



**HAL**  
open science

# Approche de systèmes géométriquement contraints a motif phosphazene

C. Freund

► **To cite this version:**

C. Freund. Approche de systèmes géométriquement contraints a motif phosphazene. Chimie. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2005. Français. NNT : . tel-00390732

**HAL Id: tel-00390732**

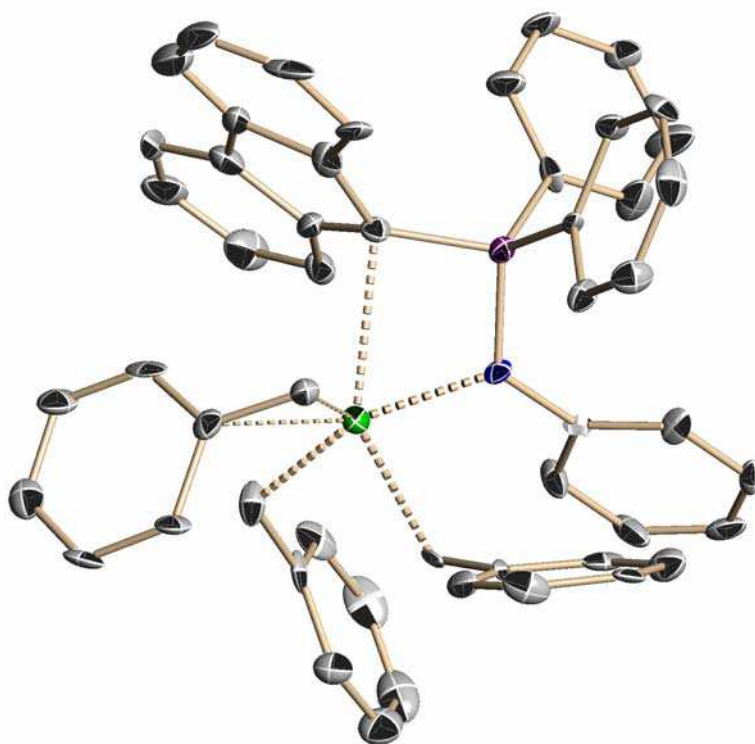
**<https://theses.hal.science/tel-00390732>**

Submitted on 2 Jun 2009

**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.

**APPROCHE DE SYSTÈMES  
GÉOMÉTRIQUEMENT CONTRAINTS  
À MOTIF PHOSPHAZÈNE**



**Christelle FREUND**

**Thèse de doctorat - Université Paul Sabatier Toulouse III  
Laboratoire Hétérochimie Fondamentale et Appliquée**

illustration : *complexe*  $[FluPPh_2NPh]Zr(CH_2Ph)_3$

# APPROCHE DE SYSTÈMES GÉOMÉTRIQUEMENT CONTRAINTS À MOTIF PHOSHAZÈNE

**Christelle FREUND**

**Thèse de doctorat - Université Paul Sabatier Toulouse III  
Laboratoire Hétérochimie Fondamentale et Appliquée**

soutenue le 7 Novembre 2005 devant le Jury composé de :

D. BOURISSOU CR à l'Université de Toulouse 3	directeur de thèse
E. FOUQUET PR à l'Université de Bordeaux 1	rapporteur
R. MARTINO PR à l'Université de Toulouse 3	président
B. MARTIN-VACA MC à l'Université de Toulouse 3	directrice de thèse
R. RÉAU PR à l'Université de Rennes 1	vice-président
J.-M. SOTIROPOULOS CR à l'Université de Pau	rapporteur

UNIVERSITE  
PAUL SABATIER



TOULOUSE III





# REMERCIEMENTS

Les travaux de thèse qui font l'objet de ce mémoire ont été effectués au laboratoire Hétérochimie Fondamentale et Appliquée UMR de l'Université Paul Sabatier de Toulouse, dirigé par Guy Bertrand.

Avant d'exposer ces travaux, je tiens à remercier :

Blanca et Didier, mes directeurs de thèse, pour m'avoir fait confiance sur ce sujet qui s'est avéré difficile, pour m'avoir dirigée dans ce travail avec beaucoup de compétence et de patience (et il en a fallu!),

Guy Bertrand et Antoine Baceiredo pour m'avoir accueillie dans le laboratoire, Guy pour ses encouragements et ses conseils pour les post-docs.

je tiens à remercier tous les membres du jury de thèse qui ont accepté de juger ce travail : Eric Fouquet, Régis Réau, Jean-Marc Sotiropoulos, et en particulier Robert Martino, pour ses conseils amicaux et réconfortants tout au long de ces trois années en tant que parrain de thèse.

merci à Heinz, qui a réalisé les études de diffraction des rayons X, pour ses conseils judicieux pour "faire pousser" les cristaux, et sa brise de bonne humeur !

merci à tout le service RMN, Pierre, Yannick, Marc pour les spectres réalisés, leur aide sur les logiciels, leurs conseils et leur accueil à 20°C (un peu de chaleur en hiver et de fraîcheur en été, qu'est-ce qu'on est bien en RMN...)

un grand merci à toutes les personnes sans qui ce travail n'aurait pas été possible, qui m'ont facilité la vie au laboratoire techniquement et administrativement (et avec le sourire) : Maryse, Pierre, Olivier, Lydie, sans oublier Gustave, qui a soufflé beaucoup de verre pour moi...

merci aussi à tous les "permanents" du laboratoire et plus largement de l'université avec qui j'ai discuté de chimie, d'enseignement et d'autres choses encore pendant ma thèse, en particulier Jean-Daniel, Edith, Colette, Gishlaine, Véronique, Sophie, Jérôme, Michèle, Hafida, Phuong, Montserrat, Christophe, Rinoi, Manu, Henri, Jean.

Enfin un grand merci et tous mes encouragements à tous mes camarades avec qui j'ai partagé la vie au laboratoire. Je les remercie de leur soutien, des gâteaux, des parlottes dans le couloir, de m'avoir fait si souvent attendre en RMN : Céline, Lise, Lidija, Magalie, Nathalie, Richard, Ingrid, Emma, Marta, Sergio, Sébastien, Omar, Fred, David, Gad, Joan, Mahender, Sreekanth, Raluca, Roxana, Abdel, Ali, Jérôme, Magnus, Sylvie, Olivier, Sonia, Caroline, Eric, Xavier, Clément, Coralie, Maya, Aimée, Meryem, Néli, Gabriela.

sans oublier tous les "extérieurs", pour leur soutien et leur affection, qui m'ont permis de vivre pleinement ces trois années.



