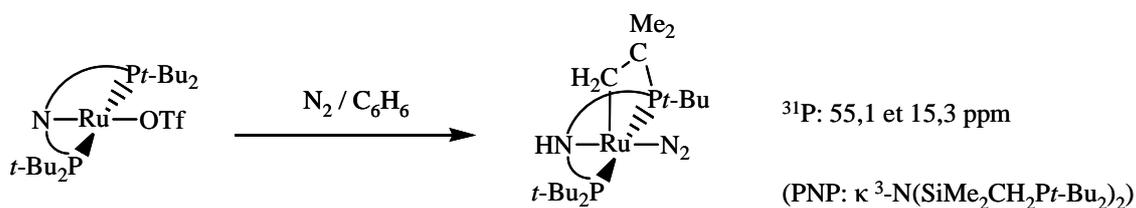
Dans la littérature plusieurs complexes ruthénocycliques similaires à **22** ont été décrits. Une première stratégie de synthèse consiste à réaliser l'addition oxydante d'une liaison C-H d'un des substituants d'une phosphine ancillaire au ruthénium. Cette réaction nécessite la présence d'un centre métallique à 16 électrons qui peut être généré par trois méthodes distinctes, mentionnées dans le schéma suivant.^{124,125,123}

Schéma 16: exemples de synthèses de composés ruthénacycliques: de haut en bas, complexe de H. Werner,¹²⁴ M. Bennett¹²⁵ et A. Rheingold¹²³



Il a également été montré que la coupure d'une liaison C-H d'un des substituants d'une phosphine pouvait conduire à l'addition formelle du carbanion sur le centre métallique et du proton sur une base de Lewis amine à proximité.¹²⁶ Cette possibilité est illustrée dans le schéma suivant.

Schéma 17: autre exemple de génération de ruthénacycle par coupure de liaison C-H

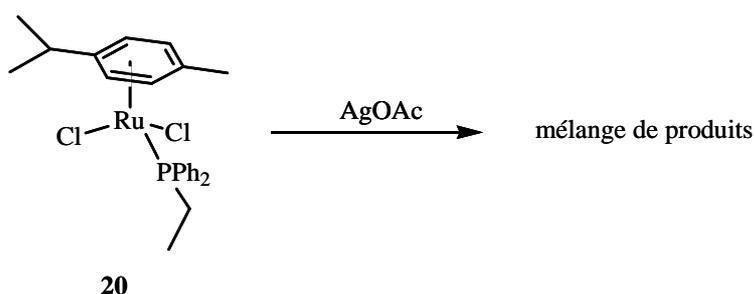


VI.3.B. Formation de 22 via AgOAc

Plusieurs vérifications ont été effectuées afin d'obtenir des informations sur le mécanisme de formation de 22.

La réaction de l'acétate d'argent sur le complexe $[(p\text{-cym})\text{RuCl}_2(\text{PEtPh}_2)]$ **20** dans le THF D_8 en tube RMN conduit lentement à un mélange de produits visibles par RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ que nous n'avons pas cherché à identifier. Le complexe **22** n'a pas été observé au sein de ce mélange, ce qui confirme que la présence d'un borane pendant est nécessaire à la formation du ruthénacycle. Rappelons que le complexe **22** n'est pas observé par RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ lors du test catalytique effectué avec le complexe témoin **21** $[(p\text{-cym})\text{RuCl}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{PEtPh}_2)][\text{BF}_4]$.

Schéma 18: réaction du complexe **20** avec l'acétate d'argent

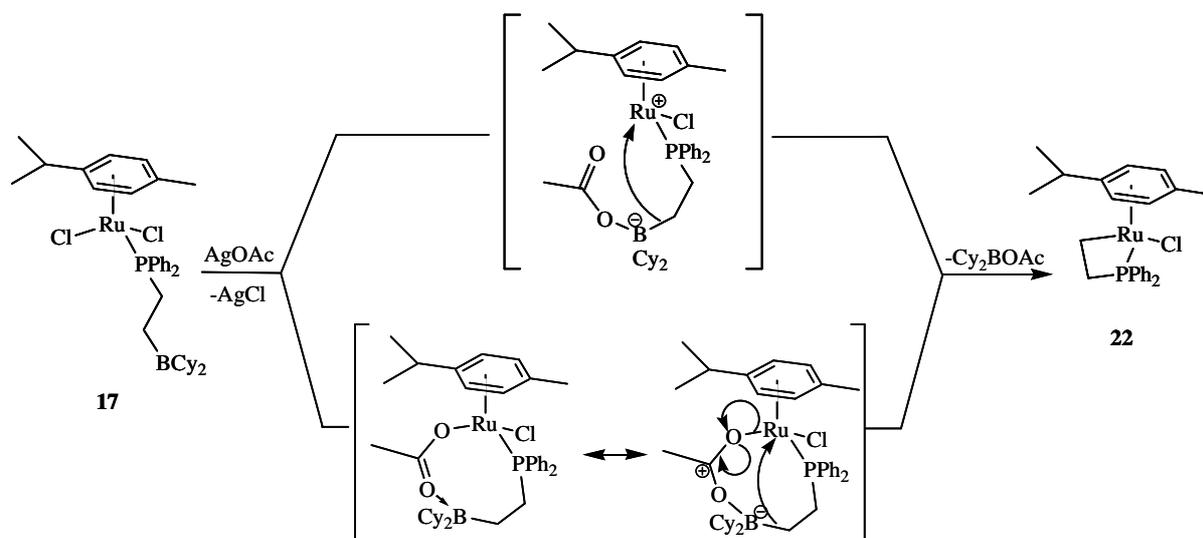


Deux hypothèses peuvent alors être envisagées pour expliquer la formation du ruthénacycle (cf. schéma 19), cependant nous ne disposons pas d'éléments permettant de conclure en faveur de l'une d'elles :

1/ Dans un premier temps l'anion acétate vient se coordiner sur le borane du complexe **17**, puis (ou simultanément) l'abstraction d'un chlorure par le cation argent conduit à un complexe cationique intermédiaire à 16 électrons qui se réarrange en **22** et Cy_2BOAc .

2/ L'anion acétate ne vient pas se coordiner au borane mais se substitue au chlorure sur le ruthénium après abstraction par le cation argent. Dès lors le carbonyle de l'acétate se coordine au borane, ce qui entraîne également un réarrangement en **22** et Cy_2BOAc .

Schéma 19: mécanismes réactionnels envisageables: de haut en bas, hypothèses 1 et 2



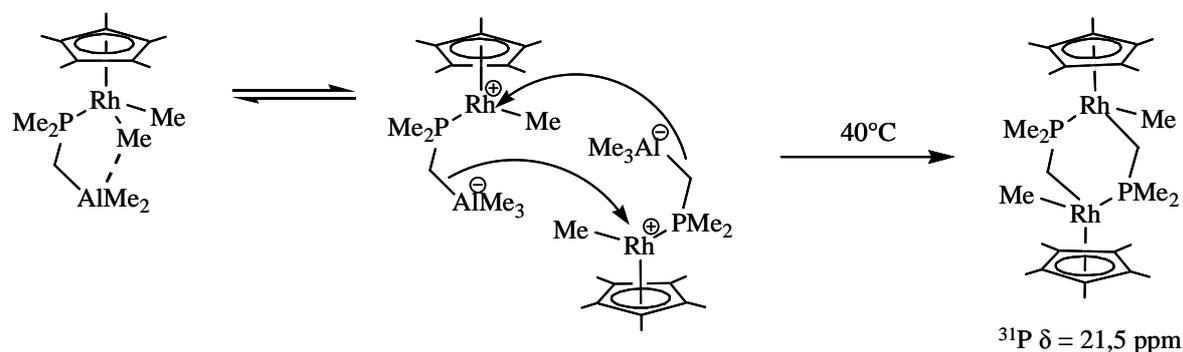
Le coproduit Cy_2BOAc n'a pas été isolé.

Signalons que l'addition en tube RMN dans CD_2Cl_2 de l'acétate de sodium sur le complexe **16**, conduit également au complexe **22**. Toutefois, contrairement à la réaction avec l'acétate d'argent qui permet la formation quantitative de **22** en une durée de l'ordre de l'heure, plusieurs jours sont nécessaires pour convertir l'ensemble du complexe **16** en **22**. Ceci s'explique par la capacité moindre du sodium à arracher un ligand chlorure et la moins bonne solubilité de NaOAc par rapport à AgOAc .

Ainsi la formation de **22** nécessite donc la coupure de la liaison $\text{CH}_2\text{-B}$. Elle montre, à l'instar des exemples mentionnés dans le chapitre 1 avec le ligand 2-picolylBCy₂, la relative fragilité des liaisons borane-carbone secondaire, dans les systèmes amphiphiles étudiés.

Notons qu'un exemple récent de la littérature décrit dans le schéma suivant, illustre particulièrement bien ce type de réactivité assistée par un acide de Lewis du groupe 13.⁶⁷

Schéma 20: autre exemple de redistribution via un mécanisme d'addition/élimination sur un alane

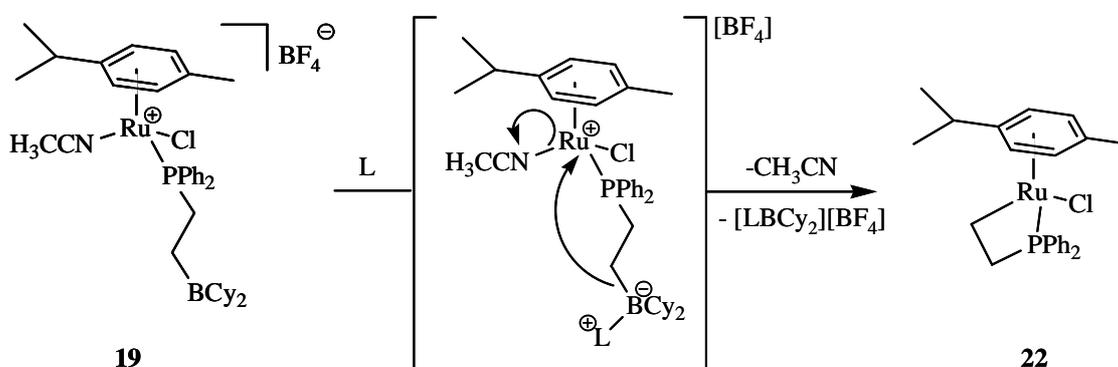


Dans ce cas, l'espaceur de type C1 du ligand ambiphile $\text{Me}_2\text{AlCH}_2\text{PMe}_2$ ne permet la formation que d'un ruthénocène à 3 chaînons ce qui est probablement défavorisé. Le système s'adapte donc par réaction bimoléculaire.

VI.3.C. Formation de **22** au sein du milieu catalytique

Nous ne disposons pas d'éléments permettant de justifier un mécanisme réactionnel de formation du complexe **22** au sein du mélange catalytique, toutefois l'hypothèse la plus probable est la génération d'un dérivé du complexe **19** à 16 électrons par décoordination de l'acétonitrile, parallèlement à la coupure de la liaison $\text{CH}_2\text{-B}$ assistée par une base de Lewis présente dans le milieu.

Schéma 21: hypothèse de formation de **22** assistée par une base de Lewis L, au sein du mélange catalytique



Par la suite nous nous sommes intéressés à la réactivité stœchiométrique du complexe **22**.

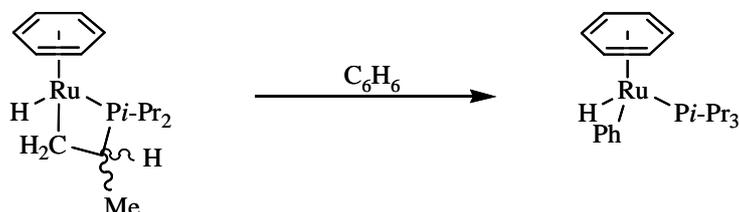
VII

Réactivité stœchiométrique du complexe **22**

VII.1. Réaction avec ClBCy₂

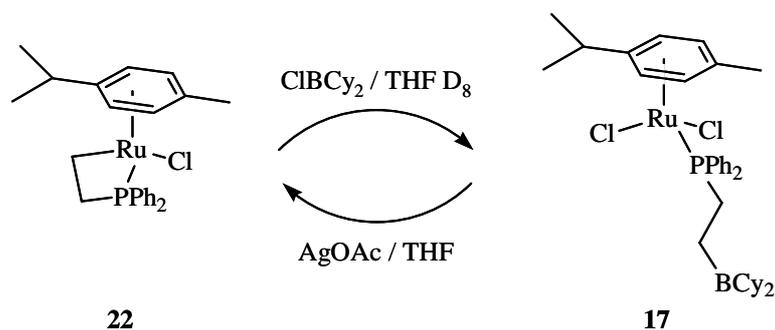
H. Werner et H. Kletzin, ont réalisé une étude de réactivité sur le complexe ruthénacyclique [(C₆H₆)RuH(κ²-CH₂CHMeP(*i*-Pr)₂)] (cf. VI.1 et VI.2).¹²⁴ Ce dernier réagit avec le benzène à température ambiante pour conduire en cinq minutes au complexe [(C₆H₆)RuH(C₆H₅)P(*i*-Pr)₃].

Schéma 22: réaction du benzène sur un ruthénacycle



Par analogie, nous avons voulu savoir s'il est possible de casser le métallacycle en réintroduisant un fragment dicyclohexylborane sur le complexe **22**. La réaction de 1,2 équivalent de ClBCy₂ sur le complexe **22** dans le THF D₈ en tube RMN conduit sélectivement et quantitativement au complexe **17** en quelques heures. Nous disposons donc d'une méthode pour obtenir le complexe ruthénacyclique **22** à partir du complexe **17** et inversement.

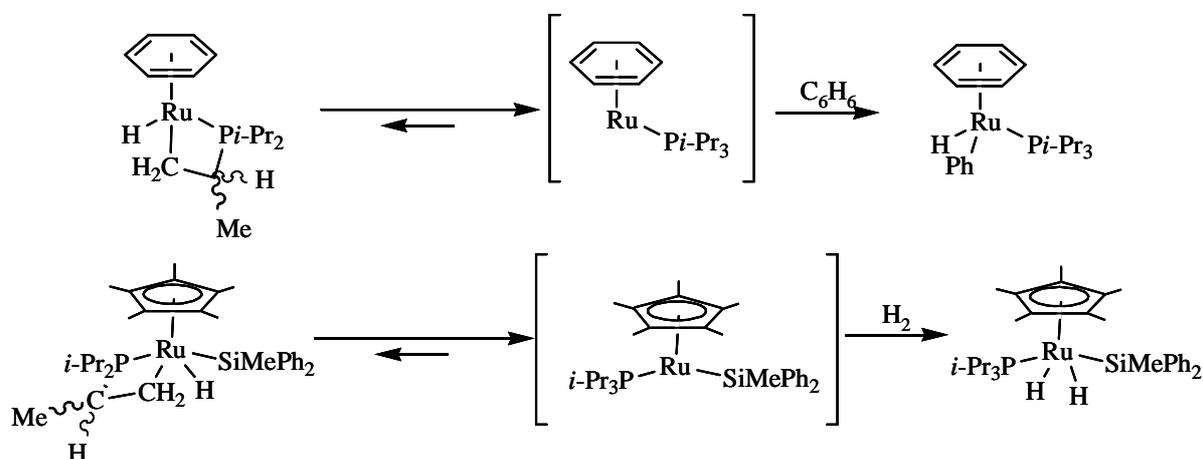
Schéma 23: réaction du complexe **22** avec ClBCy₂



Cette réactivité reste pour l'instant limitée à ClBCy₂ puisque les essais d'addition de HBCy₂ et ClPi-Pr₂ sur le complexe **22** en tube RMN dans le THF D₈ n'entraînent aucune modification des réactifs, même en durcissant les conditions (chauffage du tube pendant plusieurs jours).

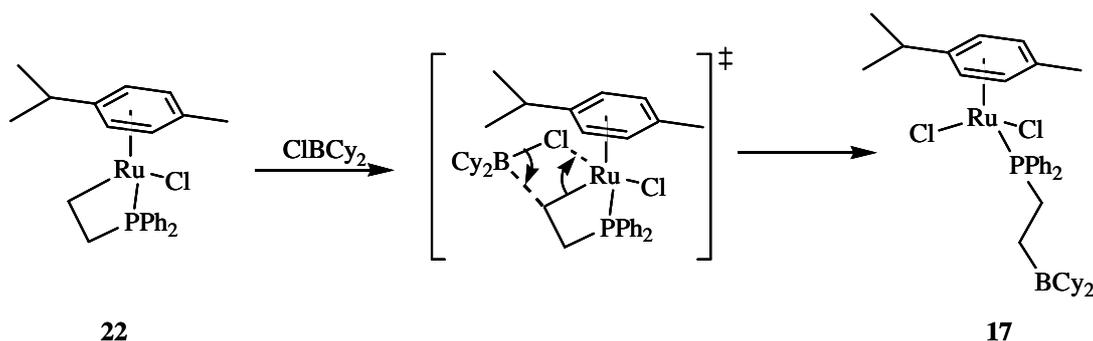
H. Werner et H. Kletzin lors de la formation du complexe [(C₆H₆)RuH(C₆H₅)P(*i*-Pr)₃] par ajout de benzène sur le composé cyclométallé [(C₆H₆)RuH(κ²-CH₂CHMeP(*i*-Pr)₂)], ont émis l'hypothèse d'un pré-équilibre entre la forme métallacycle et une forme ouverte à 16 électrons, pour expliquer l'addition oxydante de C₆H₆.¹²⁴ De même A. Rheingold et collaborateurs ont proposé une hypothèse similaire pour expliquer la réaction du complexe [Cp^{*}RuH(SiMePh₂)(κ²-CH₂CHMeP(*i*-Pr)₂)] avec le dihydrogène qui conduit au complexe [Cp^{*}Ru(H)₂(SiMePh₂)(P(*i*-Pr)₃)].¹²³

Schéma 24: propositions de mécanisme émises par H. Werner (haut) et A. Rheingold (bas)



Dans le cas de la réaction de **22** avec ClBCy₂, cette hypothèse paraît improbable car, sauf réarrangement, cela conduirait au complexe boryl [(*p*-cym)RuCl(BCy₂)(Ph₂PCH₂CH₂Cl)] qui n'est pas observé. Dès lors, nous envisageons la métathèse de la liaison CH₂-Ru pour conduire au complexe **17**.

Schéma 25: mécanisme réactionnel envisagé pour la réaction de ClBCy₂ sur le complexe 22

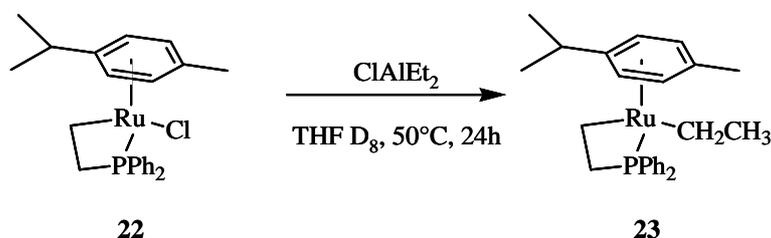


VII.2. Réaction avec ClAlEt₂

Nous avons également cherché à étendre la stratégie de greffage à un alane. Un test préliminaire a donc été réalisé avec le chlorodiéthylalane dont la structure est relativement proche de celle de ClBCy₂, dans l'espoir d'obtenir le complexe [(*p*-cym)RuCl₂(Ph₂PCH₂CH₂AlEt₂)]. La réaction en tube RMN dans le THF D₈ du complexe **22** avec un équivalent de ClAlEt₂ permet d'observer par RMN ³¹P{¹H} sur plusieurs heures, l'apparition d'un signal majoritaire à -13,35 ppm et d'un second signal à 32,16 ppm, en plus du complexe **22** de départ. Le signal à 32,16 ppm est relativement proche du déplacement chimique du phosphore dans les complexes **16** et **17** (27,23 et 28,92 ppm) et pourrait donc correspondre au complexe attendu. Le chauffage du tube RMN à 50°C pendant 24 heures entraîne la disparition du signal à -21,05 ppm (**22**) au profit du signal à -13,35 ppm. Le signal à 32,16 ppm disparaît également, soit au profit de celui à -13,35 ppm, soit par dégradation, plusieurs signaux minoritaires étant obtenus après chauffage. Le complexe présentant un signal à -13,35 ppm a été caractérisé par analyse RMN multinoyaux. Les données correspondent à la formation d'un complexe éthyle du ruthénium [(*p*-cym)Ru(CH₂CH₃)(κ²-CH₂CH₂PPh₂)] (**23**) obtenu par redistribution des substituants chlorure et éthyle, entre le

complexe **22** et ClAlEt_2 . Des expériences RMN TOCSY ^1H , ^{13}C DEBT, et une corrélation ^{31}P - ^{13}C , ont en particulier confirmé la présence du groupement éthyle sur le ruthénium.

Schéma 26: réaction du complexe **22** avec ClAlEt_2



Les caractéristiques RMN du complexe **23** montrent de nombreuses similitudes avec celles du complexe **22**, dues à la conservation du ruthénocène. Des expériences de corrélation COSY et HMQC ont montré que le CH_2P est peu modifié. Les deux protons sont inéquivalents et résonnent sous la forme de multiplet à 3,87 et 3,38 ppm et corrélent en RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ avec un doublet à 38,84 ppm. La constante de couplage au phosphore est de 33 Hz, identique à celle de **22**. De même, le CH_2Ru du cycle présente deux protons inéquivalents qui résonnent sous la forme de multiplets à 1,57 et 0,74 ppm et corrélent en RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ avec un doublet particulièrement blindé à -9,62 ppm. Ici encore la constante de couplage au phosphore de 52 Hz est similaire à celle de **22** (53 Hz). Le spectre RMN ^1H permet d'observer la non-équivalence des deux protons du CH_2 de l'éthyle. Ceux-ci résonnent à 1,57 et 0,55 ppm sous la forme de multiplet et corrélent en RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ avec un doublet à 5,31 ppm ($^2J_{\text{C,P}} = 15$ Hz), également particulièrement blindé de part la coordination au métal. Le CH_3 éthyle résonne à 1,40 ppm sous la forme d'un triplet par couplage au CH_2 . Un élargissement des signaux dû à un faible couplage au phosphore est également visible pour ce dernier. La non équivalence des deux protons éthyliques a déjà été observée dans le complexe $[(p\text{-cym})\text{Ru}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\kappa^2\text{-}(\text{N,N}')\text{-}(\text{S,S})\text{-TsNCHPhCHPhNH}_2)]$, où ceux-ci résonnent en RMN ^1H à 1,33 et 2,66 ppm sous la forme de multiplet.¹²⁷

La transmétallation d'un groupement alkyle depuis un alane vers un autre centre métallique est une réaction classique de la chimie de l'aluminium, dont l'exemple le plus connu se situe en polymérisation des oléfines de type Ziegler-Natta, où le co-catalyseur MAO (méthylaluminoxane, cf. chapitre 1. II.1.) est capable de remplacer un chlore par un méthyle sur des complexes métallocènes.¹²⁸ Dans le cas présent, cette réaction est plus rapide que la fonctionnalisation supposée du ruthénocène.