---

## TABLE DES MATIÈRES

NOTATIONS .....	1
Abréviations, acronymes et symboles .....	1
numérotation des carbones du cyclopentadiène et du fluorène .....	2
INTRODUCTION .....	3
<b>I.1 50 ans de polymérisation des oléfines .....</b>	<b>3</b>
I.1.1 Tant qu'il y aura du pétrole... ..	3
I.1.2 Les pionniers .....	4
I.1.3 Des catalyseurs de Ziegler au système métallocène-MAO .....	5
I.1.4 Des Catalyseurs à Géométrie Contrainte aux non-Cp .....	6
I.1.5 Les autres métaux de transition.....	9
I.1.6 Du MAO au FAB .....	10
<b>I.2 Design d'un nouveau type de catalyseur .....</b>	<b>11</b>
I.2.1 Les concepts.....	11
I.2.2 Modèles envisagés.....	13
I.2.3 Fonction phosphazène .....	14
I.2.4 Coordination des ligands à motif phosphazène .....	16
<b>I.3 Organisation du manuscrit.....</b>	<b>20</b>
<b>Bibliographie.....</b>	<b>21</b>
<b>CHAPITRE 1 ÉTUDE THÉORIQUE .....</b>	<b>27</b>
<b>Introduction .....</b>	<b>27</b>
Méthodes de calcul.....	28
Remarques préliminaires .....	28
<b>1.1 Complexe neutre à motif phosphazène [CpP(R)<sub>2</sub>=N(R')]ZrX<sub>3</sub> .....</b>	<b>29</b>
1.1.1 Complexe parent [CpP(H) <sub>2</sub> =N(H)]ZrCl <sub>3</sub> .....	29



---

a.	Caractéristiques géométriques.....	30
b.	Nature de l'interaction Zr-N.....	30
c.	Estimation de l'énergie d'interaction.....	31
1.1.2	Effet des substituants.....	32
a.	Effet sur la géométrie (forme neutre avec interaction) .....	33
b.	Estimation de l'énergie d'interaction.....	33
<b>1.2</b>	<b>Complexes cationiques à motif phosphazène [CpP(R)<sub>2</sub>=N(R')]<sub>2</sub>ZrX<sub>2</sub><sup>+</sup> .....</b>	<b>37</b>
1.2.1	Complexe parent [CpP(H) <sub>2</sub> =N(H)]ZrCl <sub>2</sub> <sup>+</sup> .....	37
a.	Caractéristiques géométriques .....	38
b.	Distribution de charge .....	39
1.2.2	Effet des substituants.....	40
a.	Effet sur la géométrie .....	40
b.	Effet sur l'enthalpie libre de dissociation Zr-X .....	40
<b>Conclusion.....</b>	<b>42</b>	
<b>Tableau Récapitulatif 1 .....</b>	<b>43</b>	
<b>Tableau Récapitulatif 2 .....</b>	<b>44</b>	
<b>Figure récapitulative.....</b>	<b>45</b>	
<b>Bibliographie .....</b>	<b>46</b>	
<b>CHAPITRE 2</b>	<b>SYNTHÈSE DES LIGANDS .....</b>	<b>47</b>
<b>Introduction.....</b>	<b>47</b>	
<b>2.1</b>	<b>Ligands Cp-P=N.....</b>	<b>49</b>
2.1.1	Stratégie de synthèse .....	49
2.1.2	Etape 1 : Synthèse de la phosphine HR <sub>n</sub> CpPR <sub>2</sub> .....	50
a.	Dérivés fluorényles.....	50
b.	Dérivés tétraméthylcyclopentadiényles .....	51
c.	Bilan.....	51
2.1.3	Etape 2 : Formation de la liaison P=N (réaction de Staudinger) .....	51
a.	Azoture Me <sub>3</sub> SiN <sub>3</sub> .....	52
b.	Azotures aromatiques MesN <sub>3</sub> et PhN <sub>3</sub> .....	54
2.1.4	Caractéristiques des ligands HFluPPh <sub>2</sub> NAr .....	55
a.	En solution.....	55
b.	A l'état solide .....	57
2.1.5	Conclusion.....	58
<b>2.2</b>	<b>Ligands Cp-C-N=P / Cp-C-P=N .....</b>	<b>59</b>
2.2.1	Les fulvènes dans la littérature .....	59
a.	Synthèse des fulvènes .....	59
b.	Réactivité des fulvènes.....	61
2.2.2	Synthèse des fulvènes.....	63

---

2.2.3	Ligand Cp-C-P=N : addition d'un phosphore + réaction de Staudinger..	65
a.	Addition d'un phosphore sur les fulvènes .....	66
b.	Réaction de Staudinger .....	67
2.2.4	Ligand Cp-C-N=P : addition de phosphinimidures .....	68
a.	Synthèse des phosphinimidures.....	68
b.	Réaction des phosphinimidures sur les fulvènes.....	69
2.2.5	Conclusion .....	71
<b>2.3</b>	<b>Ligands Cp-Si-N=P .....</b>	<b>71</b>
2.3.1	Stratégie de synthèse .....	72
2.3.2	Deux voies de synthèse en deux étapes .....	72
a.	Voie A : Si-Cp avant Si-N .....	72
b.	Voie B : Si-N avant Si-Cp.....	73
c.	Bilan.....	74
2.3.3	Caractéristiques des ligands $HR_nCpSiMe_2NPR_3$ .....	75
a.	En solution.....	75
b.	A l'état solide.....	75
2.3.4	Conclusion .....	78
	<b>Conclusion .....</b>	<b>79</b>
	<b>Bibliographie.....</b>	<b>81</b>
	<b>CHAPITRE 3 COMPLEXATION .....</b>	<b>83</b>
<b>3.1</b>	<b>Introduction bibliographique.....</b>	<b>83</b>
3.1.1	Choix des précurseurs métalliques .....	84
a.	Critères généraux.....	84
b.	Dérivés chloro $MCl_4L_n$ .....	84
c.	Dérivés amido $M(NR_2)_4$ .....	84
d.	Dérivés mixtes amido/chloro $M(NR_2)_{4-x}X_xL_n$ .....	85
e.	Dérivés alkyles $MR_4$ .....	86
3.1.2	Les principales voies de complexation.....	87
a.	Transmétallation.....	87
b.	Déhalosilylation.....	90
c.	Amine élimination.....	91
d.	Alcane élimination .....	93
e.	Bilan des différentes méthodes.....	94
3.1.3	Bilan : choix des précurseurs et des méthodes.....	95
<b>3.2</b>	<b>Synthèse des complexes .....</b>	<b>95</b>
3.2.1	Transmétallation .....	96
a.	Lithiation des ligands Cp-Si-N=P .....	96
b.	Lithiation du ligand HFluPPh <sub>2</sub> NMes .....	99
c.	Réaction des complexes lithium avec des précurseurs chloro ou mixtes amido/chloro ....	100
d.	Conclusion.....	100
3.2.2	Amine élimination.....	101
3.2.3	Alcane élimination.....	101

---

a. Ligands Cp-Si-N=P.....	102
b. Ligands Cp-P=N.....	103
<b>3.3 Caractérisation des complexes .....</b>	<b>105</b>
3.3.1 Complexe (Me <sub>4</sub> CpSiMe <sub>2</sub> NPtBu <sub>3</sub> )Zr(CH <sub>2</sub> Ph) <sub>3</sub> .....	106
a. Données RMN.....	106
b. Données RX.....	106
c. Mode de coordination du noyau cyclopentadiényle.....	107
d. Mode de coordination des benzyles.....	108
e. Interaction phosphazène-métal.....	110
3.3.2 Caractérisation des complexes (FluPPh <sub>2</sub> NAr)Zr(CH <sub>2</sub> Ph) <sub>2</sub> et (FluPPh <sub>2</sub> NPh)Zr(CH <sub>2</sub> Ph) <sub>3</sub> .....	110
a. Données RMN.....	110
b. Données RX.....	111
c. Mode de coordination des benzyles.....	112
d. Mode de coordination du fluorényle.....	113
e. Interaction phosphazène-métal.....	117
f. Bilan : identité des complexes.....	118
g. Mécanisme de complexation.....	120
<b>3.4 Conclusion .....</b>	<b>122</b>
<b>Bibliographie .....</b>	<b>125</b>
<b>CONCLUSION.....</b>	<b>129</b>

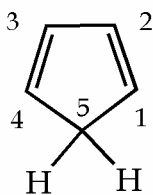
## NOTATIONS

### Abréviations, acronymes et symboles

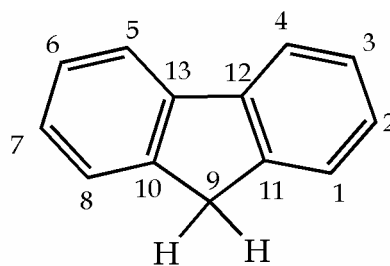
$\eta$	haptacité
$\lambda$	valence de l'atome
$\sigma$	coordination de l'atome
AcOH	acide acétique
AREPs	Averaged Relativistic Effective Potentials
BuLi	butyllithium
C	concentration
CGC	Catalyseur à Géométrie Contrainte
COSY	COrrrelated SpectroscopY
DBF	dibenzofulvène
DFT	Density Functional Theory
DME	diméthoxyéthane
DMFU	diméthylfulvène
DMSO	diméthylsulfoxyde
EI	impact électronique
Et	éthyle
Et <sub>2</sub> O	diéthyléther
FAB	perfluoroarylborane
h	heure
H <sub>2</sub> Cp	cyclopentadiène (C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> )
H <sub>2</sub> Flu	fluorène
H <sub>2</sub> Me <sub>4</sub> Cp	2,3,4,5-tétraméthylcyclopenta-2,4-diène
HCp	cyclopentadiényle (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HFlu	fluorényle (C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> )
HMe <sub>4</sub> Cp	2,3,4,5-tétraméthylcyclopenta-2,4-diényl
iPr	isopropyle
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence
iPrOH	isopropanol
KHMDS	potassium hexaméthylidisilazane
LiHMDS	bis(triméthylsilyl)amidure de lithium
liq	liquide
litt	littérature
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
M	mol.L <sup>-1</sup>
MAO	méthylaluminoxane
Me	méthyle
Me <sub>4</sub> CpH	2,3,4,5-tétraméthylcyclopentadiényl

MeLi	méthyllithium
Mes	mésityle (2,4,6-triméthylphényle)
MesLi	mésityllithium(2,4,6-triméthylphényllithium)
min	minute
NBO	Natural Bond Orbital
PE	polyéthylène
PEbd	polyéthylène basse densité
PEhd	polyéthylène haute densité, l = linéaire
Ph	phényle
R	groupement général
rdt	rendement
RMN	résonance magnétique nucléaire
RX	rayons X
SM	spectrométrie de masse
sol	solide
TA	température ambiante
tBu	tertiobutyle
tBuLi	tertiobutylolithium
T <sub>eb</sub>	température d'ébullition
T <sub>fus</sub>	température de fusion
THF	tétrahydrofurane
TMA	triméthylaluminium
TMEDA	tétraméthyléthylènediamine
TMF	tétraméthylfulvène
TMS	tétraméthylsilane
UPS	Université Paul Sabatier (Toulouse III)

## numérotation des carbones du cyclopentadiène et du fluorène



cyclopentadiène



fluorène

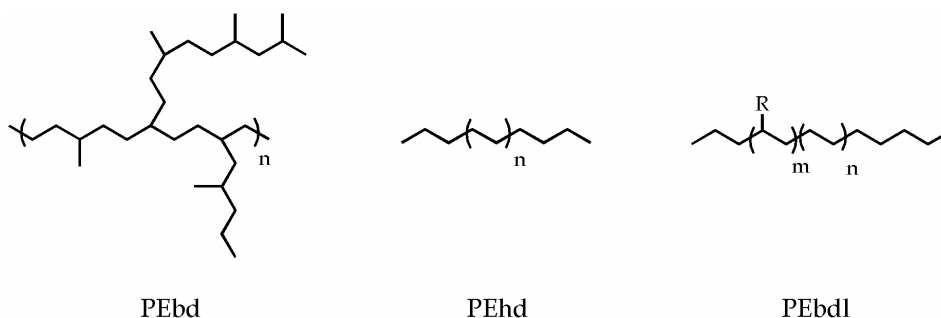
## INTRODUCTION

### I.1 50 ans de polymérisation des oléfines

#### I.1.1 Tant qu'il y aura du pétrole...

La polymérisation des oléfines constitue un enjeu industriel majeur, en terme de tonnage (production > 80 Mt attendue pour 2005) et d'applications. Les "plastiques" ont en effet envahi notre univers quotidien, des emballages (films, sacs, bouteilles), aux textiles (moquettes), en passant par les matériaux pour l'automobile (parechoc, habitacle) ou encore la cablerie téléphonique. Les propriétés requises (transparence/opacité, rigidité/souplesse, résistance thermique, aux chocs...) dépendent du procédé de fabrication (polymérisation et traitements).