VIII

Conclusion

Dans ce chapitre une nouvelle famille de ligands amphiphiles phosphine/borane a été développée. La coordination des ligands $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2(9\text{-BBN})$ (**14**) et $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{BCy}_2$ (**15**) sur le précurseur $[(p\text{-cym})\text{RuCl}_2]_2$ a permis d'isoler et de caractériser les complexes $[(p\text{-cym})\text{RuCl}_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2(9\text{-BBN}))]$ (**16**) et $[(p\text{-cym})\text{RuCl}_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{BCy}_2)]$ (**17**) qui constituent deux exemples rares de complexes présentant un borane pendent. Le comportement du ligand amphiphile dans ces cas est radicalement différent du complexe $[(p\text{-cym})\text{RuCl}_2(2\text{-picoly}l\text{BCy}_2)]$ (**12**) où le borane entre en interaction avec un chlorure. Par la suite nous avons montré que ces complexes réagissaient différemment avec AgBF_4 et AgOAc pour conduire respectivement aux complexes cationiques $[(p\text{-cym})\text{RuCl}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2(9\text{-BBN}))][\text{BF}_4]$ (**18**) et $[(p\text{-cym})\text{RuCl}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{BCy}_2)][\text{BF}_4]$ (**19**) présentant également un borane pendent, ou bien à un complexe ruthénacyclique à quatre chaînons $[(p\text{-cym})\text{RuCl}(\kappa^2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)]$ (**22**). Deux axes ont alors été développés:

(1) une étude catalytique d'hydrosilylation d'aldéhyde a été menée avec le complexe **19**. Dans les conditions d'étude le ligand amphiphile se dégrade, son effet sur la catalyse n'a donc pas pu être évalué. Rappelons que les études cherchant à tirer parti des ligands amphiphiles en catalyse sont peu nombreuses. On peut citer en particulier l'étude de l'équipe de H. Kagan en 1993, qui a montré qu'un complexe de type $[\text{Rh}(\text{boraDIOP})]$ ne montre pas d'effet coopératif positif

en hydrogénation asymétrique,⁵⁹ contrairement à l'étude de D. Zargarian et F. Fontaine en 2004 qui a permis pour la première fois de montrer un effet positif d'un ligand ambiphile en catalyse d'oligomérisation de silane.⁶⁵ Il serait à présent intéressant d'identifier des réactions et conditions catalytiques pour lesquelles la liaison méthylène-borane ne subit pas de dégradation afin d'étudier l'influence de l'acide de Lewis pendant.

(2) la fonctionnalisation du complexe ruthénacyclique **22** a également été étudiée. La réaction de ClBCy₂ sur ce dernier permet de reformer quantitativement le complexe [(*p*-cym)RuCl₂(Ph₂CH₂CH₂BCy₂)] **17**. Il pourrait s'agir d'une voie intéressante d'introduction d'acide de Lewis sur le ligand éthyldiphénylphosphine.

Conclusion Générale

L'utilisation des ligands amphiphiles en chimie organométallique a bénéficié d'un intérêt croissant ces quelques dernières années. Des problématiques aussi diverses que la compréhension des interactions directes métal→acide de Lewis, ou la meilleure compréhension du rôle de l'acide de Lewis dans un processus catalytique, ont en particulier conduit plusieurs groupes de recherche à utiliser ces ligands originaux.

Au cours de ces travaux, nous nous sommes attachés à étudier la synthèse, la structure, la coordination et la réactivité de ligands amphiphiles pyridine / borane et phosphine / borane.

La première étape a consisté à développer de nouveaux ligands amphiphiles. Notre étude est centrée sur des ligands de type C2, c'est à dire avec deux chaînons carbonés entre le site donneur et accepteur. En effet nous considérons que cette taille constitue un bon compromis entre un espaceur C1 qui serait trop contraint et un espaceur de type C3 ou plus, qui pourrait entraîner l'éloignement de l'acide de Lewis du centre métallique.

Nous avons choisi de nous intéresser en premier lieu à des ligands de type N / B. Le bore a été choisi comme acide de Lewis car sa chimie est bien connue. De plus l'azote a été sélectionné car peu de ligands amphiphiles bénéficiant de cette base de Lewis ont été étudiés en chimie organométallique. En conséquence, nous avons synthétisé une nouvelle famille de ligands 2-picolylboranes par une méthode de fonctionnalisation directe de la 2-picoline.

Par la suite une famille de ligands de type P / B a été développée. Une synthèse simple, par hydroboration d'une vinylphosphine, a permis d'isoler deux composés phosphinoéthylboranes. La présence de la sonde phosphore a été un atout pour le suivi de l'avancement de ces réactions par RMN ^{31}P .

Une particularité des molécules amphiphiles est leur capacité à former des liaisons datives entre les sites donneur et accepteur d'électrons et ce de manière intra ou intermoléculaire. Des structures de type monomère ouvert, fermé et oligomères peuvent alors être obtenues. Les deux nouvelles familles de ligands amphiphiles que nous avons développées, illustrent bien ces différentes possibilités. En effet suivant les substituants du bore, les composés 2-picolylboranes préparés ont été obtenus sous forme dimère ou monomère fermé. Par contre les composés phosphine/borane synthétisés restent sous forme

monomère ouverte. L'obtention d'une structure préférentiellement à une autre résulte de la combinaison de facteurs stériques et électroniques.

Le composé 2-picolylBCy₂ présente la particularité, unique à notre connaissance pour ce type de système ambiphile, d'être en équilibre en solution entre une forme dimère et une forme monomère fermé. Cet équilibre a été étudié dans le détail par RMN et à l'aide de calculs théoriques. En particulier des calculs DFT de déplacements chimiques de RMN du bore, ont contribué à la compréhension de ce système.

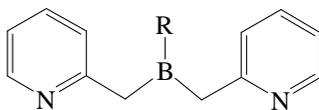
La complexation des ligands amphiphiles sur des métaux de transition peut conduire à plusieurs modes de coordination, suivant que l'acide de Lewis interagit avec le métal, un autre ligand ancillaire, ou reste pendant. Ainsi nous avons observé que l'addition du ligand 2-picolylBCy₂ sur plusieurs précurseurs métalliques conduit systématiquement à des complexes présentant une interaction M-Cl→B. A l'inverse, les ligands phosphine / borane préparés, ont permis de synthétiser de nouveaux complexes de type [Ru(arène)] neutres et cationiques, où le borane du ligand ambiphile reste pendant. Dans le cas présent, ces différences peuvent être attribuées à la plus grande contrainte stérique imposés par le groupement diphénylphosphine des ligands P / B sur le ligand *p*-cymène, comparativement au fragment pyridine des ligands B / N. La flexibilité de l'espaceur éthyle par rapport à la rigidité du picolyle dans les ligands B / N intervient sans doute également dans l'obtention préférentielle d'un mode de coordination par rapport à l'autre. Dans la perspective d'études supplémentaires, ces facteurs constituent une première indication des moyens à employer pour privilégier un mode de coordination par rapport à l'autre.

Nous avons cherché à tirer profit de la présence du borane pendant du complexe cationique [(*p*-cym)RuCl(CH₃CN)(Ph₂PCH₂CH₂BCy₂)] [BF₄] en catalyse d'hydrosilylation d'aldéhyde. L'hydrosilylation du benzaldéhyde a été sélectionné comme système test pour réaliser une étude comparative entre ce complexe cationique et un témoin. Cependant, nous avons mis en évidence la dégradation rapide du catalyseur dans les conditions de l'expérience par rupture de la liaison méthylène-borane. Le produit de dégradation a été identifié. Il s'agit du complexe ruthénacyclique [(*p*-cym)RuCl(κ²-CH₂CH₂PPh₂)]. La réactivité de ce dernier été étudiée. En particulier nous avons constaté que l'ajout d'un chloroborane ou d'un chloroalane conduit à deux réactions distinctes. En effet, dans le premier cas nous observons l'ouverture du ruthénacycle et la fonctionnalisation du groupement éthyle par le borane, et dans le second

cas la transmétallation d'un groupement éthyle depuis l'alane vers le ruthénium ainsi que la conservation du motif ruthénacycle.

Plusieurs perspectives émergent de ces travaux. Nous avons mis en évidence que l'équilibre en solution du ligand 2-picolylBCy₂, affecte la thermodynamique de certaines réactions de coordination comparativement, par exemple, à la 2-picoline. Une approche pour remédier à ce problème consiste à limiter la présence des interactions donneur-accepteur. A cette fin, il serait intéressant de synthétiser une nouvelle version de ce ligand comportant un groupement méthyle en position 5 de la pyridine. L'encombrement stérique résultant pourrait peut-être empêcher la formation des liaisons datives N→B dans le dimère, mais aussi dans le monomère. Un ligand tridentate bis-(2-picolyl)borane tel représenté ci-dessous peut également être imaginé afin de bénéficier de l'effet chélate lors des réactions de coordination.

Ligand bis(2-picolyl)borane (R : alkyl, aryl)



Compte-tenu de la fragilité de la liaison CH₂-B dans le complexe cationique testé en catalyse, il serait préférable d'identifier les causes de cette dégradation avant d'entamer de nouveaux essais de réactivité. Il serait également intéressant de coordiner les ligands P / B sur d'autres précurseurs métalliques et de réaliser une étude systématique de la stabilité de la liaison méthylène-bore.

Enfin les études de réactivité sur le complexe ruthénacyclique [(*p*-cym)RuCl(κ^2 -CH₂CH₂PPh₂)] peuvent être approfondies pour tenter de fonctionnaliser l'éthyle de l'éthyldiphénylphosphine. En particulier il serait intéressant d'obtenir des ligands hétéroditopiques de type biphosphine dissymétrique, ou encore de type P / N.

Finally, I will insist on the fact that the study of synthesis, coordination and reactivity problems of complexes with ambiphilic ligands can be challenging. For example, the introduction of an acid and a Lewis base into the same molecule can be a challenge. Similarly, the study of different coordination modes, and in particular the behavior of a Lewis acid in the coordination sphere of a metal, often requires the determination of crystallographic structures and the realization of theoretical calculations. Finally, the small number of published studies on the reactivity of these complexes is representative of the difficulty of obtaining results in this field. However, these problems are more interesting to study and are particularly rewarding when one manages to understand and master a system.

Partie expérimentale

Détails des calculs théoriques

Les calculs DFT ont été réalisés avec le programme GAUSSIAN 03,¹²⁹ en utilisant trois fonctionnelles hybrides : B3LYP,^{130,131} B3PW91¹³² et PBE1PBE.^{133,134} Des calculs MP2 (théorie de la perturbation de Möller-Plesset au second ordre),¹³⁵ plus appropriés pour des liaisons datives N→B, ont également été réalisés. Pour le ruthénium, les électrons de cœur ont été représentés par un pseudopotentiel relativiste à petit-cœur de Durand-Barthelat.¹³⁶ Les 16 électrons correspondant aux orbitales atomiques de valence 4s, 4p, 4d et 5s ont été décrits par une base (7s, 6p, 6d) de fonctions gaussiennes primitives contractées en (5s, 5p, 3d). Des pseudopotentiels standard développés au Laboratoire de Physique Quantique de Toulouse ont été utilisés pour décrire les électrons de cœur de tous les autres atomes excepté l'hydrogène (B, C, N et Cl).¹³⁷ Une base de valence de type double-zéta plus polarisation a été employée pour B, C, N et Cl. Les exposants des fonctions gaussiennes de polarisation sont respectivement 0,60, 0,80, 0,95 et 0,65. Pour l'hydrogène une base primitive standard (4s) contractée à (2s) a été utilisée. Une fonction de polarisation de type p (exposant 0,90) a été ajoutée pour les atomes d'hydrogènes de la pyridine ainsi que ceux des groupements CH₂. La géométrie des divers points critiques sur la surface d'énergie potentielle a été entièrement optimisée par la méthode des gradients disponible dans GAUSSIAN 03. Des calculs de fréquences vibrationnelles harmoniques ont été réalisés afin de déterminer la nature de chaque point critique.

Pour les calculs RMN, les bases utilisées sont de type 6-311+G(d,p)¹³⁸ pour tous les atomes. Les déplacements chimiques du bore ont été calculés au niveau DFT dans le cadre du formalisme GIAO,¹³⁹⁻¹⁴² en utilisant BF₃-Et₂O comme référence calculée au même niveau de théorie.

Conditions générales de manipulations

L'ensemble des manipulations a été effectué sous atmosphère d'argon en utilisant les techniques de rampe à vide et de boîte à gants. Les solvants utilisés sont séchés, distillés et dégazés avant utilisations. L'ensemble des réactifs provient de chez Acros et Aldrich et ont été utilisés sans purification supplémentaire, exceptés la 2-picoline, la pyridine, et l'acétonitrile qui ont été séchés sur CaH₂ puis purifiés par « *trap to trap* ». Les composés HBCy₂¹⁴³ et le 9-BBN¹⁴⁴ ont été préparés en suivant des protocoles de la littérature. Les sels

métalliques proviennent de chez Strem et Johnson Matthey Ltd et ont été utilisés tels quels. Les précurseurs métalliques [(dmba)PdCl]₂,¹⁴⁵ [(ppy)PdCl]₂,¹⁴⁶ [(bpy)PdOAc]₂,¹⁴⁷ [(*p*-cym)RuCl]₂,¹⁴⁸ ont été préparés en suivant des protocoles de la littérature. L'alumine utilisée provient de chez Merck (Aluminium oxide 90 standardized).

Les spectres RMN ont été enregistrés sur des spectromètres Bruker AC 200, ARX 250, AV 300, DPX 300, AV 400, AV 500. Sur ce dernier, les spectres ont été enregistrés par Y. Coppel. Sauf indication contraire, les mesures sont réalisées à 298 K. Les déplacements chimiques sont comptés en ppm, positivement relativement aux signaux résiduels des solvants en RMN ¹H et ¹³C et aux références externes BF₃.Et₂O en RMN ¹¹B et H₃PO₄ à 85 % en RMN ³¹P. Les études cristallographiques ont été réalisées par L. Vendier sur des diffractomètres Stoe et Xcalibur Oxford Diffraction. Pour plus de clarté, les atomes d'hydrogènes ne sont pas représentés sur les structures cristallographiques ORTEP incluses dans le corps du texte. Les analyses élémentaires ont été réalisées avec un appareil Perkin Elmer 2400 série II par S. Seyrac. Les spectres de masse ont été réalisés sur un appareil ThermoQuest TSQ 7000, par le service de spectrométrie de masse. Les analyses GCMS ont été réalisées sur un appareil Agilent 5989A couplé à un chromatographe en phase gazeuse de type Agilent GC5890 par C. Pradel. Les analyses par chromatographie en phase gazeuse ont été réalisées sur un appareil Hewlett Packard HP 4890A muni d'un détecteur à ionisation de flamme. La colonne est longue de 50 mètres. Le gaz vecteur est l'hélium. Le programme de température est constitué d'un plateau initial à 60°C pendant 2 minutes, puis d'une pente de 30°C par minute, jusqu'à un plateau à 250°C pendant 40 minutes. L'injecteur et le détecteur sont réglés à 250°C.

L'ensemble des ligands ambiphiles et complexes comportant ces ligands, décrits ci-après sont sensibles à l'hydrolyse. Aucune analyse élémentaire correcte n'a pu être obtenue pour les ligands ambiphiles seuls.

2-picollythium (1)

Ceci est une modification d'un protocole de la littérature.⁷⁸ Une solution de 2-picoline (3,05 mL, 31,0 mmol) dans le diéthyléther (20 mL) est refroidie à -20°C. 19 mL de *n*-butyllithium (1,6 M dans l'hexane, 30,4 mmol) sont alors ajoutés goutte à goutte. Avant la fin de l'ajout, un solide jaune précipite. La solution est ensuite filtrée, et le précipité lavé au pentane (3 x 10 mL) et séché sous vide. Rendement: 48% (1,47 g).

RMN ^1H (200 MHz, THF D₈): δ = 6,74 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6$ Hz, 1H, H_{py}), 5,90 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6$ Hz, 1H, H_{py}), 5,51 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6$ Hz, 1H, H_{py}), 4,65 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6$ Hz, 1H, H_{py}), 2,52 (s, 1 H, HCH), 2,41 (s, 1 H, HCH).

2-picolylBCy₂ (2)

A une suspension de **1** (510 mg, 5,0 mmol) dans le pentane, est ajouté goutte à goutte 5,0 mL de chlorodicyclohexyleborane (1 M dans l'hexane, 5,0 mmol). Au cours de l'addition un solide blanc précipite. La solution est ensuite agitée durant deux heures, puis évaporée à sec. **2** est extrait au CH₂Cl₂, soit par lavages successifs du brut réactionnel, ou bien grâce à un appareil de soxhlet maintenu sous atmosphère inerte. Après évaporation sous vide du solvant, **2** est obtenu sous la forme d'un solide blanc. Rendement: 60% (808 mg). Des cristaux adaptés à une étude par diffraction des rayons X ont été obtenus en laissant une solution saturée de **2** dans le CH₂Cl₂ à 4°C pendant une nuit.

2: RMN ^1H (500 MHz, CD₂Cl₂) δ = 8,29 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 5$ Hz, 2H, H_{py}), 7,59 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 5$ Hz, 2H, H_{py}), 7,47 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 5$ Hz, 2H, H_{py}), 7,09 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 5$ Hz, 2H, H_{py}), 3,62 (d, $^2J_{\text{H,H}} = 13$ Hz, 2H, HCHB), 2,00 (d, $^2J_{\text{H,H}} = 13$ Hz, 2H, HCHB), 0,4-1,8 (m, 44H, H_{Cy}). RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (126 MHz, CD₂Cl₂) δ = 172,15 (s, C_{py}), 145,73 (s, C_{py}), 136,39 (s, C_{py}), 129,78 (s, C_{py}), 118,70 (s, C_{py}), 37,38 (s large, BCH), 36,46 (s large, BCH₂), 34,39 (s large, BCH), 31,34 (s, C_{Cy}), 30,88 (s, C_{Cy}), 30,05 (s, C_{Cy}), 29,59 (s, C_{Cy}), 29,39 (s, C_{Cy}), 29,29 (s, C_{Cy}), 29,07 (s, C_{Cy}), 28,70 (s, C_{Cy}), 27,93 (s, C_{Cy}), 27,88 (s, C_{Cy}). RMN $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (160 MHz, CD₂Cl₂) δ = 3,6.

3: RMN ^1H (500 MHz, CD₂Cl₂) δ = 8,11 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 5$ Hz, 1H, H_{py}), 7,81 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 5$ Hz, 1H, H_{py}), 7,27 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 5$ Hz, 1H, H_{py}), 7,26 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 5$ Hz, 1H, H_{py}), 1,76 (s, 2H, H₂CB), 0,4-1,8 (m, 22H, H_{Cy}). RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (126 MHz, CD₂Cl₂) δ = 167,25 (s, C_{py}), 142,26 (s, C_{py}), 138,48 (s, C_{py}), 123,94 (s, C_{py}), 120,90 (s, C_{py}), 18,51 (s large, CH₂B). Afin d'obtenir les déplacements chimiques des carbones cyclohexyles, il a été nécessaire d'enregistrer un spectre à une température où **3** est prédominant: RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (126 MHz, C₆D₆, 343K) δ = 167,48 (s, C_{py}), 142,37 (s, C_{py}), 137,54 (s, C_{py}), 123,49 (s, C_{py}), 120,14 (s, C_{py}), 30,01 (s, C_{Cy}), 28,90 (s, C_{Cy}), 27,95 (s, C_{Cy}), 19,54 (s large, BCH₂). BCH non visibles. RMN $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (160 MHz, CD₂Cl₂) δ = 14,3. MS (DCI, NH₃) m/z (%): 270 [M + 1]⁺.

2-picolylBCat (4)

A une solution de chlorocatécholborane (772,5 mg, 97%, 4,85 mmol) dans le THF (10 ml), est ajoutée, goutte à goutte, une solution de **1** (599 mg, 99%, 5,0 mmol) dans le THF (5 ml). L'ensemble est agité pendant une heure, puis évaporé à sec. **4** est extrait par lavages

successifs du brut réactionnel au CH_2Cl_2 et après évaporation sous vide du solvant, il est obtenu sous la forme d'un solide blanc. Rendement: 37% (339 mg). Des mono-cristaux ont été obtenus dans une solution saturée de **4** dans le CH_2Cl_2 à 4°C en une nuit.

Afin d'obtenir une bonne résolution pour le système AB correspondant au CH_2B , le spectre RMN ^1H a été enregistré à basse température.

RMN ^1H (500 MHz, THF D_8 , 259K): $\delta = 8,35$ (d, $^3J_{\text{H,H}} = 5$ Hz, 1H, H_{py}), 7,86 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 5$ Hz, 1H, H_{py}), 7,58 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 5$ Hz, 1H, H_{py}), 7,15 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 5$ Hz, 1H, H_{py}), 6,81 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 5$ Hz, 1H, H_{Cat}), 6,61 (m, 3H, H_{Cat}), 3,93 (d, $^2J_{\text{H,H}} = 15$ Hz, 1H, HCHB), 2,80 (d, $^2J_{\text{H,H}} = 15$ Hz, 1H, HCHB). RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (101 MHz, THF D_8 , 298 K): $\delta = 163,32$ (s, C_{py}), 151,30 (s, OC_{Cat}), 142,24 (s, C_{py}), 140,96 (s, C_{py}); 126,96 (s, C_{py}), 121,59 (s, C_{py}), 118,82 (s, C_{Cat}), 109,37 (s, C_{Cat}), 32,32 (s, CH_2B). RMN $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (160 MHz, CD_2Cl_2 , 259K): $\delta = 11,6$.

2-picolylBDip₂ (**5**)

A une solution de (-)-bromodiisopinocampérylborane (659,8 mg, 95%, 1,72 mmol) dans le THF (5 mL), est ajoutée goutte à goutte une solution de **1** (180,7 mg, 97%, 1,77 mmol) dans le THF (5 mL). L'ensemble est agité pendant une heure, puis le solvant est éliminé sous vide. L'huile rouge obtenue est reprise au CH_2Cl_2 , ce qui entraîne la précipitation des sels de LiBr blancs, qui sont filtrés. Le solvant est évaporé sous vide, une huile rouge est alors obtenue (600 mg) composée de **5** à 80% (estimation par RMN ^1H).

RMN ^1H (500 MHz, THF D_8): $\delta = 8,52$ (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6$ Hz, 1H, H_{py}), 7,99 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6$ Hz, 1H, H_{py}), 7,39 (m, 2H, H_{py}), 1,95 (s large, 2H, CH_2B), 1,18 (s, 6H, $\text{H}_3\text{CC}(\text{CH}_3)$), 1,17 (s, 6H, $\text{H}_3\text{CC}(\text{CH}_3)$), 0,90 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6$ Hz, 6H, H_3CCH), 0,5-2,2 (16H, H_{Dip}). RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (126 MHz, THF D_8): $\delta = 166,99$ (s, C_{py}); 143,61 (s, C_{py}), 139,67 (s, C_{py}), 123,47 (s, C_{py}), 121,13 (s, C_{py}); 48,94 (s, C_{Dip}), 42,33 (s, C_{Dip}), 39,27 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 38,78 (s, C_{Dip}), 32,96 (s, C_{Dip}), 31,11 (s, C_{Dip}), 27,91 (s, $\text{H}_3\text{CC}(\text{CH}_3)$), 27,11 (s large, CHB), 23,69 (s, H_3CCH), 22,39 (s, $\text{H}_3\text{CC}(\text{CH}_3)$), 19,26 (s large, CH_2B). RMN $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (160 MHz, THF D_8): $\delta = 14,7$.

Adduit 3-pyridine

Dans un tube RMN sont introduits 10 mg (0,019 mmol) de **2** et 0,5 mL de CD_2Cl_2 . Après solubilisation de **2**, 2,94 mg (0,037 mmol) de pyridine sont introduits, la solution passe alors lentement de l'incolore au rouge. Des mono-cristaux de l'adduit $\text{Cy}_2\text{BOBCy}_2$ -pyridine ont été obtenus par hydrolyse de cette solution à -20°C .

RMN ^1H (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 9,00$ (m, 2H, H_{py}), 8,32 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7$ Hz, 1H, $\text{H}_{\text{py}2}$), 7,90 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7$ Hz, 1H, H_{py}), 7,53 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7$ Hz, 2H, H_{py}), 7,45 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7$ Hz, 1H, $\text{H}_{\text{py}2}$),

7,13 (d, $^3J_{H,H} = 7$ Hz, 1H, H_{py2}), 6,90 (t, $^3J_{H,H} = 7$ Hz, 1H, H_{py2}), 2,32 (s, 2H, CH_2B), 0,6-1,8 (22H, H_{Cy}), avec $py2$ la pyridine du 2-picolylBCy₂. RMN $^{11}B\{^1H\}$ (128 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 3,1$.