Les polyéthylènes basse densité PEbd sont obtenus par un procédé haute température/haute pression par polymérisation radicalaire. Ils possèdent un taux élevé de ramifications de taille variable (*Figure I.1*).



**Figure I.1** Principales classes de polyéthylène : polyéthylène basse densité (PEbd), haute densité (PEhd), basse densité linéaire (PEbdl).

Le polyéthylène haute densité PEhd est au contraire un polymère linéaire, produit par catalyse Ziegler-Natta. La copolymérisation avec une  $\alpha$ -oléfine plus

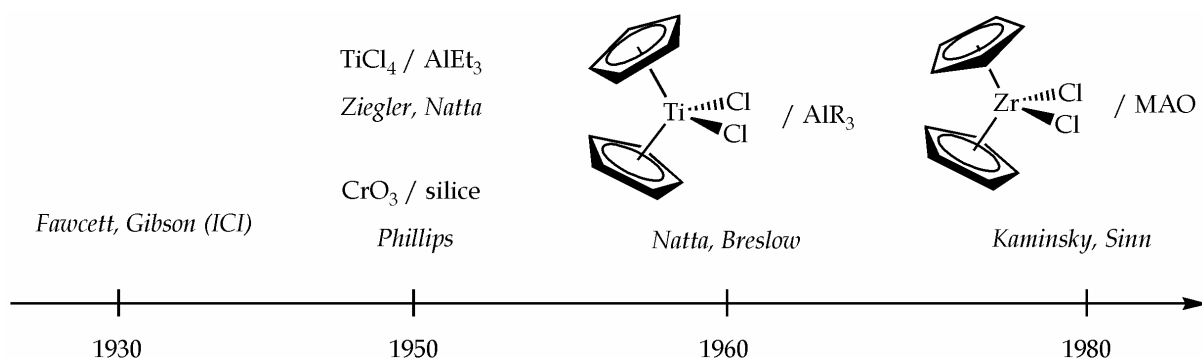
longue (1-octène par exemple) permet d'obtenir dans les mêmes conditions un polyéthylène basse densité linéaire PEbdl (*Figure I.1*).

### I.1.2 Les pionniers

La fabrication industrielle du polyéthylène ne s'est développée qu'à partir de 1933 lorsque Fawcett et Gibson (pour la société ICI) découvrent la polymérisation haute pression radicalaire de l'éthylène (*Figure I.2*). A 200°C et sous 1000 bars, le processus est initié par des traces d'oxygène, conduisant à un polyéthylène ramifié de faible densité (PEbd). Dès 1939 une usine est installée pour fournir du polyéthylène, utilisé comme isolant électrique des câbles dans les systèmes radars britanniques pendant la Seconde Guerre Mondiale.

Il faut attendre le début des années 50 pour les procédés catalytiques basse pression avec les catalyseurs "Ziegler", à base d'alkylaluminium  $AlR_3$  et de chlorure de titane  $TiCl_4$ , qui produisent un PEhd de grande masse moléculaire à température ambiante et pression atmosphérique<sup>(1)</sup>. Ces catalyseurs "Ziegler", utilisés par Natta pour la polymérisation du propène, ont permis à ce dernier d'obtenir un polypropylène isotactique (PPi). L'importance des travaux de Natta dans la connaissance et l'utilisation de ces systèmes lui a valu d'être associé à Ziegler dans leur désignation : catalyseurs "Ziegler-Natta", ainsi que pour le prix Nobel de chimie en 1963.

Parallèlement, Banks et Hogan (pour la société Phillips Petroleum) observent en 1951 la polymérisation de l'éthylène par des oxydes de chrome  $CrO_3$  sur silice activés thermiquement. Ces catalyseurs "Phillips" fournissent également du PEhd. Ces catalyseurs hétérogènes, perfectionnés, font l'objet de nombreux brevets et sont toujours intensivement exploités à l'heure actuelle.