Formation de **6** par réaction de **2** sur l'acétonitrile

Une suspension de **2** (66 mg, 0,12 mmol) dans l'acétonitrile (2 mL), est laissée sous agitation durant une nuit. Pendant ce temps, la solution initialement incolore devient jaune et la suspension se solubilise pour donner une solution limpide. Après évaporation sous vide du solvant, **6** est obtenu sous la forme d'un solide jaune. Rendement: 93% (71 mg). Des cristaux adaptés à une étude par diffraction des rayons X ont été obtenus en conservant à $-20^\circ C$ pendant une nuit une solution saturée de **6** dans un mélange éther/pentane.

RMN 1H (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7,54$ (d, $^3J_{H,H} = 7$ Hz, 1H, H_{py}), 7,24 (t, $^3J_{H,H} = 7$ Hz, 1H, H_{py}), 6,55 (d, $^3J_{H,H} = 7$ Hz, 1H, H_{py}), 6,50 (t, $^3J_{H,H} = 7$ Hz, 1H, H_{py}), 4,48 (s, 1H, HC), 4,26 (s large, 1H, HN), 1,93 (s, 3H, H_3C), 0,5-1,7 (22H, H_{Cy}). RMN $^{13}C\{^1H\}$ (101 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 158,77$ (s, C_{py} ou CCH_3), 155,28 (s, C_{py} ou CCH_3), 140,78 (s, C_{py}), 136,52 (s, C_{py}), 119,77 (s, C_{py}), 112,97 (s, C_{py}), 85,94 (s, CH), 34,23 (s large, BCH), 22,75 (s, CH_3). RMN $^{11}B\{^1H\}$ (128 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 2,7$.

[(*dmba*)PdCl(2-picoline)] (**7**)

Dans un tube RMN sont introduits 10,0 mg (0,018 mmol) de [(*dmba*)PdCl]₂ et 3,6 mg (0,038 mmol) de 2-picoline sur lesquels sont ajoutés environ 0,5 mL de $CDCl_3$. Des cristaux de **7** adaptés à une étude par diffraction des rayons X, ont été obtenus par hydrolyse d'une solution de **8** dans le pentane.

RMN 1H (200 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 8,91$ (d, $^3J_{H,H} = 7$ Hz, 1H), 7,70 (t, $^3J_{H,H} = 7$ Hz, 1H), 7,38 (d, $^3J_{H,H} = 7$ Hz, 1H), 7,18 (t, $^3J_{H,H} = 7$ Hz, 1H), 6,96 (m, 2H), 6,71 (t, $^3J_{H,H} = 7$ Hz, 1H), 5,74 (d, $^3J_{H,H} = 7$ Hz, 1H), 4,06 (d, $^2J_{H,H} = 14$ Hz, 1H, *HCHN*), 3,87 (d, $^2J_{H,H} = 14$ Hz, 1H, *HCHN*), 3,12 (s, 3H, CH_3), 2,96 (s, 6H, CH_3N).

[(*dmba*)PdCl(2-picolylBCy₂)] (**8**)

Une suspension de **2** (281,8 mg, 0,52 mmol) et de [(*dmba*)PdCl]₂ (289,0 mg, 0,52 mmol) dans 20 mL de toluène, est agitée à $70^\circ C$ pendant 5 minutes, durant lesquelles la solution devient jaune limpide. Le solvant est ensuite évaporé sous vide, ce qui conduit à l'obtention d'une huile jaune composée de **8** à 90% (estimation par RMN 1H).

RMN ^1H (500 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 8,50$ (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6$ Hz, 1H, H_{py}), 7,67 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6$ Hz, 1H, H_{py}), 7,32 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6$ Hz, 1H, H_{py}), 7,05 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6$ Hz, 1H, H_{py}), 7,01 (m, 2H, H_{Ph}), 6,79 (m, 1H, H_{Ph}), 6,10 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7,5$ Hz, 1H, H_{Ph}), 4,39 (d, $^2J_{\text{H,H}} = 14$ Hz, 1H, HCHN), 3,62 (d, $^2J_{\text{H,H}} = 14$ Hz, 1H, HCHN), 3,40 (d, $^2J_{\text{H,H}} = 13$ Hz, 1H, HCHB), 2,92 (s, 3H, CH_3), 2,84 (s, 3H, CH_3), 2,69 (d, $^2J_{\text{H,H}} = 13$ Hz, 1H, HCHB), 0,6-1,8 (22H, H_{Cy}). RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (126 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 170,43$ (s, C_{py}), 152,23 (s, C_{py}), 149,19 (s, C_{Ph}), 147,41 (s, C_{Ph}), 136,39 (s, C_{py}), 132,86 (s, C_{Ph}), 125,44 (s, C_{Ph} et C_{py}), 124,45 (s, C_{Ph}), 121,56 (s, C_{Ph}), 119,97 (s, C_{py}), 73,41 (s, CH_2N), 52,69 (s, CH_3), 51,48 (s, CH_3), 39,30 (s large, CH_2B), 34,76 (s large, CHB), 31,08 (s, C_{Cy}), 30,83 (s, C_{Cy}), 28,92 (s, C_{Cy}), 28,86 (s, C_{Cy}), 27,76 (s, C_{Cy}). RMN $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (160 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 31,6$.

[(ppy)PdCl(2-picolyBCy₂)] (9)

Dans un tube RMN sont introduits 10 mg (0,017 mmol) de [(ppy)PdCl]₂, 9,1 mg (0,017 mmol) de **2** et 0,5 mL de CD_2Cl_2 . L'ensemble est agité jusqu'à l'obtention d'une solution limpide.

RMN ^1H (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 9,13$ (d, $^3J_{\text{H,H}} = 5$ Hz, 1H), 8,68 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 5$ Hz, 1H), 7,91 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7$ Hz, 1H), 7,75 (m, 2H), 7,53 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7$ Hz, 1H), 7,37 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7$ Hz, 1H), 7,22 (m, 2H), 7,15 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7$ Hz, 1H), 7,00 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7$ Hz, 1H), 6,41 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7$ Hz, 1H), 3,52 (d, $^2J_{\text{H,H}} = 14$ Hz, 1H, HCHB), 2,86 (d, $^2J_{\text{H,H}} = 14$ Hz, HCHB), 0,8-1,9 (22H, H_{Cy}). RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (101 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 169,99$ (s), 165,23 (s), 154,29 (s), 151,56 (s), 151,20 (s), 145,68 (s), 138,97 (s), 136,77 (s), 133,17 (s), 129,64 (s), 125,43 (s), 124,83 (s), 123,29 (s), 122,35 (s), 120,66 (s), 118,54 (s), 38,65 (s large, CH_2B), 34,76 (s large, CHB), 30,44 (s, C_{Cy}), 30,10 (s, C_{Cy}), 28,59 (s, C_{Cy}), 28,44 (s, C_{Cy}), 27,55 (s, C_{Cy}). RMN $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (128 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 43,9$.

[(bpy)Pd(Oac)(2-picolyBCy₂)] (10)

Une suspension de **2** (161,2 mg, 0,30 mmol) et de [(bpy)Pd(OAc)]₂ (200 mg, 0,30 mmol) dans 20 mL de THF est laissée sous agitation pendant deux heures. La solution est ensuite filtrée, puis le solvant est évaporé sous vide, et le solide obtenu est lavé au pentane. Il est composé de **10** à environ 80% (estimation par RMN ^1H).

RMN ^1H (500 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 8,96$ (d, $^3J_{\text{H,H}} = 5$ Hz, 1H, H_{bpy}), 8,32 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 5$ Hz, 1H, H_{py}), 7,85 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7$ Hz, 1H, H_{bpy}), 7,56 (m, 2H, H_{py} et H_{bpy}), 7,30 (m, 2H, H_{py} et H_{bpy}), 7,06 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7$ Hz, 1H, H_{bpy}), 6,89 (m, 2H, H_{py} et H_{bpy}), 6,70 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7$ Hz, 1H, H_{bpy}), 6,66 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7$ Hz, 1H, H_{bpy}), 4,68 (d, $^2J_{\text{H,H}} = 15$ Hz, 1H, HCH_{bpy}), 4,34 (d, $^2J_{\text{H,H}} = 15$

Hz, 1H, HCH_{bpy}), 4,16 (d, $^2J_{\text{H,H}} = 11$ Hz, 1H, HCH_{B}), 2,80 (d, $^2J_{\text{H,H}} = 11$ Hz, 1H, HCH_{B}), 1,80 (s, 3H, CH_3), 1,0-1,9 (22H, H_{Cy}). RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (126 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 179,29$ (s, CO), 173,35 (s, C_{py}), 159,43 (s, C_{bpy}), 152,13 (s, C_{bpy}), 150,50 (s, C_{bpy}), 140,29 (s, C_{bpy}), 138,74 (s, C_{bpy}), 137,27 (s, C_{bpy}), 135,85 (s, C_{py}), 134,77 (s, C_{bpy}), 126,07 (s, C_{bpy}), 124,90 (s, C_{bpy}), 124,67 (s, C_{py}), 124,20 (s, C_{bpy}), 124,12 (s, C_{py}), 122,12 (s, C_{bpy}), 118,51 (s, C_{py}), 49,12 (s, $\text{H}_2\text{C}_{\text{bpy}}$), 39,54 (s large, CH_2B), 31,50 (s, C_{Cy}), 31,09 (s, C_{Cy}), 29,83 (s, C_{Cy}), 28,32 (s, C_{Cy}), 28,03 (s, C_{Cy}), 24,55 (CH_3), CHB non visibles. RMN $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (160 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7,4$.

[(allyl)PdCl(2-picolylBCy₂)] (11)

Dans un tube RMN sont introduits 14,7 mg (0,027 mmol) de **2**, sur lesquels est ajoutée une solution de 10 mg (0,027mmol) de [(allyl)PdCl]₂ dans 0,5 mL de CD_2Cl_2 . Le tube RMN est agité jusqu'à l'obtention d'une solution jaune limpide.

Afin d'obtenir une meilleure résolution, les spectres RMN ^1H et $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ont été enregistrés à basse température.

RMN ^1H (500 MHz, CD_2Cl_2 , 343K): $\delta = 8,38$ (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7$ Hz, 1H, H_{py}), 7,64 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7$ Hz, 1H, H_{py}), 7,32 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7$ Hz, 1H, H_{py}), 7,06 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7$ Hz, 1H, H_{py}), 5,59 (dddd, $^3J_{\text{H,H}} = 13$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 5$ Hz, 1H, HC_{allyl}), 4,01 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 5$ Hz, 1H, HCH_{allyl}), 3,99 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 5$ Hz, 1H, HCH_{allyl}), 3,07 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 13$ Hz, 1H, HCH_{allyl}), 3,01 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 13$ Hz, 1H, HCH_{allyl}), 2,77 (d, $^2J_{\text{H,H}} = 14$ Hz, 1H, HCH_{B}), 2,63 (d, $^2J_{\text{H,H}} = 14$ Hz, 1H, HCH_{B}), 0,3-1,7 (22H, H_{Cy}). RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (126 MHz, CD_2Cl_2 , 343K): $\delta = 169,13$ (s, C_{py}), 150,90 (s, C_{py}), 136,99 (s, C_{py}), 126,41 (s, C_{py}), 119,56 (s, C_{py}), 114,27 (s, CH_{allyl}), 62,12 (s, $\text{H}_2\text{C}_{\text{allyl}}$), 60,36 (s, $\text{H}_2\text{C}_{\text{allyl}}$), 37,53 (s large, CH_2B), 34,21 (s large, CHB). RMN $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (160 MHz, CD_2Cl_2 , 293K): $\delta = 43,4$.

[(p-cym)RuCl₂(2-picolylBCy₂)] (12)

Une suspension de [(p-cym)RuCl₂]₂ (300 mg, 0,49 mmol) et de **2** (236.8 mg, 0,44 mmol, 0.9 eq) est laissée sous agitation dans le CH_2Cl_2 pendant 50 minutes. La solution est ensuite concentrée à 3 mL sous vide et du pentane (typiquement 12 mL) est ajouté jusqu'à ce que le [(p-cym)RuCl₂]₂ n'ayant pas réagit précipite sous la forme d'un solide rouge. La solution est ensuite filtrée, concentrée à 3 mL et du pentane (typiquement 10 mL) est ajouté afin d'obtenir **12** sous la forme d'un solide orange. Le précipité est isolé et séché sous vide. Rendement: 46% (232 mg). Des cristaux adaptés à une étude par diffraction des rayons X ont été obtenus en laissant une solution de **12** dans un mélange CH_2Cl_2 /pentane à 4°C pendant une nuit.

Afin de prévenir l'évolution de **12** durant l'acquisition RMN, les spectres ont été enregistrés à basse température.

RMN ^1H (500 MHz, CD_2Cl_2 , 253K): $\delta = 8,87$ (d, $^3J_{\text{H,H}} = 10$ Hz, 1H, H_{py}), 7,58 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 10$ Hz, 1H, H_{py}), 7,28 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 10$ Hz, 1H, H_{py}), 7,07 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 10$ Hz, 1H, H_{py}), 5,72 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 5$ Hz, 1H, $\text{H}_{p\text{-cym}}$), 5,68 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 5$ Hz, 1H, $\text{H}_{p\text{-cym}}$), 5,34 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 5$ Hz, 1H, $\text{H}_{p\text{-cym}}$), 5,16 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 5$ Hz, 1H, $\text{H}_{p\text{-cym}}$), 2,97 (sept, $^3J_{\text{H,H}} = 5$ Hz, 1H, $\text{HC}_{i\text{Pr}}$), 2,54 (d, $^2J_{\text{H,H}} = 15$ Hz, 1H, HCHB), 2,40 (d, $^2J_{\text{H,H}} = 15$ Hz, 1H, HCHB), 1,75 (s, 3H, H_3C), 1,32 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 5$ Hz, 3H, $\text{H}_3\text{C}_{i\text{Pr}}$), 1,28 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 5$ Hz, 3H, $\text{H}_3\text{C}_{i\text{Pr}}$), 0,1-1,9 (22H, H_{Cy}). RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (126 MHz, CD_2Cl_2 , 253K): $\delta = 172,40$ (s, C_{py}), 154,58 (s, C_{py}), 136,93 (s, C_{py}), 126,88 (s, C_{py}), 119,98 (s, C_{py}), 102,38 (s, $\text{C}_{p\text{-cym}}$), 98,44 (s, $\text{C}_{p\text{-cym}}$), 86,93 (s, $\text{HC}_{p\text{-cym}}$), 84,75 (s, $\text{HC}_{p\text{-cym}}$), 81,44 (s, $\text{HC}_{p\text{-cym}}$), 79,54 (s, $\text{HC}_{p\text{-cym}}$), 38,80 (s, CH_2B), 33,50 (s large, BCH), 30,77 (s, C_{Cy}), 30,70 (s large, $\text{HC}_{i\text{Pr}}$), 30,13 (s large, BCH), 28,98 (s, C_{Cy}), 27,69 (s, C_{Cy}), 22,27 (s, $\text{H}_3\text{C}_{i\text{Pr}}$), 22,12 (s, $\text{H}_3\text{C}_{i\text{Pr}}$), 17,74 (s, H_3C). RMN $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (160 MHz, CD_2Cl_2 , 293K): $\delta = 22,3$.

[(*p*-cym)RuCl(py)₂][PF₆]

Ceci est une adaptation d'un protocole de la littérature.¹⁰³ Une suspension de [(*p*-cym)RuCl₂]₂ (140 mg, 0,23 mmol) et de NH₄PF₆ (78,2 mg, 0,48 mmol) dans 5 mL de pyridine, est laissée sous agitation pendant 3 jours, durant lesquels un précipité blanc de NH₄Cl apparaît. La solution est filtrée, puis le solvant est évaporé sous vide. L'huile obtenue est alors être triturée dans l'éther pour conduire à un solide orangé.

RMN ^1H (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 9,09$ (m, 4H, H_{py}), 7,96 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7$ Hz, 2H, H_{py}), 7,51 (m, 4H, H_{py}), 6,11 (m, 2H, $\text{H}_{p\text{-cym}}$), 5,73 (m, 2H, $\text{H}_{p\text{-cym}}$), 2,74 (sept, $^3J_{\text{H,H}} = 7$ Hz, 1H, $\text{H}_{i\text{Pr}}$), 1,75 (s, 3H, $\text{H}_3\text{C}_{p\text{-cym}}$), 1,20 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7$ Hz, 6H, $\text{H}_3\text{C}_{i\text{Pr}}$).

[(dmba)PdCl(2-picoly)BCat] (13)

Dans un tube RMN sont introduits 10 mg (0,018 mmol) de [(dmba)PdCl]₂, 7,6mg (0,018 mmol) de **2**, et 0,5 mL de CD_2Cl_2 . L'ensemble est agité jusqu'à ce que la solution soit jaune limpide. La conversion de **2** est d'environ 60% par intégration du spectre RMN ^1H .

Données RMN ^1H partielles dues au recouvrement de certains signaux avec ceux des réactifs (200 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 8,90$ (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7$ Hz, 1H), 7,87 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7$ Hz, 1H), 7,58 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7$ Hz, 1H), 7,30 (m, 1H), 5,89 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7$ Hz, 1H), 4,01 (d, $^2J_{\text{H,H}} = 16$ Hz, 1H), 3,84 (d, $^2J_{\text{H,H}} = 14$ Hz, 1H), 3,74 (d, $^2J_{\text{H,H}} = 14$ Hz, 1H), 3,53 (d, $^2J_{\text{H,H}} = 16$ Hz, 1H), 2,89 ppm (s, CH_3), 2,84 (s, CH_3).

(Ph)₂PCH₂CH₂(9-BBN) (14)

707 mg (97%, 3,23 mmol) de vinyldiphénylphosphine et 396 mg (3,24 mmol) de 9-borabicyclo[3.3.1]nonane sont agités dans 20 mL de THF à 60°C pendant 10 heures. L'évaporation à sec de la solution conduit à **14** sous la forme d'un solide blanc. Rendement 89% (958 mg).

RMN ³¹P{¹H} (101 MHz, CD₂Cl₂): δ = -10,44. RMN ¹H (250 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7,49 (m, 4H, H_{Ph}), 7,36 (m, 6H, H_{Ph}), 2,29 (m, 2H, H₂CP), 1,2-1,9 (m, 16H, H₂CB et H_{9BBN}). RMN ¹³C{¹H} (63 MHz, CD₂Cl₂): C_{Ph} non visibles, δ = 132,71 (d, J_{C,P} = 18 Hz, CH_{Ph}), 128,36 (s, CH_{Ph}), 128,31 (d, J_{C,P} = 10 Hz, CH_{Ph}), 33,20 (s, H₂C_{9BBN}), 31,17 (s large, HC_{9BBN}), 23,23 (s, H₂C_{9BBN}), 22,84 (s large, H₂CB), 22,08 (d, ¹J_{C,P} = 11 Hz, H₂CP). RMN ¹¹B{¹H} (160 MHz, CDCl₃): δ = 87,4.

(Ph)₂PCH₂CH₂B(Cy)₂ (15)

947 mg (97%, 4,33 mmol) de vinyldiphénylphosphine et 795 mg (97%, 4,34 mmol) de dicyclohexylborane sont agités dans 10 mL de THF pendant une heure. L'évaporation à sec de la solution conduit à **15** sous la forme d'un solide blanc. Rendement: 96% (1,63 g).

RMN ³¹P{¹H} (162 MHz, CD₂Cl₂): δ = -8,91. RMN ¹H (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7,46 (m, 4H, H_{Ph}), 7,37 (m, 6H, H_{Ph}), 2,08 (m, 2H, H₂CP), 1,1-1,8 (m, 24H, H₂CB et H_{Cy}). RMN ¹³C{¹H} (101 MHz, CD₂Cl₂): C_{Ph} non visibles, δ = 132,74 (d, J_{C,P} = 29 Hz, CH_{Ph}), 128,38 (s, CH_{Ph}), 128,28 (d, J_{C,P} = 6 Hz, CH_{Ph}), 35,74 (s large, BCH), 27,53 (s, C_{Cy}), 27,12 (s, C_{Cy}), 27,03 (s, C_{Cy}), 21,32 (d, ¹J_{C,P} = 13 Hz, H₂CP), 19,69 (s large, H₂CB). RMN ¹¹B{¹H} (128 MHz, CD₂Cl₂): δ = 81,8.

[(*p*-cym)RuCl₂((Ph)₂PCH₂CH₂(9-BBN))] (16)

524 mg (0,86 mmol) de [(*p*-cym)RuCl₂]₂ et 572 mg (1,71 mmol) de **14** sont agités dans 15 mL de CH₂Cl₂ pendant une heure. La solution est ensuite évaporée à sec et le solide obtenu lavé au pentane. **16** est obtenu sous la forme d'un solide rouge. Rendement: 84% (920 mg). Des cristaux adaptés à une étude par diffraction des rayons X ont été obtenus par évaporation lente d'une solution de CD₂Cl₂.

RMN ³¹P{¹H} (162 MHz, CD₂Cl₂): δ = 27,23. RMN ¹H (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7,91 (m, 4H, H_{Ph}), 7,53 (m, 6H, H_{Ph}), 5,27 (d, ³J_{H,H} = 6 Hz, 2H, H_{*p*-cym}), 5,11 (d, ³J_{H,H} = 6 Hz, 2H, H_{*p*-cym}), 2,73 (td, ²J_{H,P} = ³J_{H,H} = 8 Hz, 2H, H₂CP), 2,50 (sept, ³J_{H,H} = 7 Hz, 1H, HC_{*i*Pr}), 1,90 (s, 3H, H₃C), 1,18 (m, 2H, H₂CB), 0,85 (d, ³J_{H,H} = 7 Hz, 6H, H₃C_{*i*Pr}), 0,9-1,8 (m, 14H, H_{9BBN}).

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (101 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 133,68$ (d, $J_{\text{C,P}} = 8$ Hz, CH_{Ph}), $132,95$ (d, $^1J_{\text{C,P}} = 42$ Hz, C_{Ph}), $130,32$ (d, $J_{\text{C,P}} = 2$ Hz, CH_{Ph}), $128,12$ (d, $J_{\text{C,P}} = 9$ Hz, CH_{Ph}), $107,40$ (s, $\text{C}_{p\text{-cym}}$), $93,54$ (s, $\text{C}_{p\text{-cym}}$), $90,48$ (s, $\text{CH}_{p\text{-cym}}$), $85,58$ (s, $\text{CH}_{p\text{-cym}}$), $33,04$ (s, $\text{H}_2\text{C}_9\text{BBN}$), $31,04$ (s, HC_9BBN), $29,99$ (s, $\text{HC}_{i\text{Pr}}$), $23,04$ (s, $\text{H}_2\text{C}_9\text{BBN}$), $21,06$ (s, $\text{H}_3\text{C}_{i\text{Pr}}$), $20,28$ (s, H_2CB), $18,24$ (d, $^1J_{\text{C,P}} = 27$ Hz, H_2CP), $17,10$ (s, H_3C). RMN $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (128 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 86,3$. Analyse élémentaire pour $\text{C}_{33}\text{H}_{44}\text{RuCl}_4\text{PB}$ (en accord avec une molécule de CH_2Cl_2 par molécule de $[(p\text{-cym})\text{RuCl}_2((\text{Ph})_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{B}(9\text{-BBN}))]$ à l'état cristallin): % calculé: C, 54,64; H, 6,13. % trouvé: C, 54,64; H, 5,70.

$[(p\text{-Cym})\text{RuCl}_2((\text{Ph})_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{B}(\text{Cy})_2)]$ (17)

683 mg (1,12 mmol) de $[(p\text{-Cym})\text{RuCl}_2]_2$ et 885 mg (2,27 mmol) de **15** sont agités dans 15 mL de CH_2Cl_2 pendant une heure. La solution ensuite est évaporée à sec et le solide obtenu lavé au pentane. **17** est obtenu sous la forme d'un solide rouge. Rendement 99% (1,55g).