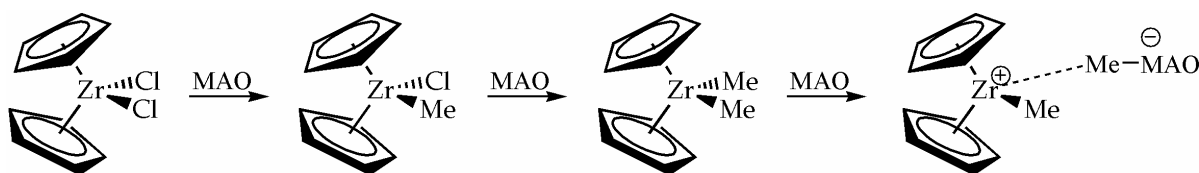


**Figure I.2** Les grandes étapes de l'histoire de la polymérisation des oléfines.

### I.1.3 Des catalyseurs de Ziegler au système métallocène-MAO

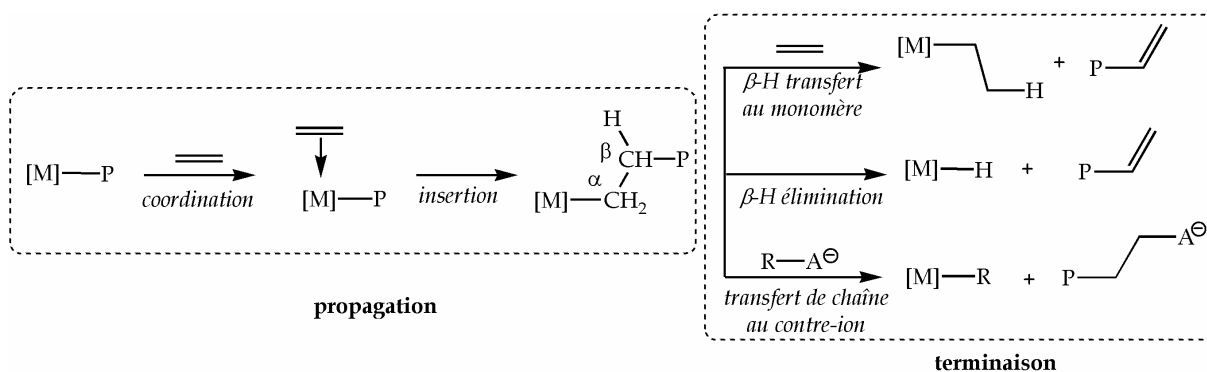
Indépendamment, les groupes de Natta<sup>(2)</sup> et de Breslow<sup>(3)</sup> réalisent en 1957 les premières catalyses homogènes de type Ziegler-Natta utilisant un métallocène  $(\text{HCp})_2\text{TiCl}_2$  ( $\text{H}_2\text{Cp}$  = cyclopentadiène) activé par des alkylaluminium  $\text{AlR}_3$ . Mais ce n'est que 20 ans plus tard que ces systèmes sont devenus réellement attrayants, lorsque Sinn et Kaminsky<sup>(4, 5)</sup> observent une augmentation spectaculaire de leur activité (jusque-là très réduite) en présence d'eau. L'hydrolyse partielle du triméthylaluminium (TMA) conduit en effet au méthylaluminoxane (MAO), qui peut activer les métallocènes du groupe 4 pour la polymérisation de l'éthylène et des  $\alpha$ -oléfinés. C'est le début des systèmes métallocène/MAO (Figure I.2).

Capables de polymériser l'éthylène avec une grande efficacité et homogénéité, ces catalyseurs ont également permis une meilleure compréhension du mécanisme, notamment l'identification de l'espèce active. Celle-ci est générée par l'action du cocatalyseur MAO sur le précatalyseur métallocène, pour former une paire d'ions entre un complexe alkyle métallocène cationique et un anion peu complexant dérivé du MAO (Figure I.3).



**Figure I.3** Génération de l'espèce active pour la polymérisation homogène de type Ziegler-Natta : méthylation puis cationisation du complexe métallocène  $(\text{HCp})_2\text{ZrCl}_2$ .

La croissance de la chaîne polymère nécessite la coordination du monomère oléfinique sur le complexe cationique, suivie de son insertion dans la liaison métal-carbone (polymère) (Figure I.4).

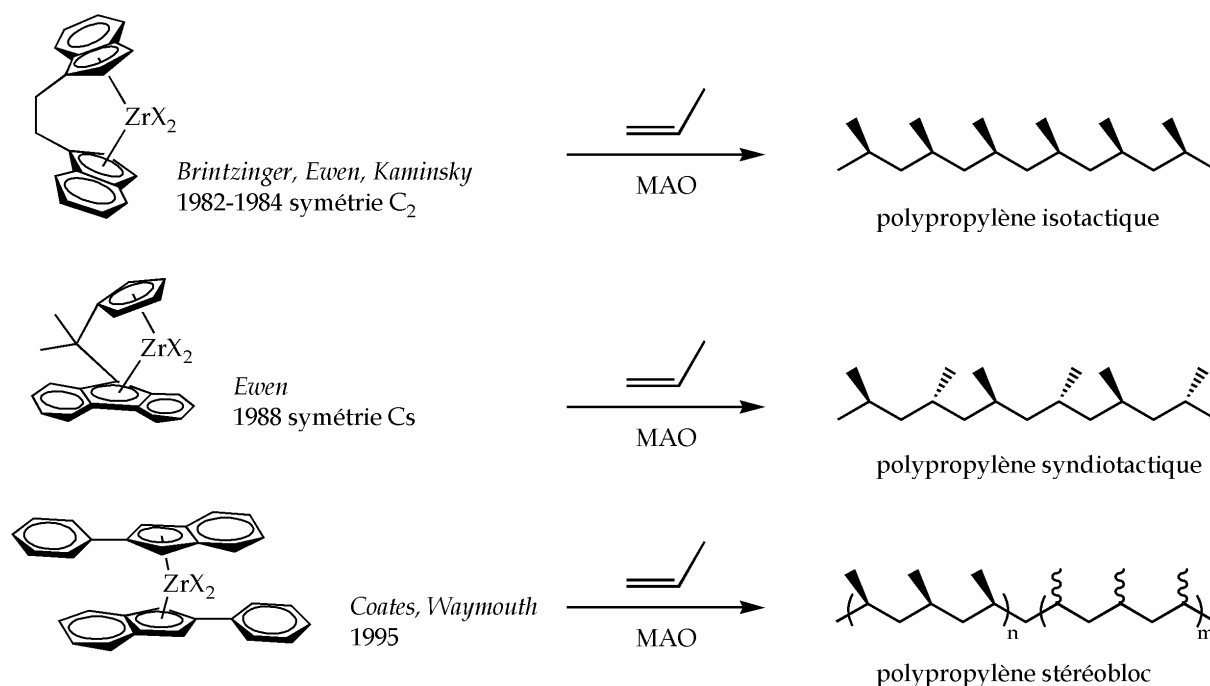


**Figure I.4** Mécanisme de polymérisation des oléfines par un métallocène activé par MAO.



La longueur des chaînes formées dépend des processus de terminaison. C'est majoritairement la  $\beta$ -H élimination qui est observée, le  $\beta$ -H transfert au monomère ou le transfert de la chaîne polymère au contre-ion sont beaucoup moins fréquents.

La polymérisation des  $\alpha$ -oléfines autres que l'éthylène a soulevé de nouveaux problèmes : ceux de la régiosélectivité et de la stéréosélectivité. La modularité du système a été exploitée pour contrôler la sélectivité en modifiant les caractéristiques électroniques, stériques et symétriques du complexe : les dérivés cyclopentadiényles ont été ainsi modifiés (nature, nombre, mixité) ; les deux noyaux ont également été pontés donnant naissance à une nouvelle famille de catalyseurs : les ansa-métallocènes. La *Figure I.5* donne des exemples de catalyseurs stéréosélectifs du polypropylène qui ont marqué l'histoire des métallocènes, comme les catalyseurs de Brintzinger et Kaminsky<sup>(6-8)</sup>, Ewen<sup>(9, 10)</sup>, Coates et Waymouth<sup>(11)</sup>.

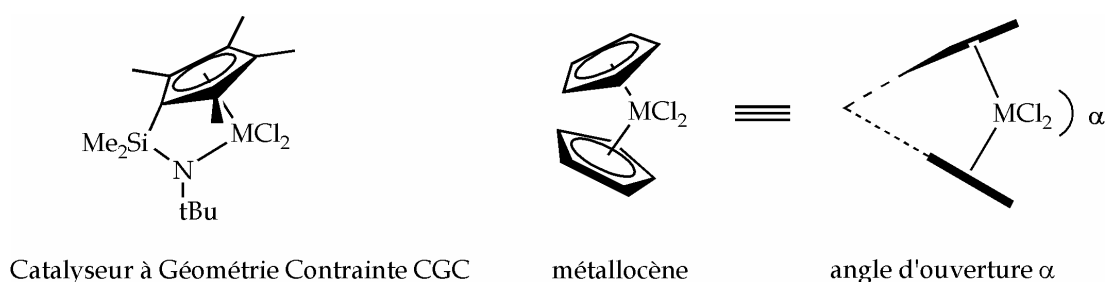


**Figure I.5** Exemples de catalyseurs de polymérisation stéréosélective du polypropylène PP.

### I.1.4 Des Catalyseurs à Géométrie Contrainte aux non-Cp

Le domaine connaît alors un formidable essor, les systèmes existants sont optimisés et la recherche de nouveaux catalyseurs est en pleine expansion, débouchant sur les Catalyseurs à Géométrie Contrainte (CGC) développés par les concurrents Dow<sup>(12, 13)</sup> et Exxon<sup>(14, 15)</sup>. Le design original de ces catalyseurs avait été introduit par Bercaw<sup>(16)</sup> en 1990 avec le scandium. Le premier dérivé au titane est

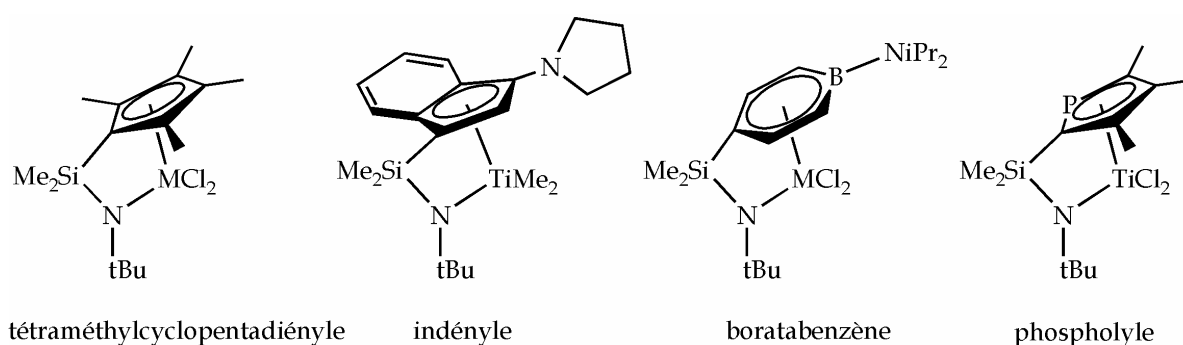
synthétisé par Okuda<sup>(17)</sup> la même année (*Figure I.6*). Dans ces complexes l'angle d'ouverture  $\alpha$  du site actif est encore plus grand que pour les métallocènes, ce qui permet une meilleure incorporation d' $\alpha$ -oléfines, plus longues et plus encombrées que l'éthylène ou le propylène (le styrène ou le 1-octène par exemple)<sup>(18)</sup>.



**Figure I.6** Meilleure ouverture des CGC par rapport aux métallocènes.

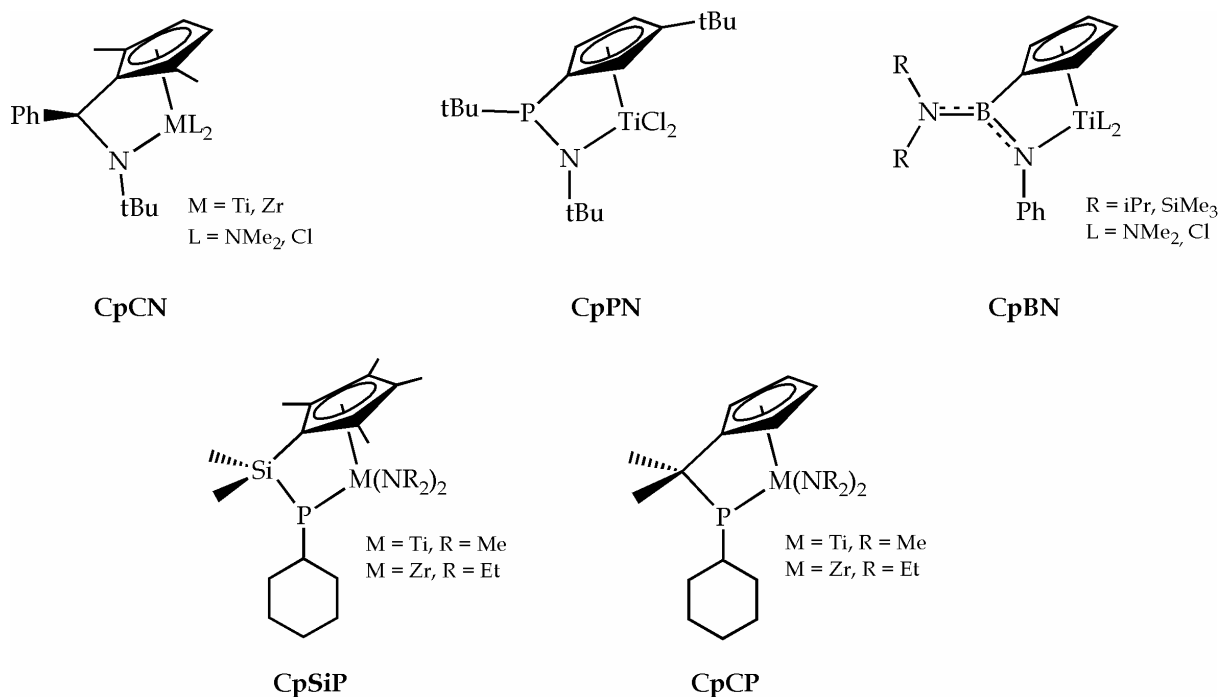
Ces catalyseurs offrent en outre une meilleure stabilité vis-à-vis de la température et du cocatalyseur MAO que les métallocènes, et produisent généralement des polymères de masse molaire plus importante.