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 28,92$. RMN ^1H (300 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7,92$ (m, 4H, H_{Ph}), $7,54$ (m, 6H, H_{Ph}), $5,26$ (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6$ Hz, 2H, $\text{H}_{p\text{-cym}}$), $5,10$ (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6$ Hz, 2H, $\text{H}_{p\text{-cym}}$), $2,50$ (m, 3H, $\text{HC}_{i\text{Pr}}$ et H_2CP), $1,88$ (s, 3H, H_3C), $0,84$ (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7$ Hz, 6H, $\text{H}_3\text{C}_{i\text{Pr}}$), $0,8\text{-}1,7$ (m, 24H, H_2CB et H_{Cy}). RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 133,55$ (d, $J_{\text{C,P}} = 8$ Hz, CH_{Ph}), $132,73$ (d, $^1J_{\text{C,P}} = 41$ Hz, C_{Ph}), $130,34$ (d, $J_{\text{C,P}} = 2$ Hz, CH_{Ph}), $128,04$ (d, $J_{\text{C,P}} = 9$ Hz, CH_{Ph}), $107,33$ (s, $\text{C}_{p\text{-cym}}$), $93,46$ (s, $\text{C}_{p\text{-cym}}$), $90,53$ (s, $\text{CH}_{p\text{-cym}}$), $85,50$ (s, $\text{CH}_{p\text{-cym}}$), $35,61$ (s, BCH), $29,96$ (s, $\text{HC}_{i\text{Pr}}$), $27,32$ (s, C_{Cy}), $26,93$ (s, C_{Cy}), $21,03$ (s, $\text{H}_3\text{C}_{i\text{Pr}}$), $17,43$ (d, $^1J_{\text{C,P}} = 25$ Hz, H_2CP), $17,07$ (s, H_3C), $16,21$ (s large, H_2CB). RMN $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (75 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 81,7$. Analyse élémentaire pour $\text{C}_{37}\text{H}_{52}\text{RuCl}_4\text{PB}$ (en accord avec une molécule de CH_2Cl_2 par molécule de $[(p\text{-cym})\text{RuCl}_2((\text{Ph})_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{B}(\text{Cy})_2)]$ à l'état cristallin): % calculé: C, 56,00; H, 6,62. % trouvé: C, 55,83; H, 5,53.

$[(p\text{-cym})\text{RuCl}((\text{Ph})_2\text{PCH}_2\text{CH}_2(9\text{-BBN}))(\text{CH}_3\text{CN})][\text{BF}_4]$ (18)

A un mélange de **16** (292 mg, 0,46 mmol) et de tétrafluoroborate d'argent (90 mg, 0,46 mmol) protégé de la lumière, est ajoutée une solution d'acétonitrile (23 mg, 0,50 mmol) dans CH_2Cl_2 (15 mL). Un précipité se forme rapidement tandis que la solution passe du rouge à l'orange. Le mélange est agité pendant une heure, puis filtré et évaporé à sec. Le solide obtenu est lavé au pentane. **18** est obtenu sous la forme d'un solide jaune. Rendement: 74% (251 mg).

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 32,24$. RMN ^1H (300 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7,76$ (m, 4H, H_{Ph}), 7,62 (m, 6H, H_{Ph}), 5,70 (d, $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 6$ Hz, 1H, $\text{H}_{p\text{-cym}}$), 5,53 (d, $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 6$ Hz, 1H, $\text{H}_{p\text{-cym}}$), 5,31 (d, $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 6$ Hz, 1H, $\text{H}_{p\text{-cym}}$), 5,14 (d, $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 6$ Hz, 1H, $\text{H}_{p\text{-cym}}$), 2,72 (m, 2H, H_2CP), 2,61 (sept, $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 7$ Hz, 1H, $\text{HC}_{i\text{Pr}}$), 2,40 (s, 3H, H_3CCN), 2,00 (s, H_3C), 1,14 (d, $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 7$ Hz, 3H, $\text{H}_3\text{C}_{i\text{Pr}}$), 1,07 (d, $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 7$ Hz, 3H, $\text{H}_3\text{C}_{i\text{Pr}}$), 1,1-1,9 (m, 16H, H_2CB et $\text{H}_{9\text{BBN}}$). RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75 MHz, CD_2Cl_2): C_{Ph} non visibles, $\delta = 133,60$ (d, $\text{J}_{\text{C,P}} = 9$ Hz, CH_{Ph}), 132,31 (d, $\text{J}_{\text{C,P}} = 8$ Hz, CH_{Ph}), 131,53 (d, $\text{J}_{\text{C,P}} = 3$ Hz, CH_{Ph}), 131,38 (d, $\text{J}_{\text{C,P}} = 2$ Hz, CH_{Ph}), 129,11 (d, $\text{J}_{\text{C,P}} = 1$ Hz, CH_{Ph}), 128,98 (d, $\text{J}_{\text{C,P}} = 2$ Hz, CH_{Ph}), 112,81 (s, $\text{C}_{p\text{-cym}}$), 99,58 (s, $\text{C}_{p\text{-cym}}$), 92,47 (s, $\text{CH}_{p\text{-cym}}$), 90,83 (s, $\text{CH}_{p\text{-cym}}$), 90,30 (s, $\text{CH}_{p\text{-cym}}$), 87,15 (s, $\text{CH}_{p\text{-cym}}$), 33,02 (s, $\text{H}_2\text{C}_{9\text{BBN}}$), 31,12 (s, $\text{HC}_{9\text{BBN}}$), 30,78 (s, $\text{HC}_{i\text{Pr}}$), 23,00 (s, $\text{H}_2\text{C}_{9\text{BBN}}$), 21,92 (d, $^1\text{J}_{\text{C,P}} = 27$ Hz, H_2CP), 21,58 (s, $\text{H}_3\text{C}_{i\text{Pr}}$), 21,33 (s, $\text{H}_3\text{C}_{i\text{Pr}}$), 17,81 (s, H_3C), 3,94 (s, H_3CCN), H_2CB et CN acétonitrile non visibles. RMN $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (75 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 87,6$.

[(*p*-cym)RuCl((Ph)₂PCH₂CH₂B(Cy)₂)(CH₃CN)][BF₄] (19)

A un mélange de **17** (466 mg, 0,67 mmol) et de tétrafluoroborate d'argent (136 mg, 0,70 mmol) protégé de la lumière, est ajoutée une solution d'acétonitrile (45 mg, 1,10 mmol) dans CH_2Cl_2 (10 mL). Un précipité se forme rapidement tandis que la solution passe du rouge à l'orange. Le mélange est agité pendant une heure, puis filtré et évaporé à sec. Le solide obtenu est lavé au pentane. **19** est obtenu sous la forme d'un solide jaune. Rendement: 77% (408 mg).

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (162 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 32,87$. RMN ^1H (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7,75$ (m, 4H, H_{Ph}), 7,63 (m, 6H, H_{Ph}), 5,74 (d, $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 6$ Hz, 1H, $\text{H}_{p\text{-cym}}$), 5,56 (d, $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 6$ Hz, 1H, $\text{H}_{p\text{-cym}}$), 5,27 (d, $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 6$ Hz, 1H, $\text{H}_{p\text{-cym}}$), 5,09 (d, $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 6$ Hz, 1H, $\text{H}_{p\text{-cym}}$), 2,62 (sept, $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 7$ Hz, 1H, $\text{HC}_{i\text{Pr}}$), 2,55 (m large, 2H, H_2CP), 2,42 (s, 3H, H_3CCN), 2,00 (s, 3H, H_3C), 1,15 (d, $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 7$ Hz, 3H, $\text{H}_3\text{C}_{i\text{Pr}}$), 1,06 (d, $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 7$ Hz, 3H, $\text{H}_3\text{C}_{i\text{Pr}}$), 0,9-1,7 (m, 24H, H_2CB et H_{Cy}). RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (101 MHz, CD_2Cl_2): C_{Ph} non visibles, $\delta = 133,70$ (d, $\text{J}_{\text{C,P}} = 9$ Hz, CH_{Ph}), 132,21 (d, $\text{J}_{\text{C,P}} = 8$ Hz, CH_{Ph}), 131,62 (d, $\text{J}_{\text{C,P}} = 2$ Hz, CH_{Ph}), 131,40 (d, $\text{J}_{\text{C,P}} = 2$ Hz, CH_{Ph}), 129,07 (d, $\text{J}_{\text{C,P}} = 6$ Hz, CH_{Ph}), 128,97 (d, $\text{J}_{\text{C,P}} = 6$ Hz, CH_{Ph}), 112,94 (s, $\text{C}_{p\text{-cym}}$), 99,52 (s, $\text{C}_{p\text{-cym}}$), 92,39 (s, $\text{CH}_{p\text{-cym}}$), 91,08 (s, $\text{CH}_{p\text{-cym}}$), 90,54 (s, $\text{CH}_{p\text{-cym}}$), 86,78 (s, $\text{CH}_{p\text{-cym}}$), 35,63 (s, BCH), 30,77 (s, $\text{HC}_{i\text{Pr}}$), 27,34 (s, C_{Cy}), 26,88 (s, C_{Cy}), 26,85 (s, C_{Cy}), 21,49 (d, $^1\text{J}_{\text{C,P}} = 26$ Hz, H_2CP), 21,58 (s, $\text{H}_3\text{C}_{i\text{Pr}}$), 21,29 (s, $\text{H}_3\text{C}_{i\text{Pr}}$), 17,82 (s, H_3C), 17,54 (s, H_2CB), 3,98 (s, H_3CCN), CN acétonitrile non visible. RMN $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (128 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 82,9$. Analyse

élémentaire pour $C_{38}H_{53}RuClNPB_2F_4$: % calculé: C, 57,84; H, 6,78; N, 1,78. % trouvé: C, 57,30; H, 6,13; N, 1,65.

[(*p*-cym)RuCl₂(PEtPh₂)] (20)

A une solution de [(*p*-cym)RuCl₂]₂ (301 mg, 0,49 mmol) dans CH₂Cl₂ (5 mL), est ajoutée goutte à goutte une solution d'éthyldiphénylphosphine (227 mg, 98%, 1,04 mmol) dans CH₂Cl₂ (10 mL). La solution est agitée pendant une heure, puis évaporée à sec et le solide obtenu est lavé au pentane. **20** est obtenu sous la forme d'un solide rouge. Rendement: 80% (411 mg).

RMN ³¹P{¹H} (121 MHz, CD₂Cl₂): δ = 25,79. RMN ¹H (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7,88 (m, 4H, H_{Ph}), 7,53 (m, 6H, H_{Ph}), 5,28 (d, ³J_{H,H} = 6 Hz, 2H, H_{*p*-cym}), 5,11 (d, ³J_{H,H} = 6 Hz, 2H, H_{*p*-cym}), 2,54 (pseudo-quint, ³J_{H,H} = ²J_{H,P} = 8 Hz, 2H, H₂CP), 2,50 (sept, ³J_{H,H} = 7 Hz 1H, HC_{*i*Pr}), 1,89 (s, 3H, H₃C), 0,84 (d, ³J_{H,H} = 7 Hz, 6H, H₃C_{*i*Pr}), 0,74 (td, ³J_{H,H} = 8 Hz, ³J_{H,P} = 15 Hz, 3H, H₃C_{Et}). RMN ¹³C{¹H} (75 MHz, CD₂Cl₂): δ = 133,30 (d, J_{C,P} = 8 Hz, CH_{Ph}), 132,40 (d, ¹J_{C,P} = 42 Hz, C_{Ph}), 130,41 (d, J_{C,P} = 2 Hz, CH_{Ph}), 128,14 (d, J_{C,P} = 9 Hz, CH_{Ph}), 107,45 (s, C_{*p*-cym}), 93,71 (s, C_{*p*-cym}), 90,43 (s, CH_{*p*-cym}), 85,55 (s, CH_{*p*-cym}), 29,97 (s, HC_{*i*Pr}), 21,02 (s, H₃C_{*i*Pr}), 17,07 (s, H₃C), 16,57 (d, ¹J_{C,P} = 22 Hz, H₂CP), 7,03 (d, ²J_{C,P} = 8 Hz, H₃C_{Et}). Analyse élémentaire pour C₂₄H₂₉RuCl₂P: % calculé: C, 55,38; H, 5,63. % obtenu: C, 55,31; H, 5,45.

[(*p*-cym)RuCl(PEtPh₂)(CH₃CN)][BF₄] (21)

A un mélange de **20** (311 mg, 0,60 mmol) et de tétrafluoroborate d'argent (122 mg, 0,63 mmol) protégé de la lumière est ajoutée une solution d'acétonitrile (91 mg, 2,22 mmol) dans CH₂Cl₂ (10 mL). Un précipité se forme rapidement tandis que la solution passe du rouge à l'orange. Le mélange est agité pendant une heure, puis filtré et évaporé à sec. Le solide obtenu est lavé au pentane. **21** est obtenu sous la forme d'un solide jaune. Rendement: 69% (252 mg).

RMN ³¹P{¹H} (121 MHz, CDCl₃): δ = 30,67. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ = 7,77 (m, 4H, H_{Ph}), 7,60 (m, 6H, H_{Ph}), 5,86 (d, ³J_{H,H} = 6 Hz, 1H, H_{*p*-cym}), 5,82 (d, ³J_{H,H} = 6 Hz, 1H, H_{*p*-cym}), 5,11 (d, ³J_{H,H} = 6 Hz, 1H, H_{*p*-cym}), 4,90 (d, ³J_{H,H} = 6 Hz, 1H, H_{*p*-cym}), 2,77 (sept, ³J_{H,H} = 7 Hz, 1H, HC_{*i*Pr}), 2,53 (pseudo-quint, ²J_{H,H} = ³J_{P,H} = 8 Hz, 2H, H₂CP), 2,44 (s, 3H, H₃CCN), 1,97 (s, 3H, H₃C), 1,22 (d, ³J_{H,H} = 7 Hz, 3H, H₃C_{*i*Pr}), 1,09 (d, ³J_{H,H} = 7 Hz, 3H, H₃C_{*i*Pr}), 0,89 (td, ³J_{H,H} = 8 Hz, ³J_{H,P} = 17 Hz, 3H, H₃C_{Et}). RMN ¹³C{¹H} (101 MHz, CDCl₃): C_{Ph} non visibles, δ = 133,79 (d, J_{C,P} = 10 Hz, CH_{Ph}), 132,09 (d, J_{C,P} = 8 Hz, CH_{Ph}), 131,75 (d, J_{C,P} = 2

Hz, CH_{Ph}), 131.36 (d, J_{C,P} = 2, CH_{Ph}), 129.30 (d, J_{C,P} = 10 Hz, CH_{Ph}), 129.12 (d, J_{C,P} = 10 Hz, CH_{Ph}), 115.21 (s, C_{p-cym}), 100.95 (s, C_{p-cym}), 90.84 (s, CH_{p-cym}), 90.51 (s, CH_{p-cym}), 89.72 (s, CH_{p-cym}), 87.42 (s, CH_{p-cym}), 30.86 (s, HC_{iPr}), 21.80 (s, H₃C_{iPr}), 21.71 (s, H₃C_{iPr}), 20.25 (d, ¹J_{C,P} = 31 Hz, H₂CP), 18.09 (s, H₃C), 8.16 (d, ²J_{C,P} = 7 Hz, H₃C_{Et}), 4.18 (s, H₃CCN). CN acétonitrile non visible. Analyse élémentaire pour C₂₆H₃₂RuClNPBF₄: % calculé: C, 50,97; H, 5,27; N, 2,29. % obtenu: C, 50,77; H, 5,09; N, 2,15.

[(*p*-cym)RuCl(κ²-CH₂CH₂PPh₂)] (22)

Dans une boîte à gant, à une solution de **16** (500 mg, 0,78 mmol) dans 10 mL de THF agitée et protégée de la lumière, sont ajoutés 131 mg (0,78 mmol) d'acétate d'argent par portion. Le mélange est agité pendant deux heures durant lesquelles la solution passe du rouge au jaune et un précipité apparaît. La solution est ensuite filtrée, évaporée à sec, et l'huile obtenue est filtrée sur une courte colonne d'alumine avec CH₂Cl₂ pour éluant. Les fractions jaunes sont rassemblées et évaporées à sec. L'huile jaune obtenue est alors triturée dans le pentane pour conduire à **22** sous la forme d'un solide jaune. Rendement: 61% (230 mg). Des cristaux adaptés à une étude par diffraction des rayons X ont été obtenus en laissant une solution de **22** dans un mélange THF / pentane pendant plusieurs jours à 4°C.

RMN ³¹P{¹H} (101 MHz, CDCl₃): δ = -21,61. RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃): δ = 7,69 (m, 2H, H_{Ph}), 7,42 (m, 8H, H_{Ph}), 5,02 (d, ³J_{H,H} = 6 Hz, 1H, H_{p-cym}), 4,94 (d, ³J_{H,H} = 6 Hz, 1H, H_{p-cym}), 4,91 (d, ³J_{H,H} = 6 Hz, 1H, H_{p-cym}), 4,32 (d, ³J_{H,H} = 6 Hz, 1H, H_{p-cym}), 3,85 (m, 1H, H_{CHP}), 3,48 (m, 1H, H_{CHP}), 2,73 (sept, ³J_{H,H} = 7 Hz, 1H, HC_{iPr}), 2,14 (m, 1H, H_{CHRu}), 1,96 (m, 4H H_{CHRu} et H₃C), 1,27 (d, ³J_{H,H} = 7 Hz, 3H, H₃C_{iPr}), 1,24 (d, ³J_{H,H} = 7 Hz, 3H, H₃C_{iPr}). RMN ¹³C{¹H} (100 MHz, CDCl₃): C_{Ph} non visibles, δ = 133,84 (d, J_{C,P} = 11 Hz, CH_{Ph}), 130,64 (d, J_{C,P} = 10 Hz, CH_{Ph}), 130,24 (s, CH_{Ph}), 129,17 (s, CH_{Ph}), 128,47 (d, J_{C,P} = 9 Hz, CH_{Ph}), 128,07 (d, J_{C,P} = 10 Hz, CH_{Ph}), 112,44 (s, C_{p-cym}), 97,54 (s, C_{p-cym}), 87,12 (s, CH_{p-cym}), 85,35 (s, CH_{p-cym}), 83,38 (s, CH_{p-cym}), 81,87 (s, CH_{p-cym}), 37,21 (d, ¹J_{C,P} = 33 Hz, H₂CP), 31,10 (s, HC_{iPr}), 23,79 (s, H₃C_{iPr}), 22,42 (s, H₃C_{iPr}), 18,06 (H₃C), -3,56 (d, ²J_{C,P} = 53 Hz, H₂CRu). Analyse élémentaire pour C₂₄H₂₈RuClP: % calculé: C, 59,55; H, 5,84. % trouvé: C, 59,12; H, 5,60.

Formation de 17 par réaction de CIBCy₂ sur 22

Une solution de chlorodicyclohexylborane (12,9 mg, 0,061 mmol) dans 0,5 mL de THF D₈ est ajoutée sur 25,0 mg (0,052 mmol) de **22** préalablement introduit dans un tube RMN. **17** est formé quantitativement (conversion estimée par RMN ³¹P{¹H}) en une nuit.

Formation de [(*p*-cym)Ru(Et)(κ^2 -CH₂CH₂PPh₂)] (**23**) par réaction de ClAlEt₂ sur **22**

Une solution de chlorodiéthylalane (5.6 mg, 0.046 mmol) dans 0,5 mL de THF D₈ est ajoutée sur 20,3 mg (0,042 mmol) de **22** préalablement introduit dans un tube RMN. **23** est formé en laissant le tube RMN une journée à 50°C.

RMN ³¹P{¹H} (121 MHz, THF D₈): δ = -13,35. RMN ¹H (300 MHz, THF D₈): δ = 7,30 (m, 12H, H_{Ph}), 4,94 (d, ³J_{H,H} = 6 Hz, 1H, H_{*p*-cym}), 4,77 (d, ³J_{H,H} = 6 Hz, 1H, H_{*p*-cym}), 4,72 (d, ³J_{H,H} = 6 Hz, 1H, H_{*p*-cym}), 4,60 (d, ³J_{H,H} = 6 Hz, 1H, H_{*p*-cym}), 3,87 (m, 1H, H_{CHP}), 3,38 (m, 1H, H_{CHP}), 2,53 (sept, ³J_{H,H} = 7 Hz, 1H, HC_{*i*Pr}), 2,00 (s, 3H, H_{3C_{*p*-cym}}), 1,57 (m, 2H, H_{CH(CH₂)} et H_{CH(CH₃)}), 1,40 (t, ³J_{H,H} = 7 Hz, 3H, H_{3CEt}), 1,19 (d, ³J_{H,H} = 7 Hz, 3H, H_{3C_{*i*Pr}}), 1,14 (d, ³J_{H,H} = 7 Hz, 3H, H_{3C_{*i*Pr}}), 0,74 (m, 1H, H_{CH(CH₂)}), 0,55 (m, 1H, H_{CH(CH₃)}). RMN ¹³C{¹H} (75 MHz, THF D₈): C_{Ph} non visibles, δ = 132,86 (d, J_{C,P} = 11 Hz, CH_{Ph}), 130,39 (d, J_{C,P} = 9 Hz, CH_{Ph}), 129,03 (d, J_{C,P} = 2 Hz, CH_{Ph}), 127,96 (d, J_{C,P} = 2 Hz, CH_{Ph}), 127,71 (d, J_{C,P} = 5 Hz, CH_{Ph}), 127,59 (d, J_{C,P} = 6 Hz, CH_{Ph}), 106,53 (d, J_{C,P} = 4 Hz, C_{*p*-cym}), 98,06 (d, J_{C,P} = 3 Hz, C_{*p*-cym}), 87,19 (d, J_{C,P} = 2 Hz, CH_{*p*-cym}), 86,32 (d, J_{C,P} = 1 Hz, CH_{*p*-cym}), 83,87 (d, J_{C,P} = 4 Hz, CH_{*p*-cym}), 83,54 (d, J_{C,P} = 6 Hz, CH_{*p*-cym}), 38,84 (d, J_{C,P} = 33 Hz, H₂CP), 31,39 (s, HC_{*i*Pr}), 22,95 (s, H_{3C_{*i*Pr}}), 22,86 (d, J_{C,P} = 4 Hz, H_{3CEt}), 22,79 (s, H_{3C_{*i*Pr}}), 18,04 (s, H_{3C_{*p*-cym}}), 5,31 (d, J_{C,P} = 15 Hz, H₂CEt), -9,62 (d, J_{C,P} = 52 Hz, H₂C(CH₂)).

Annexes

1. RMN DOSY du 2-picolylBCy2

La DOSY est une expérience RMN par gradient de champ permettant de connaître la vitesse de diffusion des espèces en solution et d'en déduire leur taille (rayon hydrodynamique) connaissant la viscosité du milieu (ici une solution de **2** dans le toluène D8). Cette dernière information étant inconnue, du dichlorométhane est introduit comme référence afin d'obtenir la taille des espèces relativement à ce dernier. En effet :

Soit R le rayon hydrodynamique et D la vitesse de diffusion. Soit A une espèce en solution et Ref le CH₂Cl₂. On a :

$$R(A)/R(\text{Ref})=D(\text{Ref})/D(A)$$

Or, à 296,3 K les vitesses de diffusion suivantes ont été calculées :

$$D(\mathbf{2}) = 5,23 \times 10^{-10} \text{ (+/- 0.05) m}^2/\text{s}$$

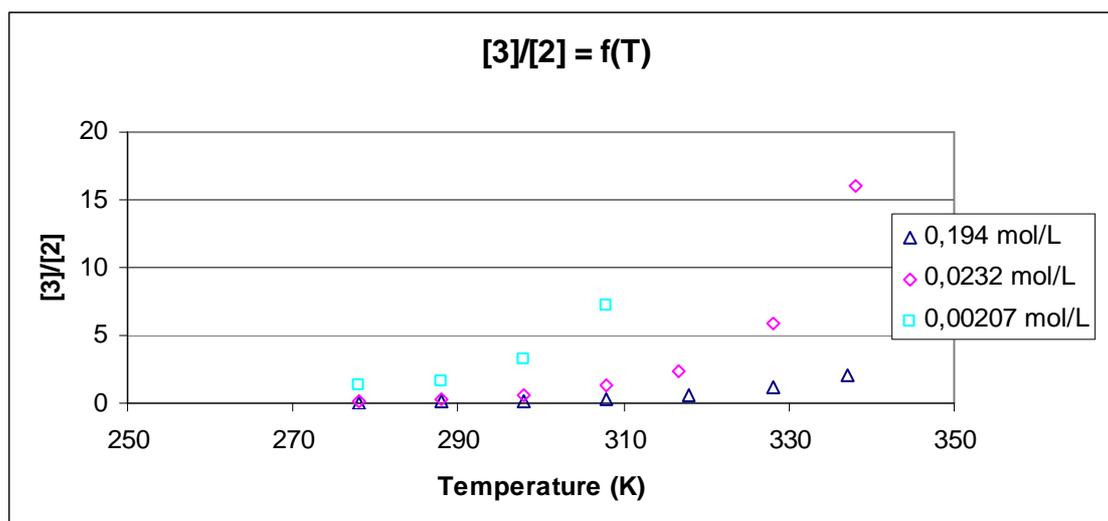
$$D(\mathbf{3}) = 7,68 \times 10^{-10} \text{ (+/- 0.1) m}^2/\text{s}$$

$$D(\text{Ref}) = 2,12 \times 10^{-9} \text{ (+/- 0.1) m}^2/\text{s}$$

Supposons $R(\text{Ref}) = 1$, on obtient donc $R(\mathbf{2}) = 4,05$ et $R(\mathbf{3}) = 2,76$, d'où $R(\mathbf{2})/R(\mathbf{3}) \approx 1,5$.

2. Mesure de l'effet de la concentration sur l'équilibre dimère (**2**), monomère (**3**)

Trois expériences RMN VTP ont été réalisées sur un spectromètre 400 MHz, dans le toluène D₈, pour une gamme de température variant de 278 à 338 K, par palier de 10°C. Le temps de relaxation entre chaque acquisition est de 30 secondes et pour chaque palier de température le système a été laissé au repos pendant au moins 45 minutes. Les signaux intégrés sont respectivement ceux correspondants au même proton aromatique pour **2** (8,25 ppm) et **3** (7,41 ppm). Les rapports des intégrales (ramenée à un proton pour le dimère **2**) sont portés en fonction de la température dans le graphique suivant :



Les concentrations indiquées sont égales à la concentration totale en **3** introduite.

3. Détails du calcul de K, la constante de l'équilibre dimère (2), monomère (3)

Soit K la constante de la réaction (2) \rightarrow 2×(3). Soit $C_0 = 0,053 \text{ mol.L}^{-1}$ la concentration initiale en 2 dans le toluène D₈. A tout moment on a $C_0 = [2] + 0,5 \times [3]$. De plus on définit $\alpha = [2]/[3] = \text{int}2/\text{int}3$ avec *int* la valeur de l'intégration RMN d'un signal d'un proton aromatique donné pour 2 et 3, assorti d'un facteur 1/2 pour 2, chaque signal aromatique comptant pour deux protons dans le dimère. Ainsi pour chaque température d'acquisition, α est connu, et on peut poser :

$$\begin{cases} C_0 = [2] + 0,5 \times [3] \\ \alpha = [2]/[3] \end{cases}$$

d'où,

$$\begin{cases} [3] = 2C_0/(2\alpha + 1) \\ [2] = 2\alpha C_0/(2\alpha + 1) \end{cases}$$

Or $K = [3]^2/[2] = 2C_0/\alpha(2\alpha + 1)$

On en déduit K pour chaque température dans le tableau suivant :

T (K)	alpha	[3] (mol/L)	[2] (mol/L)	K	ln K
333,9	0,508	0,053	0,027	1,034E-01	-2,269
324,5	0,859	0,039	0,033	4,544E-02	-3,091
315,1	1,592	0,025	0,040	1,592E-02	-4,140
305,7	2,574	0,017	0,044	6,698E-03	-5,006
296,4	4,421	0,011	0,048	2,436E-03	-6,017
287,0	7,609	0,007	0,050	8,590E-04	-7,060
277,7	12,000	0,004	0,051	3,533E-04	-7,948

4. Détails du calcul de l'enthalpie libre d'activation, de l'interconversion du cycle à huit chaînons type bateau du 2-picolylBCat (4)

Soient deux protons H_A et H_B positionnés sur le même CH₂B de 4. H_A et H_B s'échangent par interconversion de la structure type bateau du cycle à huit chaînons. Soit k la constante de vitesse cet échange.

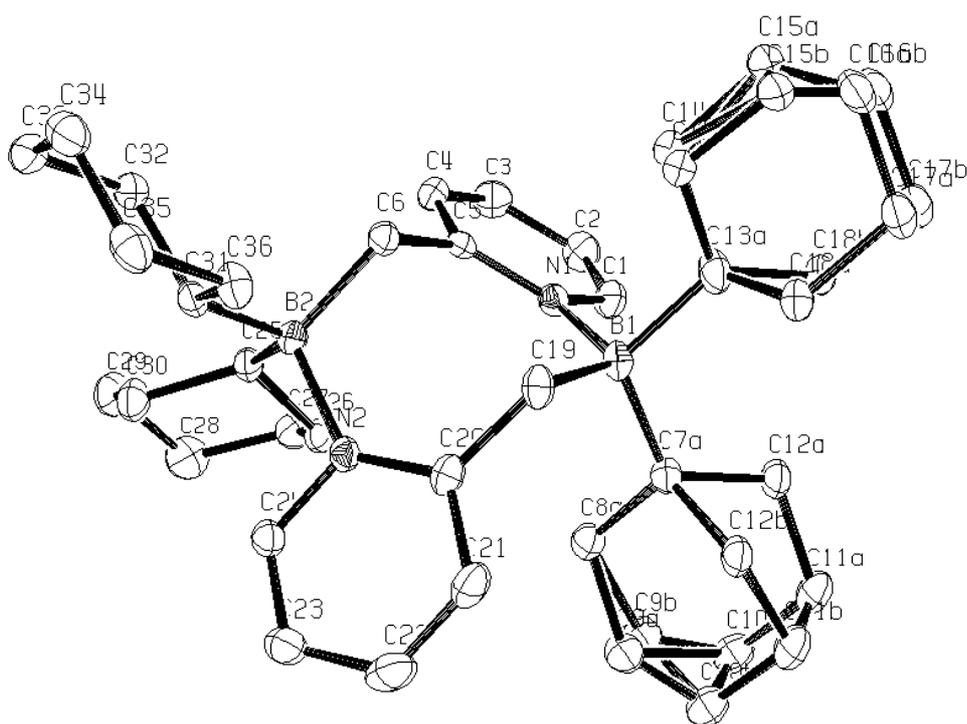
A la température de coalescence, k est défini par $k = \pi(v_A - v_B)/2^{0,5}$, avec v_A et v_B , les fréquences de H_A et H_B à la température où l'échange est bloqué.

En utilisant l'équation d'Eyring $k = k_B T/h \times \exp(-\Delta G^\ddagger/RT)$, avec k_B la constante de Boltzmann et h la constante de Planck, ΔG^\ddagger est déterminée à la température de coalescence.

Dans le cas de 4, nous faisons l'approximation que 273 K est la température où l'échange est bloqué ($v_A - v_B = 454,4 \text{ Hz}$). La constante de vitesse vaut alors: $k = 1008,9 \text{ s}^{-1}$. La coalescence se situant à 313 K, on obtient $\Delta G^\ddagger = 58,7 (+/- 0,4) \text{ kJ.mol}^{-1}$.

5. Structures cristallographiques: 2-PicolylBCy₂ (2)

Empirical formula	C ₃₆ H ₅₆ B ₂ N ₂
Formula weight	538.45
Temperature	100 K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P 2 ₁ /n
Unit cell dimensions	a = 14.2973(8) Å alpha = 90 deg. b = 10.1773(5) Å beta = 97.2812(44) deg. c = 21.9682(11) Å gamma = 90 deg.
Volume	3170.8(3) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.128 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.063 mm ⁻¹
F(000)	1184
Crystal size	0.42 x 0.36 x 0.15 mm
Theta range for data collection	3.31 to 25.03 deg.
Limiting indices	-17<=h<=13, -12<=k<=11, -26<=l<=25
Reflections collected / unique	19717 / 5572 [R(int) = 0.0548]
Completeness to theta = 25.03	99.7 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.991 and 0.983
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5572 / 0 / 388
Goodness-of-fit on F ²	1.084
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0610, wR2 = 0.1342
R indices (all data)	R1 = 0.0843, wR2 = 0.1453
Largest diff. peak and hole	0.254 and -0.316 e.Å ⁻³



Longueurs de liaisons (Å)

C(1)-N(1): 1.357(3)	C(11A)-C(12A): 1.527(4)	C(16B)-C(17B): 1.511(11)	C(26)-C(27): 1.526(3)
C(1)-C(2): 1.369(3)	C(9B)-C(10B): 1.463(13)	C(17B)-C(18B): 1.527(11)	C(27)-C(28): 1.523(3)
C(2)-C(3): 1.383(3)	C(10B)-C(11B): 1.529(11)	C(19)-C(20): 1.488(3)	C(28)-C(29): 1.523(3)
C(3)-C(4): 1.373(3)	C(11B)-C(12B): 1.540(10)	C(19)-B(1): 1.665(3)	C(29)-C(30): 1.534(3)
C(4)-C(5): 1.403(3)	C(13A)-C(18A): 1.475(4)	C(20)-N(2): 1.361(3)	C(31)-C(32): 1.535(3)
C(5)-N(1): 1.361(3)	C(13A)-C(14A): 1.586(6)	C(20)-C(21): 1.400(3)	C(31)-C(36): 1.537(3)
C(5)-C(6): 1.487(3)	C(13A)-B(1): 1.641(3)	C(21)-C(22): 1.366(3)	C(31)-B(2): 1.647(3)
C(6)-B(2): 1.661(3)	C(14A)-C(15A): 1.522(7)	C(22)-C(23): 1.385(3)	C(32)-C(33): 1.529(3)
C(7A)-C(12A): 1.529(3)	C(15A)-C(16A): 1.516(5)	C(23)-C(24): 1.359(3)	C(33)-C(34): 1.521(3)
C(7A)-C(8A): 1.545(3)	C(16A)-C(17A): 1.522(4)	C(24)-N(2): 1.358(3)	C(34)-C(35): 1.517(3)
C(7A)-B(1): 1.652(3)	C(17A)-C(18A): 1.534(4)	C(25)-C(26): 1.541(3)	C(35)-C(36): 1.529(3)
C(8A)-C(9A): 1.502(4)	C(14B)-C(15B): 1.54(2)	C(25)-C(30): 1.545(3)	N(1)-B(1): 1.659(3)
C(9A)-C(10A): 1.544(5)	C(15B)-C(16B): 1.505(12)	C(25)-B(2): 1.660(3)	N(2)-B(2): 1.664(3)
C(10A)-C(11A): 1.520(5)			

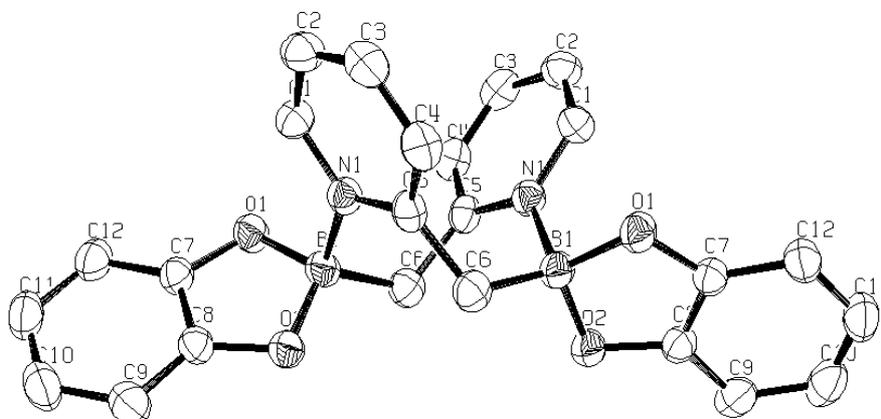
Angles (°)

N(1)-C(1)-C(2): 124.5(2)	C(16A)-C(17A)-C(18A): 111.2(2)	C(33)-C(32)-C(31): 113.42(17)
C(1)-C(2)-C(3): 118.2(2)	C(13A)-C(18A)-C(17A): 113.8(2)	C(34)-C(33)-C(32): 110.83(18)
C(4)-C(3)-C(2): 118.1(2)	C(16B)-C(15B)-C(14B): 110.6(10)	C(35)-C(34)-C(33): 110.90(18)
C(3)-C(4)-C(5): 122.3(2)	C(15B)-C(16B)-C(17B): 112.2(7)	C(34)-C(35)-C(36): 111.65(18)
N(1)-C(5)-C(4): 118.87(19)	C(16B)-C(17B)-C(18B): 111.0(7)	C(35)-C(36)-C(31): 113.39(17)
N(1)-C(5)-C(6): 123.33(18)	C(20)-C(19)-B(1): 121.85(18)	C(1)-N(1)-C(5): 118.04(18)
C(4)-C(5)-C(6): 117.78(18)	N(2)-C(20)-C(21): 118.77(19)	C(1)-N(1)-B(1): 112.76(16)
C(5)-C(6)-B(2): 119.91(17)	N(2)-C(20)-C(19): 122.92(18)	C(5)-N(1)-B(1): 128.73(17)
C(12A)-C(7A)-C(8A): 108.7(2)	C(21)-C(20)-C(19): 118.30(19)	C(24)-N(2)-C(20): 118.13(17)
C(12A)-C(7A)-B(1): 120.84(19)	C(22)-C(21)-C(20): 122.2(2)	C(24)-N(2)-B(2): 111.55(16)
C(8A)-C(7A)-B(1): 116.17(17)	C(21)-C(22)-C(23): 118.2(2)	C(20)-N(2)-B(2): 130.10(17)

C(9A)-C(8A)-C(7A): 112.1(2)	C(24)-C(23)-C(22): 118.3(2)	C(13A)-B(1)-C(7A): 113.66(17)
C(8A)-C(9A)-C(10A): 110.2(3)	N(2)-C(24)-C(23): 124.3(2)	C(13A)-B(1)-N(1): 103.31(17)
C(11A)-C(10A)-C(9A): 110.7(3)	C(26)-C(25)-C(30): 107.34(17)	C(7A)-B(1)-N(1): 109.00(17)
C(10A)-C(11A)-C(12A): 111.3(3)	C(26)-C(25)-B(2): 114.71(16)	C(13A)-B(1)-C(19): 108.01(18)
C(11A)-C(12A)-C(7A): 111.2(2)	C(30)-C(25)-B(2): 121.52(17)	C(7A)-B(1)-C(19): 108.61(17)
C(9B)-C(10B)-C(11B): 113.2(7)	C(27)-C(26)-C(25): 112.82(17)	N(1)-B(1)-C(19): 114.30(16)
C(10B)-C(11B)-C(12B): 110.3(6)	C(28)-C(27)-C(26): 111.16(19)	C(31)-B(2)-C(25): 115.39(16)
C(18A)-C(13A)-C(14A): 108.6(3)	C(29)-C(28)-C(27): 110.99(19)	C(31)-B(2)-C(6): 109.00(17)
C(18A)-C(13A)-B(1): 117.7(2)	C(28)-C(29)-C(30): 111.64(19)	C(25)-B(2)-C(6): 107.11(17)
C(14A)-C(13A)-B(1): 114.3(3)	C(29)-C(30)-C(25): 111.25(18)	C(31)-B(2)-N(2): 103.69(15)
C(15A)-C(14A)-C(13A): 112.2(4)	C(32)-C(31)-C(36): 108.38(17)	C(25)-B(2)-N(2): 108.15(16)
C(16A)-C(15A)-C(14A): 112.4(3)	C(32)-C(31)-B(2): 114.13(16)	C(6)-B(2)-N(2): 113.69(16)
C(15A)-C(16A)-C(17A): 111.7(3)	C(36)-C(31)-B(2): 114.07(16)	

2-PicolylBCat (4)

Formula weight	422.04
Temperature	180 K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Orthorhombic, P b c n
Unit cell dimensions	a = 7.6577(7) Å alpha = 90 deg. b = 12.3525(8) Å beta = 90 deg. c = 22.7662(14) Å gamma = 90 deg.
Volume	2153.5(3) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.302 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.087 mm ⁻¹
F(000)	880
Crystal size	0.5 x 0.225 x 0.05 mm
Theta range for data collection	3.13 to 26.02 deg.
Limiting indices	-9<=h<=9, -15<=k<=15, -27<=l<=27
Reflections collected / unique	17922 / 2106 [R(int) = 0.0539]
Completeness to theta = 26.02	99.1 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9956 and 0.9442
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	2106 / 0 / 145
Goodness-of-fit on F ²	1.030
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0350, wR2 = 0.0817
R indices (all data)	R1 = 0.0618, wR2 = 0.0962
Largest diff. peak and hole	0.166 and -0.189 e.Å ⁻³



Longueurs de liaisons (Å)

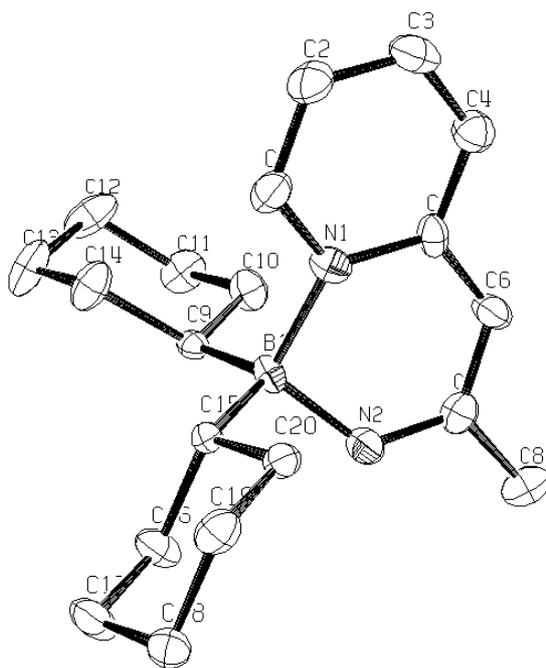
C(1)-N(1): 1.354(2)	C(5)-N(1): 1.360(2)	C(7)-O(1): 1.372(2)	C(11)-C(12): 1.394(3)
C(1)-C(2): 1.369(2)	C(5)-C(6): 1.486(2)	C(7)-C(8): 1.391(2)	N(1)-B(1)#1: 1.652(2)
C(2)-C(3): 1.376(3)	C(6)-B(1): 1.620(3)	C(8)-O(2): 1.3666(19)	O(1)-B(1): 1.467(2)
C(3)-C(4): 1.377(3)	C(7)-C(12): 1.371(2)	C(8)-C(9): 1.371(2)	O(2)-B(1): 1.478(2)
C(4)-C(5): 1.387(2)	C(7)-O(1): 1.372(2)	C(9)-C(10): 1.394(3)	B(1)-N(1)#1: 1.652(2)

Angles (°)

N(1)-C(1)-C(2): 122.57(17)	O(1)-C(7)-C(8): 110.38(14)	C(5)-N(1)-B(1)#1: 121.98(13)
C(1)-C(2)-C(3): 118.80(17)	O(2)-C(8)-C(9): 127.80(17)	C(7)-O(1)-B(1): 105.86(13)
C(2)-C(3)-C(4): 118.89(17)	O(2)-C(8)-C(7): 110.74(14)	C(8)-O(2)-B(1): 105.57(13)
C(3)-C(4)-C(5): 121.10(17)	C(9)-C(8)-C(7): 121.43(16)	O(1)-B(1)-O(2): 106.03(13)
N(1)-C(5)-C(4): 119.22(15)	C(8)-C(9)-C(10): 117.01(19)	O(1)-B(1)-C(6): 112.93(15)
N(1)-C(5)-C(6): 119.25(15)	C(11)-C(10)-C(9): 121.62(18)	O(2)-B(1)-C(6): 113.49(14)
C(4)-C(5)-C(6): 121.37(15)	C(10)-C(11)-C(12): 120.98(18)	O(1)-B(1)-N(1)#1: 106.23(13)
C(5)-C(6)-B(1): 113.91(14)	C(7)-C(12)-C(11): 117.22(19)	O(2)-B(1)-N(1)#1: 106.39(13)
C(12)-C(7)-O(1): 127.86(16)	C(1)-N(1)-C(5): 119.36(14)	C(6)-B(1)-N(1)#1: 111.26(13)
C(12)-C(7)-C(8): 121.72(16)	C(1)-N(1)-B(1)#1: 118.55(13)	

Composé 6

Empirical formula	C ₂₀ H ₃₁ B N ₂
Formula weight	310.28
Temperature	110 K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P -1
Unit cell dimensions	a = 8.1263(8) Å alpha = 71.014(10) deg. b = 9.2315(10) Å beta = 76.586(8) deg. c = 14.1062(14) Å gamma = 67.206(10) deg.
Volume	915.66(18) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.125 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.064 mm ⁻¹
F(000)	340
Crystal size	0.3 x 0.18 x 0.09 mm
Theta range for data collection	2.90 to 23.26 deg.
Limiting indices	-9 ≤ h ≤ 9, -8 ≤ k ≤ 10, -15 ≤ l ≤ 15
Reflections collected / unique	5359 / 2608 [R(int) = 0.0286]
Completeness to theta = 23.26	99.6 %
Absorption correction	Empirical (DIFABS)
Max. and min. transmission	0.991 and 0.982
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	2608 / 0 / 209
Goodness-of-fit on F ²	1.093
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0662, wR2 = 0.1834
R indices (all data)	R1 = 0.0799, wR2 = 0.1956
Largest diff. peak and hole	0.807 and -0.351 e.Å ⁻³



Longueurs de liaisons (Å)

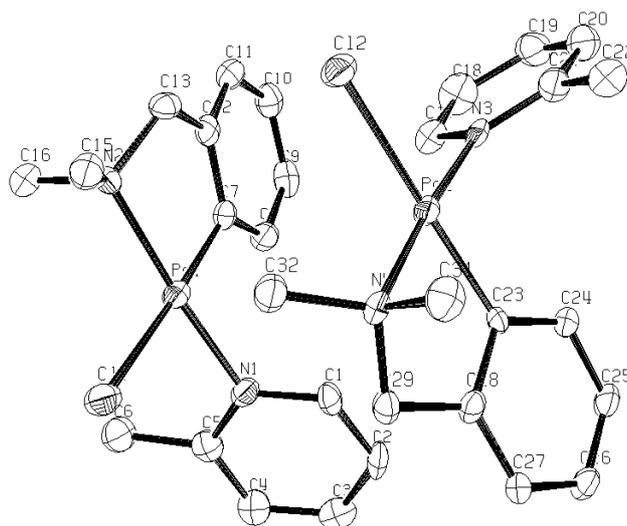
C(1)-N(1) 1.336(3)	C(6)-C(7) 1.378(4)	C(11)-C(12) 1.512(4)	C(16)-C(17) 1.522(4)
C(1)-C(2) 1.402(4)	C(7)-N(2) 1.315(3)	C(12)-C(13) 1.510(4)	C(17)-C(18) 1.521(4)
C(2)-C(3) 1.368(4)	C(7)-C(8) 1.477(4)	C(13)-C(14) 1.519(4)	C(18)-C(19) 1.521(4)
C(3)-C(4) 1.367(4)	C(9)-C(14) 1.529(3)	C(15)-C(20) 1.533(3)	C(19)-C(20) 1.525(3)
C(4)-C(5) 1.391(4)	C(9)-C(10) 1.530(3)	C(15)-C(16) 1.541(3)	N(1)-B(1) 1.614(3)
C(5)-N(1) 1.378(3)	C(9)-B(1) 1.640(4)	C(15)-B(1) 1.624(4)	N(2)-B(1) 1.591(3)
C(5)-C(6) 1.403(4)	C(10)-C(11) 1.524(4)		