De nombreuses variations structurales du CGC ont été proposées, à commencer par le noyau cyclopentadiényle  $HR_nCp$  : tétraméthylcyclopentadiényle  $HMe_4Cp$ , indényle  $HInd$ , fluorényle  $HFlu$ , ou analogues comme les boratabenzènes et phospholyles (*Figure I.7* <sup>(19-21)</sup>).



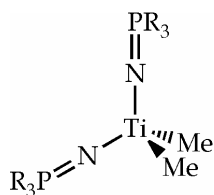
**Figure I.7** Exemples de modifications du noyau cyclopentadiényle.

L'enchaînement "CpSiN" du premier CGC a également été modifié au niveau du pont et du groupement donneur. La *Figure I.8* donne des exemples de systèmes  $CpC_nN$ <sup>(22-27)</sup> ( $n = 0, 2$ ),  $CpPN$ <sup>(28)</sup>,  $CpBN$ <sup>(29, 30)</sup>,  $CpSiP$ <sup>(31)</sup>,  $CpCP$ <sup>(22)</sup>....



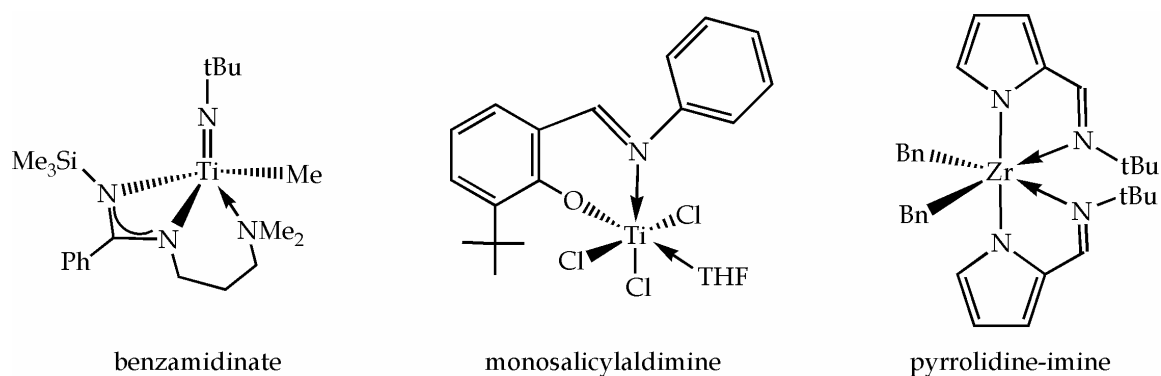
**Figure I.8** Exemples de modifications du pont Cp-Si-N : CpCN<sup>(23)</sup>, CpPN<sup>(28)</sup>, CpBN<sup>(30)</sup>, CpSiP<sup>(31)</sup>, CpCP<sup>(22)</sup>.

La tendance actuelle est au remplacement du Cp<sup>(32-34)</sup> par d'autres ligands présentant des analogies stériques et électroniques, comme les phosphinimides  $\text{R}_3\text{P}=\text{N}^-$  développés par le groupe de Stephan<sup>(35-49)</sup> (Figure I.9).



**Figure I.9** Exemple d'un complexe du titane non-Cp. Le Cp est remplacé par un phosphinimide, analogue stérique et électronique.

La coordinence 4 classique des complexes du groupe 4 évolue elle aussi : par la coordination de ligands chélatants, des complexes penta-, hexa- et même heptacoordinés ont été synthétisés, et s'avèrent actifs pour la polymérisation des oléfines. Plusieurs exemples sont donnés Figure I.10.



**Figure I.10** Exemples de complexes du groupe 4 de coordination supérieure à 4 : benzamidinate<sup>(50)</sup>, monosalicylaldimine<sup>(51)</sup>, pyrrolidine-imine<sup>(52)</sup>.

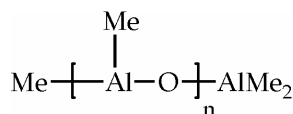
### I.1.5 Les autres métaux de transition

Les métaux du groupe 4 sont certainement les plus utilisés, mais d'autres groupes ont été explorés. Rappelons que le premier CGC décrit était un complexe du scandium (groupe 3)<sup>(16)</sup>. Comme les complexes neutres du groupe 3 sont isoélectroniques des analogues cationiques du groupe 4 ( $[(\text{HCp})_2\text{ScR}]$  comparable à  $[(\text{HCp})_2\text{ZrR}]^+$ ), ils sont donc potentiellement directement des catalyseurs, ne nécessitant pas de cocatalyseur. Dans les faits l'activité est très faible, une voie de désactivation fréquemment observée étant la dimérisation. Plusieurs revues présentent les résultats pour la polymérisation pour les différents groupes de métaux<sup>(33, 34, 53)</sup>. D'une manière générale l'activité catalytique est modérée voire faible pour les autres métaux que le groupe 4, exception faite de cas particuliers et du groupe 6 (Cr, Mo, W)<sup>(53)</sup> qui forme une famille de catalyseurs très actifs (catalyseurs Phillips). On peut enfin mentionner les métaux du groupe 10 (Ni, Pd), très performants pour l'oligomérisation de l'éthylène (procédé SHOP = Shell Higher Olefin Process). La formation de chaînes longues (propagation) est en effet limitée dans ce cas par les réactions de terminaison type  $\beta$ -H élimination, fréquentes pour ces métaux. De l'analyse des différents catalyseurs décrits dans la littérature, plusieurs points apparaissent essentiels pour assurer une catalyse efficace de la polymérisation des oléfines : un déficit électronique important sur le centre métallique (espèce en général à 14 électrons), un site de coordination vacant, et un centre métallique de préférence positif afin d'accroître l'électrophilie du site actif et éviter la dimérisation. C'est pourquoi les catalyseurs à base métaux du groupe 4, qui présentent toutes ces caractéristiques, sont si efficaces.

### I.1.6 Du MAO au FAB

Le cocatalyseur est un élément déterminant du système catalytique des complexes des métaux du groupe 4. Il assure en effet la transformation du précurseur du catalyseur, et devient partie intégrante de la paire cation catalytiquement actif/anion. Il est donc susceptible d'influer de manière significative sur les caractéristiques de polymérisation, et par conséquent sur les propriétés du polymère formé<sup>(54)</sup>.