Angles (°)

N(1)-C(1)-C(2) 123.1(2)	C(10)-C(9)-B(1) 114.3(2)	C(18)-C(19)-C(20) 111.2(2)
C(3)-C(2)-C(1) 118.0(2)	C(11)-C(10)-C(9) 113.9(2)	C(19)-C(20)-C(15) 113.6(2)
C(4)-C(3)-C(2) 119.5(3)	C(12)-C(11)-C(10) 111.2(2)	C(1)-N(1)-C(5) 118.8(2)
C(3)-C(4)-C(5) 121.4(3)	C(13)-C(12)-C(11) 110.5(2)	C(1)-N(1)-B(1) 116.9(2)
N(1)-C(5)-C(4) 119.2(2)	C(12)-C(13)-C(14) 111.6(2)	C(5)-N(1)-B(1) 123.9(2)
N(1)-C(5)-C(6) 118.5(2)	C(13)-C(14)-C(9) 113.3(2)	C(7)-N(2)-B(1) 126.3(2)
C(4)-C(5)-C(6) 122.3(2)	C(20)-C(15)-C(16) 108.80(19)	N(2)-B(1)-N(1) 103.60(19)
C(7)-C(6)-C(5) 124.0(2)	C(20)-C(15)-B(1) 114.56(19)	N(2)-B(1)-C(15) 109.3(2)
N(2)-C(7)-C(6) 120.1(2)	C(16)-C(15)-B(1) 111.5(2)	N(1)-B(1)-C(15) 110.7(2)
N(2)-C(7)-C(8) 118.0(2)	C(17)-C(16)-C(15) 113.5(2)	N(2)-B(1)-C(9) 109.1(2)
C(6)-C(7)-C(8) 121.9(2)	C(18)-C(17)-C(16) 111.5(2)	N(1)-B(1)-C(9) 109.1(2)
C(14)-C(9)-C(10) 109.0(2)	C(19)-C(18)-C(17) 110.5(2)	C(15)-B(1)-C(9) 114.6(2)
C(14)-C(9)-B(1) 115.4(2)		

[(dmba)PdCl₂(2-picoline)] (7)

Empirical formula	C ₃₀ H ₃₈ Cl ₂ N ₄ Pd ₂
Formula weight	738.34
Temperature	100 K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P 1 2 ₁ /c 1
Unit cell dimensions	a = 10.6113(8) Å alpha = 90 deg. b = 14.1372(12) Å beta = 99.176(6) deg. c = 20.2657(13) Å gamma = 90 deg.
Volume	3001.2(4) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.634 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.403 mm ⁻¹
F(000)	1488
Crystal size	0.25 x 0.125 x 0.025 mm
Theta range for data collection	3.06 to 26.37 deg.
Limiting indices	-13<=h<=13, -10<=k<=17, -25<=l<=25
Reflections collected / unique	21059 / 6111 [R(int) = 0.1321]
Completeness to theta = 26.37	99.7 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.96 and 0.83
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6111 / 0 / 349
Goodness-of-fit on F ²	1.001
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0673, wR2 = 0.1484
R indices (all data)	R1 = 0.1039, wR2 = 0.1657
Largest diff. peak and hole	2.031 and -1.753 e.Å ⁻³



Longueurs de liaisons (Å)

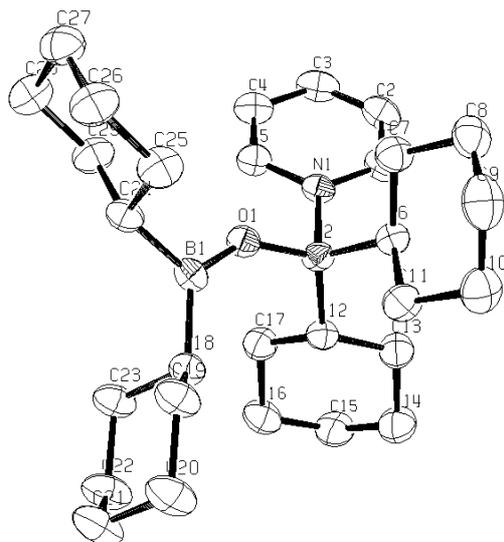
C(1)-N(1): 1.350(9)	C(9)-C(10): 1.373(10)	C(20)-C(21): 1.382(10)	C(28)-C(29): 1.496(9)
C(1)-C(2): 1.374(10)	C(10)-C(11): 1.378(10)	C(21)-N(3): 1.339(9)	C(29)-N(4): 1.493(8)
C(2)-C(3): 1.380(10)	C(11)-C(12): 1.379(9)	C(21)-C(22): 1.465(10)	C(31)-N(4): 1.497(9)
C(3)-C(4): 1.378(11)	C(12)-C(13): 1.480(9)	C(23)-C(28): 1.399(8)	C(32)-N(4): 1.481(8)
C(4)-C(5): 1.402(10)	C(13)-N(2): 1.488(8)	C(23)-C(24): 1.401(9)	N(1)-Pd(1): 2.033(5)
C(5)-N(1): 1.353(9)	C(15)-N(2): 1.478(9)	C(23)-Pd(2): 1.982(6)	N(2)-Pd(1): 2.096(5)
C(5)-C(6): 1.473(10)	C(16)-N(2): 1.468(9)	C(24)-C(25): 1.384(9)	N(3)-Pd(2): 2.043(5)
C(7)-C(8): 1.398(10)	C(17)-N(3): 1.356(9)	C(25)-C(26): 1.385(9)	N(4)-Pd(2): 2.074(5)
C(7)-C(12): 1.399(9)	C(17)-C(18): 1.364(10)	C(26)-C(27): 1.385(9)	Cl(1)-Pd(1): 2.4135(17)
C(7)-Pd(1): 1.991(7)	C(18)-C(19): 1.391(11)	C(27)-C(28): 1.390(9)	Cl(2)-Pd(2): 2.4195(16)
C(8)-C(9): 1.386(10)	C(19)-C(20): 1.372(11)		

Angles (°)

N(1)-C(1)-C(2): 122.0(6)	N(3)-C(21)-C(20): 120.4(7)	C(13)-N(2)-Pd(1): 106.5(4)
C(1)-C(2)-C(3): 118.2(7)	N(3)-C(21)-C(22): 118.2(6)	C(21)-N(3)-C(17): 120.6(6)
C(4)-C(3)-C(2): 120.4(7)	C(20)-C(21)-C(22): 121.4(7)	C(21)-N(3)-Pd(2): 122.7(5)
C(3)-C(4)-C(5): 119.6(7)	C(28)-C(23)-C(24): 116.7(6)	C(17)-N(3)-Pd(2): 116.8(4)
N(1)-C(5)-C(4): 119.2(6)	C(28)-C(23)-Pd(2): 114.2(5)	C(32)-N(4)-C(29): 108.6(5)
N(1)-C(5)-C(6): 118.5(6)	C(24)-C(23)-Pd(2): 129.1(5)	C(32)-N(4)-C(31): 107.7(5)
C(4)-C(5)-C(6): 122.3(7)	C(25)-C(24)-C(23): 121.7(6)	C(29)-N(4)-C(31): 110.2(5)
C(8)-C(7)-C(12): 119.4(6)	C(24)-C(25)-C(26): 120.5(6)	C(32)-N(4)-Pd(2): 115.4(4)
C(8)-C(7)-Pd(1): 127.5(5)	C(25)-C(26)-C(27): 118.9(6)	C(29)-N(4)-Pd(2): 108.2(4)
C(12)-C(7)-Pd(1): 113.0(5)	C(26)-C(27)-C(28): 120.4(6)	C(31)-N(4)-Pd(2): 106.7(4)
C(9)-C(8)-C(7): 119.7(6)	C(27)-C(28)-C(23): 121.6(6)	C(7)-Pd(1)-N(1): 91.9(3)
C(10)-C(9)-C(8): 120.6(7)	C(27)-C(28)-C(29): 122.3(6)	C(7)-Pd(1)-N(2): 82.8(2)
C(9)-C(10)-C(11): 119.8(7)	C(23)-C(28)-C(29): 116.0(6)	N(1)-Pd(1)-N(2): 174.7(2)
C(10)-C(11)-C(12): 121.0(7)	N(4)-C(29)-C(28): 109.0(5)	C(7)-Pd(1)-Cl(1): 176.7(2)
C(11)-C(12)-C(7): 119.5(6)	C(1)-N(1)-C(5): 120.6(6)	N(1)-Pd(1)-Cl(1): 89.44(16)
C(11)-C(12)-C(13): 123.8(6)	C(1)-N(1)-Pd(1): 118.4(5)	N(2)-Pd(1)-Cl(1): 95.83(15)
C(7)-C(12)-C(13): 116.7(6)	C(5)-N(1)-Pd(1): 120.9(5)	C(23)-Pd(2)-N(3): 92.4(2)
C(12)-C(13)-N(2): 110.0(5)	C(16)-N(2)-C(15): 109.4(5)	C(23)-Pd(2)-N(4): 82.5(2)
N(3)-C(17)-C(18): 120.9(7)	C(16)-N(2)-C(13): 109.8(5)	N(3)-Pd(2)-N(4): 174.9(2)
C(17)-C(18)-C(19): 119.0(7)	C(15)-N(2)-C(13): 109.3(5)	C(23)-Pd(2)-Cl(2): 177.48(19)
C(20)-C(19)-C(18): 119.5(7)	C(16)-N(2)-Pd(1): 106.7(4)	N(3)-Pd(2)-Cl(2): 88.98(15)
C(19)-C(20)-C(21): 119.5(7)	C(15)-N(2)-Pd(1): 115.1(4)	N(4)-Pd(2)-Cl(2): 96.13(15)

Adduit Cy₂BOBCy₂-pyridine

Empirical formula	C ₂₉ H ₄₉ B ₂ N O
Formula weight	449.31
Temperature	180 K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P -1
Unit cell dimensions	a = 9.652(5) Å alpha = 80.456(5) deg. b = 11.081(5) Å beta = 80.446(5) deg. c = 13.439(5) Å gamma = 83.246(5) deg.
Volume	1391.8(11) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.072 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.062 mm ⁻¹
F(000)	496
Crystal size	0.35 x 0.175 x 0.1 mm
Theta range for data collection	2.15 to 24.71 deg.
Limiting indices	-11<=h<=11, -13<=k<=13, -15<=l<=15
Reflections collected / unique	12168 / 4466 [R(int) = 0.1418]
Completeness to theta = 24.71	94.1 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.988 and 0.979
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4466 / 0 / 298
Goodness-of-fit on F ²	0.885
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0685, wR2 = 0.1647
R indices (all data)	R1 = 0.1362, wR2 = 0.2088
Largest diff. peak and hole	0.321 and -0.349 e.Å ⁻³



Longueurs de liaisons (Å)

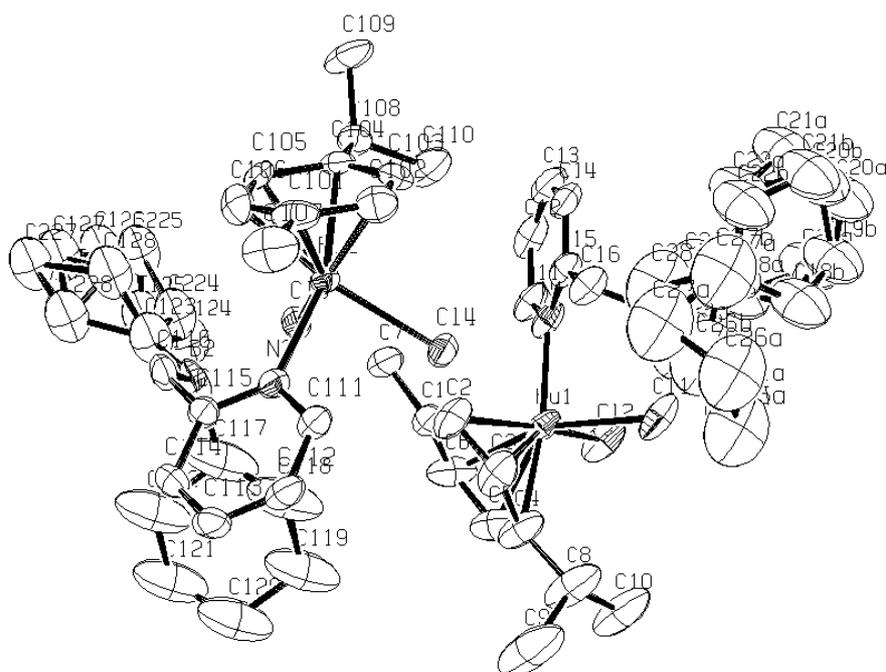
C(1)-N(1): 1.336(4)	C(8)-C(9): 1.523(6)	C(16)-C(17): 1.522(5)	C(24)-C(25): 1.544(5)
C(1)-C(2): 1.387(5)	C(9)-C(10): 1.512(6)	C(18)-C(19): 1.533(5)	C(24)-B(1): 1.586(5)
C(2)-C(3): 1.365(5)	C(10)-C(11): 1.519(5)	C(18)-C(23): 1.543(5)	C(25)-C(26): 1.517(5)
C(3)-C(4): 1.383(5)	C(12)-C(13): 1.525(4)	C(18)-B(1): 1.588(5)	C(26)-C(27): 1.520(6)
C(4)-C(5): 1.385(5)	C(12)-C(17): 1.542(5)	C(19)-C(20): 1.530(5)	C(27)-C(28): 1.518(5)
C(5)-N(1): 1.343(4)	C(12)-B(2): 1.628(5)	C(20)-C(21): 1.519(5)	C(28)-C(29): 1.523(5)
C(6)-C(7): 1.535(5)	C(13)-C(14): 1.533(5)	C(21)-C(22): 1.518(6)	O(1)-B(1): 1.345(4)
C(6)-C(11): 1.543(5)	C(14)-C(15): 1.530(5)	C(22)-C(23): 1.524(5)	O(1)-B(2): 1.467(4)
C(6)-B(2): 1.624(5)	C(15)-C(16): 1.517(5)	C(24)-C(29): 1.523(5)	N(1)-B(2): 1.686(5)
C(7)-C(8): 1.527(5)			

Angles (°)

N(1)-C(1)-C(2): 122.2(3)	C(15)-C(14)-C(13): 110.7(3)	C(28)-C(27)-C(26): 111.3(3)
C(3)-C(2)-C(1): 119.0(3)	C(16)-C(15)-C(14): 110.7(3)	C(27)-C(28)-C(29): 111.6(3)
C(2)-C(3)-C(4): 119.4(4)	C(15)-C(16)-C(17): 111.0(3)	C(28)-C(29)-C(24): 113.5(3)
C(3)-C(4)-C(5): 118.8(4)	C(16)-C(17)-C(12): 112.6(3)	B(1)-O(1)-B(2): 140.9(3)
N(1)-C(5)-C(4): 121.8(3)	C(19)-C(18)-C(23): 108.0(3)	C(1)-N(1)-C(5): 118.8(3)
C(7)-C(6)-C(11): 108.5(3)	C(19)-C(18)-B(1): 115.7(3)	C(1)-N(1)-B(2): 121.2(3)
C(7)-C(6)-B(2): 115.0(3)	C(23)-C(18)-B(1): 107.7(3)	C(5)-N(1)-B(2): 120.0(3)
C(11)-C(6)-B(2): 111.7(3)	C(20)-C(19)-C(18): 111.7(3)	O(1)-B(1)-C(24): 116.2(3)
C(8)-C(7)-C(6): 112.7(3)	C(21)-C(20)-C(19): 111.1(3)	O(1)-B(1)-C(18): 123.9(3)
C(9)-C(8)-C(7): 111.2(3)	C(22)-C(21)-C(20): 111.4(3)	C(24)-B(1)-C(18): 119.8(3)
C(10)-C(9)-C(8): 111.3(3)	C(21)-C(22)-C(23): 110.9(3)	O(1)-B(2)-C(6): 110.3(3)
C(9)-C(10)-C(11): 111.1(3)	C(22)-C(23)-C(18): 112.2(3)	O(1)-B(2)-C(12): 115.8(3)
C(10)-C(11)-C(6): 112.8(3)	C(29)-C(24)-C(25): 109.3(3)	C(6)-B(2)-C(12): 115.9(3)
C(13)-C(12)-C(17): 108.5(3)	C(29)-C(24)-B(1): 113.7(3)	O(1)-B(2)-N(1): 101.5(2)
C(13)-C(12)-B(2): 116.1(3)	C(25)-C(24)-B(1): 111.0(3)	C(6)-B(2)-N(1): 106.3(3)
C(17)-C(12)-B(2): 115.2(3)	C(26)-C(25)-C(24): 112.5(3)	C(12)-B(2)-N(1): 105.4(3)
C(12)-C(13)-C(14): 112.9(3)	C(25)-C(26)-C(27): 111.6(3)	

[(*p*-cym)RuCl₂(2-picoly)BCy₂)] (12)

Empirical formula	C ₂₈ H ₄₂ B Cl ₂ N Ru
Formula weight	575.41
Temperature	180 K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P -1
Unit cell dimensions	a = 12.4540(11) Å alpha = 86.727(10) deg. b = 13.3645(16) Å beta = 71.861(9) deg. c = 17.766(2) Å gamma = 86.425(9) deg.
Volume	2802.4(5) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.364 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.767 mm ⁻¹
F(000)	1200
Crystal size	0.35 x 0.2 x 0.07 mm
Theta range for data collection	2.82 to 25.68 deg.
Limiting indices	-15 ≤ h ≤ 12, -16 ≤ k ≤ 16, -21 ≤ l ≤ 21
Reflections collected / unique	20552 / 10628 [R(int) = 0.0572]
Completeness to theta = 25.68	99.8 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.941 and 0.726
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	10628 / 36 / 519
Goodness-of-fit on F ²	0.882
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0663, wR2 = 0.1613
R indices (all data)	R1 = 0.1292, wR2 = 0.1768
Largest diff. peak and hole	1.699 and -1.126 e.Å ⁻³



Longueurs de liaisons (Å)

C(1)-C(6): 1.387(11)	C(17A)-C(18A): 1.495(10)	C(106)-Ru(2): 2.146(7)	Cl(3)-B(2): 2.103(9)
C(1)-C(2): 1.414(11)	C(17A)-C(22A): 1.568(10)	C(108)-C(109): 1.528(10)	Cl(3)-Ru(2): 2.4190(19)
C(1)-C(7): 1.496(10)	C(17A)-B(1): 1.641(16)	C(108)-C(110): 1.533(10)	Cl(4)-Ru(2): 2.3990(18)
C(1)-Ru(1): 2.193(8)	C(18A)-C(19A): 1.555(10)	C(111)-N(2): 1.352(8)	B(1)-C(23A): 1.655(16)
C(2)-C(3): 1.394(11)	C(19A)-C(20A): 1.561(10)	C(111)-C(112): 1.387(9)	C(23A)-C(24A): 1.500(7)
C(2)-Ru(1): 2.177(8)	C(20A)-C(21A): 1.540(10)	C(112)-C(113): 1.369(10)	C(23A)-C(28A): 1.539(7)
C(3)-C(4): 1.443(11)	C(21A)-C(22A): 1.548(10)	C(113)-C(114): 1.379(10)	C(24A)-C(25A): 1.511(7)
C(3)-Ru(1): 2.166(8)	C(18B)-C(19B): 1.50(3)	C(114)-C(115): 1.394(9)	C(25A)-C(26A): 1.487(9)
C(4)-C(5): 1.383(13)	C(19B)-C(20B): 1.549(10)	C(115)-N(2): 1.352(8)	C(28A)-C(27A): 1.565(9)
C(4)-C(8): 1.510(12)	C(20B)-C(21B): 1.36(3)	C(115)-C(116): 1.484(10)	C(27A)-C(26A): 1.503(10)
C(4)-Ru(1): 2.195(8)	C(21B)-C(22B): 1.44(3)	C(116)-B(2): 1.621(13)	C(28B)-C(27B): 1.47(4)
C(5)-C(6): 1.405(12)	C(101)-C(106): 1.402(11)	C(117)-C(118): 1.522(9)	C(27B)-C(26B): 1.535(10)
C(5)-Ru(1): 2.143(9)	C(101)-C(102): 1.411(11)	C(117)-C(122): 1.544(8)	B(2)-C(123): 1.603(13)
C(6)-Ru(1): 2.122(9)	C(101)-C(107): 1.492(10)	C(117)-B(2): 1.608(16)	C(123)-C(128): 1.457(10)
C(8)-C(9): 1.510(14)	C(101)-Ru(2): 2.206(7)	C(118)-C(119): 1.543(8)	C(123)-C(124): 1.549(10)
C(8)-C(10): 1.533(12)	C(102)-C(103): 1.419(10)	C(119)-C(120): 1.511(8)	C(124)-C(125): 1.538(10)
C(11)-N(1): 1.354(9)	C(102)-Ru(2): 2.131(8)	C(120)-C(121): 1.510(9)	C(125)-C(126): 1.528(10)
C(11)-C(12): 1.386(11)	C(103)-C(104): 1.390(10)	C(121)-C(122): 1.488(8)	C(126)-C(127): 1.532(10)
C(12)-C(13): 1.362(12)	C(103)-Ru(2): 2.157(7)	N(1)-Ru(1): 2.125(6)	C(127)-C(128): 1.536(10)
C(13)-C(14): 1.366(12)	C(104)-C(105): 1.434(10)	N(2)-Ru(2): 2.128(5)	C(224)-C(225): 1.61(2)
C(14)-C(15): 1.396(10)	C(104)-C(108): 1.516(10)	Cl(1)-B(1): 2.156(11)	C(225)-C(226): 1.47(2)
C(15)-N(1): 1.355(9)	C(104)-Ru(2): 2.194(6)	Cl(1)-Ru(1): 2.419(2)	C(226)-C(227): 1.45(2)
C(15)-C(16): 1.485(11)	C(105)-C(106): 1.423(10)	Cl(2)-Ru(1): 2.394(2)	C(227)-C(228): 1.44(2)
C(16)-B(1): 1.645(12)	C(105)-Ru(2): 2.175(7)		

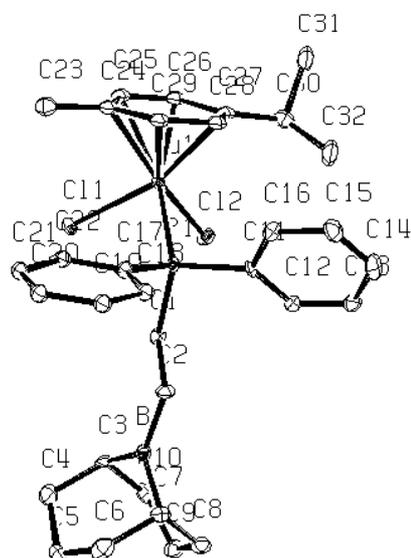
Angles (°)

C(6)-C(1)-C(2): 118.5(8)	C(101)-C(106)-C(105): 120.7(7)	N(2)-Ru(2)-C(106): 93.2(3)
C(6)-C(1)-C(7): 122.1(8)	C(101)-C(106)-Ru(2): 73.6(4)	C(102)-Ru(2)-C(106): 68.4(3)
C(2)-C(1)-C(7): 119.1(7)	C(105)-C(106)-Ru(2): 71.9(4)	N(2)-Ru(2)-C(103): 151.7(3)
C(6)-C(1)-Ru(1): 68.5(5)	C(104)-C(108)-C(109): 109.2(6)	C(102)-Ru(2)-C(103): 38.7(3)
C(2)-C(1)-Ru(1): 70.5(5)	C(104)-C(108)-C(110): 114.2(6)	C(106)-Ru(2)-C(103): 81.8(3)
C(7)-C(1)-Ru(1): 126.9(6)	C(109)-C(108)-C(110): 110.5(6)	N(2)-Ru(2)-C(105): 122.8(2)
C(3)-C(2)-C(1): 118.8(7)	N(2)-C(111)-C(112): 122.8(7)	C(102)-Ru(2)-C(105): 80.6(3)
C(3)-C(2)-Ru(1): 70.8(4)	C(113)-C(112)-C(111): 119.3(7)	C(106)-Ru(2)-C(105): 38.5(3)

C(1)-C(2)-Ru(1): 71.7(5)
 C(2)-C(3)-C(4): 123.3(8)
 C(2)-C(3)-Ru(1): 71.7(5)
 C(4)-C(3)-Ru(1): 71.8(5)
 C(5)-C(4)-C(3): 115.5(8)
 C(5)-C(4)-C(8): 124.6(9)
 C(3)-C(4)-C(8): 119.8(9)
 C(5)-C(4)-Ru(1): 69.4(5)
 C(3)-C(4)-Ru(1): 69.6(5)
 C(8)-C(4)-Ru(1): 129.7(7)
 C(4)-C(5)-C(6): 121.9(9)
 C(4)-C(5)-Ru(1): 73.5(6)
 C(6)-C(5)-Ru(1): 70.0(5)
 C(1)-C(6)-C(5): 121.9(9)
 C(1)-C(6)-Ru(1): 74.1(5)
 C(5)-C(6)-Ru(1): 71.6(6)
 C(9)-C(8)-C(4): 109.3(9)
 C(9)-C(8)-C(10): 110.0(9)
 C(4)-C(8)-C(10): 113.6(8)
 N(1)-C(11)-C(12): 121.5(8)
 C(13)-C(12)-C(11): 120.4(8)
 C(12)-C(13)-C(14): 117.4(8)
 C(13)-C(14)-C(15): 122.4(9)
 N(1)-C(15)-C(14): 119.0(7)
 N(1)-C(15)-C(16): 121.8(7)
 C(14)-C(15)-C(16): 119.1(8)
 C(15)-C(16)-B(1): 117.8(7)
 C(18A)-C(17A)-C(22A): 108.1(16)
 C(18A)-C(17A)-B(1): 120.3(11)
 C(22A)-C(17A)-B(1): 120.7(12)
 C(17A)-C(18A)-C(19A): 112.1(18)
 C(18A)-C(19A)-C(20A): 120.0(19)
 C(21A)-C(20A)-C(19A): 108(2)
 C(20A)-C(21A)-C(22A): 109(2)
 C(21A)-C(22A)-C(17A): 121.7(16)
 C(18B)-C(19B)-C(20B): 108.7(15)
 C(21B)-C(20B)-C(19B): 106.9(18)
 C(20B)-C(21B)-C(22B): 119.1(19)
 C(106)-C(101)-C(102): 117.5(7)
 C(106)-C(101)-C(107): 119.1(8)
 C(102)-C(101)-C(107): 123.0(8)
 C(106)-C(101)-Ru(2): 68.9(4)
 C(102)-C(101)-Ru(2): 68.2(4)
 C(107)-C(101)-Ru(2): 128.6(5)
 C(101)-C(102)-C(103): 122.1(8)
 C(101)-C(102)-Ru(2): 73.9(5)
 C(103)-C(102)-Ru(2): 71.6(4)
 C(104)-C(103)-C(102): 120.5(7)
 C(104)-C(103)-Ru(2): 72.8(4)
 C(102)-C(103)-Ru(2): 69.7(4)
 C(103)-C(104)-C(105): 118.0(7)
 C(103)-C(104)-C(108): 122.9(7)
 C(105)-C(104)-C(108): 119.1(7)
 C(103)-C(104)-Ru(2): 69.9(4)
 C(105)-C(104)-Ru(2): 70.1(4)
 C(108)-C(104)-Ru(2): 128.5(5)
 C(106)-C(105)-C(104): 120.8(7)
 C(106)-C(105)-Ru(2): 69.7(4)
 C(104)-C(105)-Ru(2): 71.6(4)
 C(112)-C(113)-C(114): 118.3(7)
 C(113)-C(114)-C(115): 120.8(7)
 N(2)-C(115)-C(114): 120.5(7)
 N(2)-C(115)-C(116): 118.7(6)
 C(114)-C(115)-C(116): 120.7(7)
 C(115)-C(116)-B(2): 119.9(7)
 C(118)-C(117)-C(122): 108.8(9)
 C(118)-C(117)-B(2): 117.7(9)
 C(122)-C(117)-B(2): 108.8(9)
 C(117)-C(118)-C(119): 110.5(9)
 C(120)-C(119)-C(118): 109.5(9)
 C(121)-C(120)-C(119): 111.8(10)
 C(122)-C(121)-C(120): 111.6(10)
 C(121)-C(122)-C(117): 111.7(9)
 C(11)-N(1)-C(15): 119.2(7)
 C(11)-N(1)-Ru(1): 116.8(6)
 C(15)-N(1)-Ru(1): 123.9(5)
 C(115)-N(2)-C(111): 118.3(6)
 C(115)-N(2)-Ru(2): 125.5(5)
 C(111)-N(2)-Ru(2): 116.1(5)
 B(1)-Cl(1)-Ru(1): 111.0(3)
 B(2)-Cl(3)-Ru(2): 110.0(3)
 C(6)-Ru(1)-N(1): 112.5(3)
 C(6)-Ru(1)-C(5): 38.5(3)
 N(1)-Ru(1)-C(5): 150.0(3)
 C(6)-Ru(1)-C(3): 79.7(3)
 N(1)-Ru(1)-C(3): 124.5(3)
 C(5)-Ru(1)-C(3): 67.4(3)
 C(6)-Ru(1)-C(2): 68.0(3)
 N(1)-Ru(1)-C(2): 94.8(3)
 C(5)-Ru(1)-C(2): 80.9(3)
 C(3)-Ru(1)-C(2): 37.5(3)
 C(6)-Ru(1)-C(1): 37.4(3)
 N(1)-Ru(1)-C(1): 90.0(3)
 C(5)-Ru(1)-C(1): 68.5(3)
 C(3)-Ru(1)-C(1): 67.4(3)
 C(2)-Ru(1)-C(1): 37.7(3)
 C(6)-Ru(1)-C(4): 68.7(3)
 N(1)-Ru(1)-C(4): 163.1(3)
 C(5)-Ru(1)-C(4): 37.1(3)
 C(3)-Ru(1)-C(4): 38.6(3)
 C(2)-Ru(1)-C(4): 69.6(3)
 C(1)-Ru(1)-C(4): 81.6(3)
 C(6)-Ru(1)-Cl(2): 93.4(3)
 N(1)-Ru(1)-Cl(2): 86.34(17)
 C(5)-Ru(1)-Cl(2): 88.3(3)
 C(3)-Ru(1)-Cl(2): 148.8(2)
 C(2)-Ru(1)-Cl(2): 160.4(2)
 C(1)-Ru(1)-Cl(2): 122.8(2)
 C(4)-Ru(1)-Cl(2): 110.6(2)
 C(6)-Ru(1)-Cl(1): 159.8(2)
 N(1)-Ru(1)-Cl(1): 87.52(18)
 C(5)-Ru(1)-Cl(1): 121.4(3)
 C(3)-Ru(1)-Cl(1): 91.2(2)
 C(2)-Ru(1)-Cl(1): 114.6(2)
 C(1)-Ru(1)-Cl(1): 151.8(2)
 C(4)-Ru(1)-Cl(1): 93.0(3)
 Cl(2)-Ru(1)-Cl(1): 85.00(8)
 N(2)-Ru(2)-C(102): 113.8(3)
 C(103)-Ru(2)-C(105): 67.9(3)
 N(2)-Ru(2)-C(104): 161.1(2)
 C(102)-Ru(2)-C(104): 68.6(3)
 C(106)-Ru(2)-C(104): 69.8(3)
 C(103)-Ru(2)-C(104): 37.2(3)
 C(105)-Ru(2)-C(104): 38.3(3)
 N(2)-Ru(2)-C(101): 90.0(2)
 C(102)-Ru(2)-C(101): 37.9(3)
 C(106)-Ru(2)-C(101): 37.6(3)
 C(103)-Ru(2)-C(101): 69.2(3)
 C(105)-Ru(2)-C(101): 68.2(3)
 C(104)-Ru(2)-C(101): 81.6(3)
 N(2)-Ru(2)-Cl(4): 87.12(16)
 C(102)-Ru(2)-Cl(4): 91.9(2)
 C(106)-Ru(2)-Cl(4): 158.7(2)
 C(103)-Ru(2)-Cl(4): 87.9(2)
 C(105)-Ru(2)-Cl(4): 149.71(19)
 C(104)-Ru(2)-Cl(4): 111.68(19)
 C(101)-Ru(2)-Cl(4): 121.2(2)
 N(2)-Ru(2)-Cl(3): 88.69(17)
 C(102)-Ru(2)-Cl(3): 157.3(2)
 C(106)-Ru(2)-Cl(3): 115.6(2)
 C(103)-Ru(2)-Cl(3): 118.6(2)
 C(105)-Ru(2)-Cl(3): 90.1(2)
 C(104)-Ru(2)-Cl(3): 91.21(19)
 C(101)-Ru(2)-Cl(3): 152.9(2)
 Cl(4)-Ru(2)-Cl(3): 85.74(7)
 C(17A)-B(1)-C(16): 113.2(9)
 C(17A)-B(1)-C(23A): 126.5(10)
 C(16)-B(1)-C(23A): 107.5(8)
 C(17A)-B(1)-Cl(1): 103.7(6)
 C(16)-B(1)-Cl(1): 99.7(6)
 C(23A)-B(1)-Cl(1): 102.0(7)
 C(24A)-C(23A)-C(28A): 119.7(10)
 C(24A)-C(23A)-B(1): 119.7(9)
 C(28A)-C(23A)-B(1): 116.4(10)
 C(23A)-C(24A)-C(25A): 111.6(9)
 C(26A)-C(25A)-C(24A): 124.6(12)
 C(23A)-C(28A)-C(27A): 110.9(12)
 C(26A)-C(27A)-C(28A): 119.2(17)
 C(25A)-C(26A)-C(27A): 102.8(14)
 C(28B)-C(27B)-C(26B): 96(2)
 C(123)-B(2)-C(117): 111.9(9)
 C(123)-B(2)-C(116): 115.2(8)
 C(117)-B(2)-C(116): 118.9(8)
 C(123)-B(2)-Cl(3): 103.1(6)
 C(117)-B(2)-Cl(3): 103.3(6)
 C(116)-B(2)-Cl(3): 101.6(5)
 C(128)-C(123)-C(124): 114.1(13)
 C(128)-C(123)-B(2): 121.9(10)
 C(124)-C(123)-B(2): 114.2(10)
 C(125)-C(124)-C(123): 115.5(13)
 C(126)-C(125)-C(124): 111.2(17)
 C(125)-C(126)-C(127): 111.9(17)
 C(126)-C(127)-C(128): 112.0(15)
 C(123)-C(128)-C(127): 111.5(13)
 C(226)-C(225)-C(224): 108.4(14)
 C(227)-C(226)-C(225): 115.4(15)
 C(228)-C(227)-C(226): 114.2(17)

[(*p*-cym)RuCl₂(Ph₂CH₂CH₂(9-BBN))] (16)

Empirical formula	C ₃₂ H ₄₂ B Cl ₂ P Ru, C H ₂ Cl ₂
Formula weight	725.33
Temperature	110 K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Orthorhombic, P b c a
Unit cell dimensions	a = 17.312(4) Å alpha = 90 deg. b = 13.681(3) Å beta = 90 deg. c = 28.015(6) Å gamma = 90 deg.
Volume	6635(2) Å ³
Z, Calculated density	8, 1.452 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.865 mm ⁻¹
F(000)	2992
Crystal size	0.2 x 0.1 x 0.025 mm
Theta range for data collection	2.88 to 26.37 deg.
Limiting indices	-21 ≤ h ≤ 14, -17 ≤ k ≤ 17, -35 ≤ l ≤ 32
Reflections collected / unique	41322 / 6774 [R(int) = 0.1356]
Completeness to theta = 26.37	99.8 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9884 and 0.9768
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6774 / 6 / 298
Goodness-of-fit on F ²	1.119
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0766, wR2 = 0.1300
R indices (all data)	R1 = 0.1549, wR2 = 0.1551
Largest diff. peak and hole	2.334 and -0.815 e.Å ⁻³



Longueurs de liaisons (Å)

C(1)-C(2): 1.526(9)	C(9)-C(10): 1.524(10)	C(19)-C(20): 1.371(9)	C(27)-C(30): 1.522(11)
C(1)-P(1): 1.841(7)	C(11)-C(12): 1.397(9)	C(20)-C(21): 1.375(9)	C(27)-Ru(1): 2.210(7)
C(2)-B(1): 1.565(11)	C(11)-C(16): 1.413(9)	C(21)-C(22): 1.387(9)	C(28)-C(29): 1.407(10)
C(3)-C(4): 1.536(10)	C(11)-P(1): 1.817(7)	C(23)-C(24): 1.485(10)	C(28)-Ru(1): 2.185(7)
C(3)-B(1): 1.550(10)	C(12)-C(13): 1.358(10)	C(24)-C(29): 1.409(10)	C(29)-Ru(1): 2.168(7)
C(3)-C(10): 1.564(10)	C(13)-C(14): 1.397(10)	C(24)-C(25): 1.436(10)	C(30)-C(32): 1.504(11)
C(4)-C(5): 1.546(10)	C(14)-C(15): 1.370(10)	C(24)-Ru(1): 2.206(7)	C(30)-C(31): 1.525(11)
C(5)-C(6): 1.538(10)	C(15)-C(16): 1.370(10)	C(25)-C(26): 1.370(10)	P(1)-Ru(1): 2.352(2)
C(6)-C(7): 1.533(10)	C(17)-C(18): 1.391(9)	C(25)-Ru(1): 2.218(7)	Cl(1)-Ru(1): 2.4003(19)
C(7)-C(8): 1.542(10)	C(17)-C(22): 1.398(10)	C(26)-C(27): 1.434(10)	Cl(2)-Ru(1): 2.4106(18)
C(7)-B(1): 1.575(11)	C(17)-P(1): 1.834(7)	C(26)-Ru(1): 2.232(7)	C(40A)-Cl(4A): 1.755(10)
C(8)-C(9): 1.539(9)	C(18)-C(19): 1.390(9)	C(27)-C(28): 1.411(9)	C(40A)-Cl(3A): 1.761(10)

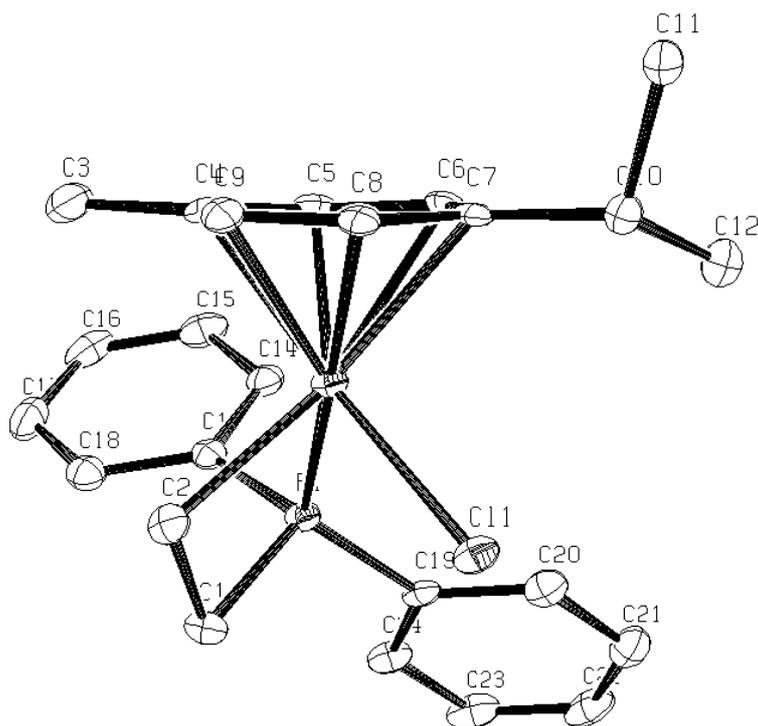
Angles (°)

C(2)-C(1)-P(1): 115.3(5)	C(23)-C(24)-Ru(1): 127.9(5)	C(29)-Ru(1)-C(25): 66.9(3)
C(1)-C(2)-B(1): 118.9(6)	C(26)-C(25)-C(24): 122.1(7)	C(28)-Ru(1)-C(25): 78.7(3)
C(4)-C(3)-B(1): 109.1(6)	C(26)-C(25)-Ru(1): 72.6(4)	C(24)-Ru(1)-C(25): 37.9(3)
C(4)-C(3)-C(10): 114.3(6)	C(24)-C(25)-Ru(1): 70.6(4)	C(27)-Ru(1)-C(25): 67.0(3)
B(1)-C(3)-C(10): 105.4(6)	C(25)-C(26)-C(27): 121.3(7)	C(29)-Ru(1)-C(26): 78.8(3)
C(3)-C(4)-C(5): 114.9(6)	C(25)-C(26)-Ru(1): 71.5(4)	C(28)-Ru(1)-C(26): 66.7(3)
C(6)-C(5)-C(4): 113.0(7)	C(27)-C(26)-Ru(1): 70.4(4)	C(24)-Ru(1)-C(26): 67.2(3)
C(7)-C(6)-C(5): 115.1(6)	C(28)-C(27)-C(26): 117.2(7)	C(27)-Ru(1)-C(26): 37.7(3)
C(6)-C(7)-C(8): 114.7(6)	C(28)-C(27)-C(30): 123.0(7)	C(25)-Ru(1)-C(26): 35.9(3)
C(6)-C(7)-B(1): 108.9(6)	C(26)-C(27)-C(30): 119.8(6)	C(29)-Ru(1)-P(1): 92.4(2)
C(8)-C(7)-B(1): 105.6(6)	C(28)-C(27)-Ru(1): 70.3(4)	C(28)-Ru(1)-P(1): 95.3(2)

C(9)-C(8)-C(7): 115.7(6)	C(26)-C(27)-Ru(1): 72.0(4)	C(24)-Ru(1)-P(1): 115.8(2)
C(10)-C(9)-C(8): 114.3(6)	C(30)-C(27)-Ru(1): 127.8(5)	C(27)-Ru(1)-P(1): 122.2(2)
C(9)-C(10)-C(3): 116.0(6)	C(29)-C(28)-C(27): 121.0(7)	C(25)-Ru(1)-P(1): 153.4(2)
C(12)-C(11)-C(16): 117.3(6)	C(29)-C(28)-Ru(1): 70.5(4)	C(26)-Ru(1)-P(1): 159.9(2)
C(12)-C(11)-P(1): 121.6(5)	C(27)-C(28)-Ru(1): 72.2(4)	C(29)-Ru(1)-Cl(1): 121.0(2)
C(16)-C(11)-P(1): 120.9(6)	C(28)-C(29)-C(24): 122.0(7)	C(28)-Ru(1)-Cl(1): 158.5(2)
C(13)-C(12)-C(11): 122.0(7)	C(28)-C(29)-Ru(1): 71.8(4)	C(24)-Ru(1)-Cl(1): 91.3(2)
C(12)-C(13)-C(14): 119.5(7)	C(24)-C(29)-Ru(1): 72.6(4)	C(27)-Ru(1)-Cl(1): 149.4(2)
C(15)-C(14)-C(13): 120.0(7)	C(32)-C(30)-C(27): 115.1(6)	C(25)-Ru(1)-Cl(1): 89.1(2)
C(16)-C(15)-C(14): 120.6(7)	C(32)-C(30)-C(31): 111.2(7)	C(26)-Ru(1)-Cl(1): 112.36(19)
C(15)-C(16)-C(11): 120.5(7)	C(27)-C(30)-C(31): 108.3(7)	P(1)-Ru(1)-Cl(1): 87.72(7)
C(18)-C(17)-C(22): 119.5(7)	C(11)-P(1)-C(17): 105.7(3)	C(29)-Ru(1)-Cl(2): 152.2(2)
C(18)-C(17)-P(1): 123.0(6)	C(11)-P(1)-C(1): 105.9(3)	C(28)-Ru(1)-Cl(2): 114.7(2)
C(22)-C(17)-P(1): 116.9(5)	C(17)-P(1)-C(1): 101.0(3)	C(24)-Ru(1)-Cl(2): 158.26(19)
C(19)-C(18)-C(17): 119.9(7)	C(11)-P(1)-Ru(1): 111.2(2)	C(27)-Ru(1)-Cl(2): 89.39(19)
C(20)-C(19)-C(18): 120.3(7)	C(17)-P(1)-Ru(1): 115.4(3)	C(25)-Ru(1)-Cl(2): 120.4(2)
C(19)-C(20)-C(21): 120.3(7)	C(1)-P(1)-Ru(1): 116.6(2)	C(26)-Ru(1)-Cl(2): 93.58(19)
C(20)-C(21)-C(22): 120.6(7)	C(29)-Ru(1)-C(28): 37.7(3)	P(1)-Ru(1)-Cl(2): 85.78(7)
C(21)-C(22)-C(17): 119.5(7)	C(29)-Ru(1)-C(24): 37.6(3)	Cl(1)-Ru(1)-Cl(2): 86.73(7)
C(29)-C(24)-C(25): 116.3(7)	C(28)-Ru(1)-C(24): 68.2(3)	C(3)-B(1)-C(2): 126.6(7)
C(29)-C(24)-C(23): 123.8(7)	C(29)-Ru(1)-C(27): 68.1(3)	C(3)-B(1)-C(7): 112.1(7)
C(25)-C(24)-C(23): 119.8(7)	C(28)-Ru(1)-C(27): 37.4(2)	C(2)-B(1)-C(7): 121.3(6)
C(29)-C(24)-Ru(1): 69.8(4)	C(24)-Ru(1)-C(27): 81.4(3)	Cl(4A)-C(40A)-Cl(3A): 111.2(5)
C(25)-C(24)-Ru(1): 71.5(4)		

[(*p*-cym)RuCl₂(κ²-CH₂CH₂PPh₂)] (22)

Empirical formula	C ₂₄ H ₂₈ Cl P Ru
Formula weight	483.95
Temperature	110 K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P -1
Unit cell dimensions	a = 7.9420(4) Å alpha = 77.024(4) deg. b = 11.1756(5) Å beta = 73.311(4) deg. c = 13.0715(6) Å gamma = 82.677(4) deg.
Volume	1080.47(9) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.488 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.930 mm ⁻¹
F(000)	496
Crystal size	0.35 x 0.2 x 0.08 mm
Theta range for data collection	3.32 to 32.09 deg.
Limiting indices	-11 ≤ h ≤ 11, -16 ≤ k ≤ 16, -15 ≤ l ≤ 19
Reflections collected / unique	11845 / 6909 [R(int) = 0.0353]
Completeness to theta = 32.09	91.3 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.925 and 0.811
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6909 / 0 / 247
Goodness-of-fit on F ²	0.917
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0316, wR2 = 0.0545
R indices (all data)	R1 = 0.0580, wR2 = 0.0589
Largest diff. peak and hole	0.945 and -0.937 e.Å ⁻³



Longueurs de liaisons (Å)

C(1)-C(2) 1.539(3)	C(6)-C(7) 1.384(3)	C(10)-C(11) 1.527(3)	C(19)-C(24) 1.397(3)
C(1)-P(1) 1.811(2)	C(6)-Ru(1) 2.2684(19)	C(13)-C(18) 1.386(3)	C(19)-P(1) 1.823(2)
C(2)-Ru(1) 2.146(2)	C(7)-C(8) 1.437(3)	C(13)-C(14) 1.396(3)	C(20)-C(21) 1.388(3)
C(3)-C(4) 1.505(3)	C(7)-C(10) 1.516(3)	C(13)-P(1) 1.818(2)	C(21)-C(22) 1.380(3)
C(4)-C(5) 1.415(3)	C(7)-Ru(1) 2.279(2)	C(14)-C(15) 1.379(3)	C(22)-C(23) 1.374(3)
C(4)-C(9) 1.421(3)	C(8)-C(9) 1.395(3)	C(15)-C(16) 1.374(3)	C(23)-C(24) 1.381(3)
C(4)-Ru(1) 2.187(2)	C(8)-Ru(1) 2.231(2)	C(16)-C(17) 1.377(3)	P(1)-Ru(1) 2.2821(6)
C(5)-C(6) 1.420(3)	C(9)-Ru(1) 2.212(2)	C(17)-C(18) 1.385(3)	Cl(1)-Ru(1) 2.4271(5)
C(5)-Ru(1) 2.1587(19)	C(10)-C(12) 1.518(3)	C(19)-C(20) 1.391(3)	

Angles (°)

C(2)-C(1)-P(1) 93.05(13)	C(18)-C(13)-C(14) 118.6(2)	C(5)-Ru(1)-C(8) 78.78(8)
C(1)-C(2)-Ru(1) 103.23(13)	C(18)-C(13)-P(1) 124.04(16)	C(4)-Ru(1)-C(8) 67.40(8)
C(5)-C(4)-C(9) 117.11(19)	C(14)-C(13)-P(1) 117.22(16)	C(9)-Ru(1)-C(8) 36.60(7)
C(5)-C(4)-C(3) 120.6(2)	C(15)-C(14)-C(13) 120.8(2)	C(2)-Ru(1)-C(6) 162.57(8)
C(9)-C(4)-C(3) 122.3(2)	C(16)-C(15)-C(14) 119.9(2)	C(5)-Ru(1)-C(6) 37.32(7)
C(5)-C(4)-Ru(1) 69.90(11)	C(15)-C(16)-C(17) 120.2(2)	C(4)-Ru(1)-C(6) 67.66(8)
C(9)-C(4)-Ru(1) 72.10(12)	C(16)-C(17)-C(18) 120.3(2)	C(9)-Ru(1)-C(6) 77.98(8)
C(3)-C(4)-Ru(1) 130.25(14)	C(17)-C(18)-C(13) 120.3(2)	C(8)-Ru(1)-C(6) 65.36(7)
C(4)-C(5)-C(6) 122.1(2)	C(20)-C(19)-C(24) 119.18(19)	C(2)-Ru(1)-C(7) 152.39(8)
C(4)-C(5)-Ru(1) 72.10(12)	C(20)-C(19)-P(1) 119.99(16)	C(5)-Ru(1)-C(7) 66.23(7)
C(6)-C(5)-Ru(1) 75.53(12)	C(24)-C(19)-P(1) 120.81(17)	C(4)-Ru(1)-C(7) 79.72(8)
C(7)-C(6)-C(5) 119.83(19)	C(21)-C(20)-C(19) 120.0(2)	C(9)-Ru(1)-C(7) 66.47(8)
C(7)-C(6)-Ru(1) 72.70(11)	C(22)-C(21)-C(20) 119.8(2)	C(8)-Ru(1)-C(7) 37.14(7)
C(5)-C(6)-Ru(1) 67.14(11)	C(23)-C(22)-C(21) 120.8(2)	C(6)-Ru(1)-C(7) 35.43(7)
C(6)-C(7)-C(8) 118.93(19)	C(22)-C(23)-C(24) 119.8(2)	C(2)-Ru(1)-P(1) 66.75(6)

C(6)-C(7)-C(10) 122.51(19)
C(8)-C(7)-C(10) 118.52(18)
C(6)-C(7)-Ru(1) 71.86(12)
C(8)-C(7)-Ru(1) 69.63(11)
C(10)-C(7)-Ru(1) 132.43(14)
C(9)-C(8)-C(7) 120.72(19)
C(9)-C(8)-Ru(1) 70.94(12)
C(7)-C(8)-Ru(1) 73.24(11)
C(8)-C(9)-C(4) 121.06(19)
C(8)-C(9)-Ru(1) 72.45(12)
C(4)-C(9)-Ru(1) 70.23(12)
C(7)-C(10)-C(12) 113.73(18)
C(7)-C(10)-C(11) 108.22(17)
C(12)-C(10)-C(11) 110.59(18)

C(23)-C(24)-C(19) 120.4(2)
C(1)-P(1)-C(13) 109.05(10)
C(1)-P(1)-C(19) 112.40(9)
C(13)-P(1)-C(19) 102.20(9)
C(1)-P(1)-Ru(1) 89.98(7)
C(13)-P(1)-Ru(1) 114.78(7)
C(19)-P(1)-Ru(1) 127.44(7)
C(2)-Ru(1)-C(5) 125.31(8)
C(2)-Ru(1)-C(4) 96.36(8)
C(5)-Ru(1)-C(4) 38.00(8)
C(2)-Ru(1)-C(9) 93.68(8)
C(5)-Ru(1)-C(9) 67.21(8)
C(4)-Ru(1)-C(9) 37.68(8)
C(2)-Ru(1)-C(8) 116.14(8)

C(5)-Ru(1)-P(1) 96.80(6)
C(4)-Ru(1)-P(1) 109.37(6)
C(9)-Ru(1)-P(1) 141.87(6)
C(8)-Ru(1)-P(1) 175.56(6)
C(6)-Ru(1)-P(1) 110.82(5)
C(7)-Ru(1)-P(1) 140.44(6)
C(2)-Ru(1)-Cl(1) 85.17(6)
C(5)-Ru(1)-Cl(1) 148.68(6)
C(4)-Ru(1)-Cl(1) 161.03(6)
C(9)-Ru(1)-Cl(1) 123.43(6)
C(8)-Ru(1)-Cl(1) 94.89(6)
C(6)-Ru(1)-Cl(1) 112.21(5)
C(7)-Ru(1)-Cl(1) 90.15(5)
P(1)-Ru(1)-Cl(1) 88.66(2)

Bibliographie

- 1/ S. Bontemps, G. Bouhadir, K. Miqueu, D. Bourissou, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*(37), 12056.
- 2/ L. B. Fields, E. N. Jacobsen, *Tetrahedron: Asymmetry*, **1993**, *4*(10), 2229.
- 3/ S. R. Oakley, K. D. Parker, D. J. H. Emslie, I. Vargas-Baca, C. M. Robertson, L. E. Harrington, J. F. Britten, *Organometallics* **2006**, *25*(25), 5835.
- 4/ S. A. Westcott, T. B. Marder, R. T. Baker, R. L. Harlow, J. C. Calabrese, K. C. Lam, Z. Lin, *Polyhedron*, **2004**, *17*(11), 2665.
- 5/ D. F. Shriver, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*(21), 3509.
- 6/ M. P. Johnson, D. F. Shriver, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*(2), 301.
- 7/ H. Braunschweig, T. Wagner, *Chem. Ber.* **1994**, *127*(9), 1613.
- 8/ J. M. Burlitch, M. E. Leonowicz, R. B. Petersen, R. E. Hughes, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*(4), 1097.
- 9/ J. T. Golden, T. H. Peterson, P. L. Holland, R. G. Bergman, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*(1), 223.
- 10/ H. Braunschweig, K. Gruss, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*(41), 7782.
- 11/ S. Trofimenko, *Scorpionates : the coordination chemistry of polypyrazolylborate ligands*, Ed. Imperial College Press : London, **1999**.
- 12/ H. Braunschweig, C. Kollann, D. Rais, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*(32), 5254.
- 13/ J. S. Figueroa, J. G. Melnick, G. Parkin, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*(18), 7056.
- 14/ A. F. Hill, G. R. Owen, A. J. P. White, D. J. Williams, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*(18), 2759.
- 15/ M. R. St.-J. Foreman, A. F. Hill, A. J. P. White, D. J. Williams, *Organometallics* **2004**, *23*(4), 913.
- 16/ K. Pang, S. M. Quan, G. Parkin, *Chem. Commun.*, **2006**, 5015.
- 17/ R. Crossley, M. R. St.-J. Foreman, A. F. Hill, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Commun.* **2005**, 221.
- 18/ V. K. Landry, J. G. Melnick, D. Buccella, K. Pang, J. C. Ulichny, G. Parkin, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*(6), 2588.
- 19/ I. R. Crossley, A. F. Hill, *Organometallics* **2004**, *23*(24), 5656.
- 20/ S. Senda, Y. Ohki, T. Hirayama, D. Toda, J.-L. Chen, T. Matsumoto, H. Kawaguchi, K. Tatsumi, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*(24), 9914.

- 21/ D. J. Mihalcik, J. L. White, J. M. Tanski, L. N. Zakharov, G. P. A. Yap, C. D. Incarvito, A. L. Rheingold, D. Rabinovich, *Dalton Trans.* **2004**, 1626.
- 22/ C. E. F. Rickard, W. R. Roper, A. Williamson, L. J. Wright, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *9(1)*, 1609.
- 23/ I. R. Crossley, A. F. Hill, A. C. Willis, *Organometallics* **2007**, *26(16)*, 3891.
- 24/ S. Bontemps, Thèse de l'Université Paul Sabatier (Toulouse), **2006**.
- 25/ S. Bontemps, H. Gornitzka, G. Bouhadir, K. Miqueu, D. Bourissou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45(10)*, 1611.
- 26/ S. Bontemps, M. Sircoglou, G. Bouhadir, H. Puschmann, J. A. K. Howard, P. W. Dyer, K. Miqueu, D. Bourissou, *Chem. Eur. J.* **2007**, DOI: 10.1002/chem.200701027.
- 27/ I. R. Crossley, A. F. Hill, A. C. Willis, *Organometallics* **2005**, *24(6)*, 1062.
- 28/ D. F. Shriver, *Acc. Chem. Res.* **1970**, *3(7)*, 231.
- 29/ R. G. Pearson, *Chem. Rev.* **1985**, *85(1)*, 41.
- 30/ R. J. Angelici, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28(2)*, 51.
- 31/ A. F. Hill, *Organometallics* **2006**, *25(20)*, 4741.
- 32/ G. Parkin, *Organometallics*, **2006**, *25(20)*, 4744.
- 33/ M. Sircoglou, S. Bontemps, M. Mercy, N. Saffon, M. Takahashi, G. Bouhadir, L. Maron, D. Bourissou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, DOI: 10.1002/anie.200703518.
- 34/ H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. M. Waymouth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *34(11)*, 1143.
- 35/ C. A. Tolman, W. C. Seidel, J. D. Druliner, P. J. Domaille, *Organometallics* **1984**, *3(1)*, 33.
- 36/ F. Lamy, Thèse de l'Université Paul Sabatier (Toulouse), **2004**.
- 37/ T. Tsuchimoto, S. Kamiyama, R. Negoro, E. Shirakawa, Y. Kawakami, *Chem. Commun.* **2003**, 852.
- 38/ L. Shi, Y.-Q. Tu, M. Wang, F.-M. Zhang, C.-A. Fan, Y.-M. Zhao, W.-J. Xia, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127(31)*, 10836.
- 39/ Y. Tamaru, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, *13*, 2647
- 40/ Y. Yamashita, A. Gopalarathnam, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129(24)*, 7508.

- 41/ Y. Nakao, A. Yada, S. Ebata, T. Hiyama, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*(9), 2428.
- 42/ M. Rubina, M. Conley, V. Gevorgyan, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*(17), 5818.
- 43/ C. Wang, Z. Xi, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*(9), 1395
- 44/ K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.* **1955**, *67*(19), 541.
- 45/ G. Natta, *Angew. Chem.* **1956**, *68*(12), 393.
- 46/ H. Sinn, W. Kaminsky, H.-J. Vollmer, R. Woldt, *Angew. Chem.* **1980**, *92*(5), 396.
- 47/ E. You-Xian Chen, T. J. Marks, *Chem. Rev.* **2000**, *100*(4), 1391.
- 48/ E. Zurek, T. Ziegler, *Progr. Polym. Sci.*, **2004**, *29*(2), 107.
- 49/ X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*(9), 3623.
- 50/ W. R. Mariott, L. O. Gustafson, E. Y.-X. Chen, *Organometallics* **2006**, *25*(15), 3721.
- 51/ B. Y. Lee, G. C. Bazan, J. Vela, Z. J. A. Komon, X. Bu, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*(22), 5352.
- 52/ N. M. Brunkan, D. M. Brestensky, W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*(11), 3627.
- 53/ J. Huang, C. M. Haar, S. P. Nolan, J. E. Marcone, K. G. Moloy, *Organometallics*, **1999**, *18*(3), 297.
- 54/ P. Laszlo, M. Teston, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*(24), 8750.
- 55/ Q. Shen, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*(25), 7734.
- 56/ T. G. Richmond, F. Basolo, D. F. Shriver, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*(3), 1273.
- 57/ S. B. Butts, S. H. Strauss, E. M. Holt, R. E. Stimson, N. W. Alcock, D. F. Shriver, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*(15), 5093.
- 58/ H. B. Kagan, D.-T. Phat, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*(18), 6429.
- 59/ A. Börner, J. Ward, K. Kortus, H. B. Kagan, *Tetrahedron: Asymmetry*, **1993**, *4*(10), 2219.
- 60/ D. J. H. Emslie, J. M. Blackwell, J. F. Britten, L. E. Harrington, *Organometallics* **2006**, *25*(10), 2412.
- 61/ S. Ogoshi, T. Yoshida, T. Nishida, M. Morita, H. Kurosawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*(9), 1944.
- 62/ M. Hill, G. Erker, G. Kehr, R. Fröhlich, O. Kataeva, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*(35), 11046.

- 63/ S. J. Lancaster, S. Al-Benna, M. Thornton-Pett, M. Bochmann, *Organometallics* **2000**, 19(8), 1599.
- 64/ T. J. Crevier, B. K. Bennett, J. D. Soper, J. A. Bowman, A. Dehestani, D. A. Hrovat, S. Lovell, W. Kaminsky, J. M. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123(6), 1059.
- 65/ F.-G. Fontaine, D. Zargarian, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126(28), 8786.
- 66/ H. H. Karsch, A. Appelt, F. H. Koehler, G. Mueller, *Organometallics* **1985**, 4(2), 231.
- 67/ M.-H. Thibault, J. Boudreau, S. Mathiotte, F. Drouin, O. Sigouin, A. Michaud, F.-G. Fontaine, *Organometallics* **2007**, 26(15), 3807.
- 68/ T. H. Hseu, L. A. Larsen, *Inorg. Chem* **1975**, 14(2), 330.
- 69/ T. Murafuji, R. Mouri, Y. Sugihara, K. Takakura, Y. Mikata, S. Yano, *Tetrahedron* **1996**, 52(44), 13933.
- 70/ K. Okada, R. Suzuki, M. Oda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 2069.
- 71/ T. Ishiyama, Y. Itoh, T. Kitano, N. Miyaura, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38(19), 3447.
- 72/ R. Roesler, W. E. Piers, M. Parvez, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 680(1-2), 218.
- 73/ B. L. Booth, N. J. Lawrence; R. G. Pritchard, H. S. Rashid, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 287.
- 74/ Y. Sugihara, R. Miyatake, K. Takakura, S. Yano, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1925.
- 75/ A. Meller, H. Hoppe, W. Maringgele, A. Haase, M. Noltemeyer, *Organometallics* **1998**, 17(1), 123.
- 76/ R. L. Giles, J. A. K. Howard, L. G. F. Patrick, M. R. Probert, G. E. Smith, A. Whiting, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 680(1-2), 257.
- 77/ M. Enders, G. Ludwig, H. Pritzkow, *Organometallics* **2002**, 21(19), 3856.
- 78/ Y. H. Kim, T. H. Kim, N. Y. Kim, E. S. Cho, B. Y. Lee, D. M. Shin, Y. K. Cheng, *Organometallics* **2003**, 22(7), 1503.
- 79/ M. Yalpani, R. Köster, R. Boese, *Chem. Ber.* **1993**, 126(3), 565.
- 80/ R. Köster, R. Kuczniarz, W. Schüßler, D. Bläser, R. Boese, *Liebigs Ann. Chem.* **1993**, 2, 189.
- 81/ R. M. Claramunt, J.-L. Lavandera, D. Sanz, J. Elguero, M. Luisa Jimeno, *Tetrahedron* **1998**, 54(33), 9569.

- 82/ H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds*, Ed. Springer-Verlag, **1978**
- 83/ T. Hodgkins, *Inorg. Chem.* **1993**, 32(26), 6115.
- 84/ S. Knüppel, C. Wang, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690(1), 14.
- 85/ T. M. Gilbert, *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108(13), 2550.
- 86/ H. A. LeTourneau, R. E. Birsch, G. Korbeck, J. L. Radkiewicz-Poutsma, *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109(51), 12014.
- 87/ L. M. Engelhardt, G. E. Jacobsen, P. C. Junk, C. L. Raston, A. H. White, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 89.
- 88/ S. Aldridge, R. J. Calder, D. L. Coombs, C. Jones, J. W. Steed, S. Coles, M. B. Hursthouse, *New J. Chem.* **2002**, 26(6), 677.
- 89/ S. E. Thomas, *Organic Synthesis, The Role of Boron and Silicon*, Ed. Oxford University Press, **1991**, 9.
- 90/ C. D. Entwistle, T. B. Marder, P. S. Smith, J. A. K. Howard, M. A. Fox, S.A. Mason, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 680(1-2), 165.
- 91/ D. J. Parks, W. E. Piers, G. P. A. Yap, *Organometallics* **1998**, 17(25), 5492.
- 92/ M. Davidson, A. K. Hughes, T. B. Marder, K. Wade, *Contemporary Boron Chemistry*, Special Publication No. 253, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2000**, 472
- 93/ T. G. Hodgkins, D. R. Powell, *Inorg. Chem.* **1996**, 35(7), 2140.
- 94/ M. F. Hawthorne, *Tetrahedron* **1962**, 17(1-2), 117.
- 95/ K. Niedenzu, J. W. Dawson, *Boron-Nitrogen Compounds*, Anorganische und Allgemeine Chemie in Einzeldarstellungen VI, Ed. Springer-Verlag, **1965**, 16.
- 96/ J. Dupont, C. S. Consorti, J. Spencer, *Chem. Rev.* **2005**, 105(6), 2527.
- 97/ A. J. Deeming, I. P. Rothwell, M. B. Hursthouse, L. New, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 1490.
- 98/ T. Onak, *Organoborane Chemistry*, Ed. Academic Press, **1975**, 91.
- 99/ P. M. Maitlis, P. Espinet, M. J. H. Russel, In *Comprehensive Organometallic Chemistry*, E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson, Eds.; Elsevier, **1995**, 6, 385.
- 100/ P. W. N. M. van Leeuwen, K. Vrieze, A. P. Praat, *J. Organomet. Chem.* **1969**, 20(1), 219.

- 101/ D. Kumar Gupta, A. Nand Sahay, D. Shankar Pandey, N. Kumar Jha, P. Sharma, G. Espinosa, A. Cabrera, M. C. Puerta, P. Valerga, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 568(1-2), 13.
- 102/ P. Govindaswamy, Y. A. Mozharivskyj, M. Rao Kollipara, *Polyhedron* **2004**, 23(18), 3115.
- 103/ S. B. Jensen, S. J. Rodger, M. D. Spicer, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 556(1-2), 151.
- 104/ H. Braunschweig, R. Dirk, B. Ganter, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 545-546, 257.
- 105/ H. Normant, J. Braun, *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris* **1965**, 260(1), 218.
- 106/ Z. Yuan, N. J. Taylor, T. B. Marder, I. D. Williams, S. K. Kurtz, L.-T. Cheng, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1489.
- 107/ H. Schmidbaur, M. Sigl, A. Schier, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 529(1-2), 323.
- 108/ J. C. Tebby, *CRC Handbook of Phosphorus-31 Nuclear Magnetic resonance Data*, Ed. CRC Press, **1991**.
- 109/ S. J. Coles, P. Faulds, M. B. Hursthouse, D. G. Kelly, G. C. Ranger, A. J. Toner, N. M. Walter, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 586(2), 234.
- 110/ D. Zuccaccia, G. Bellachioma, G. Cardaci, C. Zuccaccia, A. Macchioni, *Dalton Trans.* **2006**, 1963.
- 111/ S. Jung, K. Ilg, C. D. Brandt, J. Wolf, H. Werner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 318.
- 112/ N. Merle, G. Koicok-Köhn, M. F. Mahon, C. G. Frost, G. D. Ruggiero, A. S. Weller, M. C. Willis, *Dalton Trans.* **2004**, 3883.
- 113/ R. J. Lundgren, M. A. Rankin, R. McDonald, G. Schatte, M. Stradiotto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46(25), 4732
- 114/ T. Ohkuma, N. Utsumi, K. Tsutsumi, K. Murata, C. Sandoval, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128(27), 8724.
- 115/ H. Junge, B. Loges, M. Beller, *Chem. Commun.* **2007**, 522.
- 116/ C. Dagueneat, R. Scopelliti, P. J. Dyson, *Organometallics* **2004**, 23(21), 4849.
- 117/ J. B. Åberg, J. S. M. Samec, J.-E. Bäckvall, *Chem. Commun.* **2006**, 2771.
- 118/ R. Martinez, R. Chevalier, S. Darses, J.-P. Genet, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45(48), 8232.
- 119/ Y. Na, S. Chang, *Org. Lett.* **2000**, 2(13), 1887.
- 120/ G. Zhu, M. Terry, X. Zhang, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 547(1), 97.

- 121/ I. Ojima, T. Kogure, M. Kumagai, *J. Org. Chem.* **1977**, *42(10)*, 1671.
- 122/ H. Nishiyama, K. Itoh, I. Ojima, *Catalytic Asymmetric Synthesis*, Ed. VCH, New York, **2000**, 111.
- 123/ B. K. Campion, R. H. Heyn, T. D. Tilley, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115(13)*, 5527.
- 124/ H. Kletzin, H. Werner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1983**, *22(11)*, 873.
- 125/ M. A. Bennett, T.-N. Huang, J. L. Latten, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *272(2)*, 189.
- 126/ A. Walstrom, M. Pink, N. P. Tsvetkov, H. Fan, M. Ingleson, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127(48)*, 16780.
- 127/ T. Koike, T. Ikariya, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692(1-3)*, 408.
- 128/ J. J. Eisch, *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Ed. Elsevier, **1995**, *1*, 480.
- 129/ M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Jr. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, P. Salvador, J. J. Dannenberg, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, *Gaussian 03, Revision C.02; Gaussian, Inc.; Wallingford CT*, **2004**.
- 130/ A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98(7)*, 5648.
- 131/ C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B.* **1988**, *37(2)*, 785.
- 132/ J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B.* **1992**, *45(23)*, 13244.
- 133/ J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77(18)*, 3865
- 134/ J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78(7)*, 1396
- 135/ C. Moller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **1934**, *46(7)*, 618.
- 136/ J. P. Durand, J.-C. Barthelat, *Theor. Chim. Acta* **1975**, *38*, 283.
- 137/ Y. Bouteiller, C. Mijoule, M. Nizam, J.-C. Barthelat, J.-P. Daudey, M. Pélissier, B. Silvi, *Mol. Phys.* **1988**, *65*, 2664.
- 138/ A. D. McLean, G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72(10)*, 5639.

- 139/ R. McWeeny, *Phys. Rev.* **1962**, *126(3)*, 1028.
- 140/ R. Ditchfield, *Mol. Phys.* **1974**, *27*, 789.
- 141/ J. L. Dodds, R. Mc Weeny, A. J. Saldej, *Mol. Phys.* **1980**, *41*, 1419.
- 142/ K. Wolinski, J. F. Hilton, P. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112(23)*, 8251.
- 143/ M. Schlosser, *Organometallics in synthesis. A manual. 2nd ed*, Ed Wiley, **2004**, 473.
- 144/ J. A. Soderquist, A. Negron, *Org. Synth.* **1992**, *70*, 169.
- 145/ M. Pfeffer, A. B. Goel, *Inorg. Synth.* **1989**, *26*, 212.
- 146/ K. Hiraki, Y. Fuchita, M. Pfeffer, *Inorg. Synth.* **1989**, *26*, 208.
- 147/ A. Kasahara, *Bull. Chem. Soc. Jap.* **1968**, *41(5)*, 1272.
- 148/ M. A. Bennet, T.-N. Huang, T. W. Matheson, A. K. Smith, *Inorg. Synth.* **1982**, *21*, 75.