Les alkylaluminium, incluant les trialkylaluminium et les chlorures d'alkylaluminium, étaient des composants essentiels dans la catalyse hétérogène de Ziegler-Natta classique, ainsi que dans les premières catalyses homogènes<sup>(3, 55)</sup> ((HCp)<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> + Et<sub>2</sub>AlCl). Ils ont laissé la place au MAO, oligomère de méthylaluminoxane (*Figure I.11*), pierre d'angle du développement des métallocènes<sup>(4, 5, 56-58)</sup>. Le MAO est formé par addition contrôlée d'eau sur AlMe<sub>3</sub> (TMA). La structure du MAO n'est toujours pas élucidée, il existe des équilibres en solution entre différentes formes oligomères et clusters, du TMA libre et associé.



**Figure I.11** Formule semi-développée du méthylaluminoxane (MAO).

Malgré sa très grande efficacité, on cherche des substituts au MAO, pour pallier ses forts inconvénients : très faible solubilité dans les solvants aliphatiques, très mauvaise stabilité en solution, présence de TMA résiduel qui a des effets notables sur l'activité (ce dernier point est résolu par l'obtention de MAO sans passer par l'hydrolyse mais par des moyens thermiques ou catalytiques)<sup>(59)</sup>, sans parler de la quantité énorme nécessaire (rapport aluminium / métal de 10<sup>4</sup> à 10<sup>5</sup>). Du point de vue économique, le coût du cocatalyseur est très souvent supérieur à celui du précatalyseur. L'hydrolyse d'un mélange de TMA et TIBA (trisisobutylaluminium) ou d'un autre alkylaluminium fournit du MMAO (MAO Modifié). Le MMAO est moins onéreux et présente à la fois une meilleure solubilité dans les solvants aliphatiques et une stabilité accrue en solution. Les résultats pour la polymérisation sont bons, bien qu'inférieurs à ceux de MAO<sup>(60)</sup>.

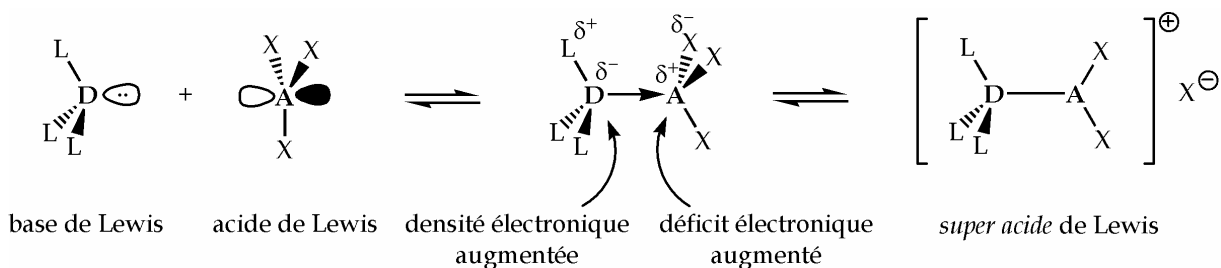
D'autres cocatalyseurs très performants ont été développés pour former des espèces cationiques actives bien définies à partir des systèmes homogènes métallocènes, ansa-métallocènes, CGC etc.... Les perfluoroarylboranés (FAB) B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub><sup>(61-63)</sup>, ou les perfluoroarylalanés Al(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, utilisés dès les années 90 en combinaison avec les complexes du groupe 4, assurent une polymérisation extrêmement efficace. Les alanes et les boranes réagissent avec les complexes du groupe 4 par échange d'un alkyle, conduisant à une paire d'ions. En augmentant l'encombrement stérique de ces composés on favorise la dissociation de la paire

d'ions, donc on augmente l'activité du complexe cationique<sup>(64)</sup>. L'inconvénient majeur des fluoroalanes réside dans leur synthèse, à cause de la présence de solvant donneur résiduel. L'élimination complète du solvant fournit des dérivés peu stables thermiquement, voire explosifs. Un autre type de catalyseurs fait l'objet de recherches actives : les sels de trityle ou d'ammonium, borate ou aluminate :  $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ <sup>(65, 66)</sup>,  $[\text{HNRR}'_2]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ <sup>(67-69)</sup>,  $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ <sup>(70)</sup>. Ils réagissent de manière irréversible avec les complexes du groupe 4. Le cation trityle agit par abstraction d'un alkyle ou d'un hydrure, et les ammoniums par protonolyse. Ces nouveaux cocatalyseurs neutres et anioniques ont permis l'isolement de complexes cationiques métallocènes, parfois même leur cristallisation.

## I.2 Design d'un nouveau type de catalyseur

### I.2.1 Les concepts

L'objectif était de synthétiser un complexe original du groupe 4 qui pourrait catalyser la polymérisation des oléfines. Comme cela a été mentionné précédemment, la plupart des complexes du groupe 4 utilisés pour la catalyse homogène de polymérisation des oléfines sont en réalité des précatalyseurs, qui nécessitent l'emploi d'un cocatalyseur pour former l'espèce active. Une des idées à la base de ce travail s'appuie sur les résultats de Denmark et Corey<sup>(71-75)</sup> en synthèse organique. Ils ont montré qu'une base de Lewis peut, au lieu de diminuer le déficit électronique d'un acide de Lewis, l'exacerber au contraire. La *Figure I.12* explique ce résultat paradoxal.

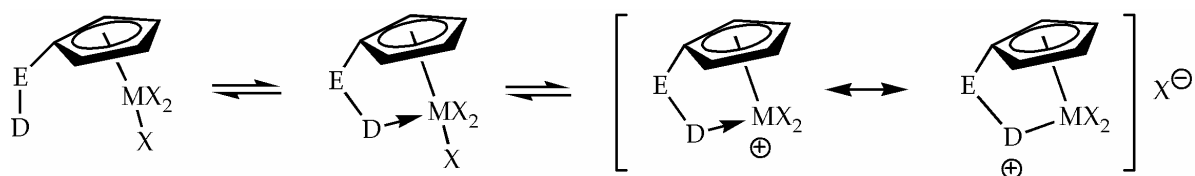


**Figure I.12** Activation d'un acide de Lewis  $\text{AX}_3$  par une base de Lewis  $\text{DL}_3$ .

L'interaction donneur-accepteur conduit à un transfert de densité électronique du donneur  $\text{D}$  vers l'accepteur  $\text{A}$ . Avec des espèces polyatomiques, ces transferts de densité se reportent également sur les ligands périphériques. Il en résulte un

accroissement du déficit électronique du centre accepteur **A**, dont le caractère acide de Lewis augmente. Les liaisons entre le centre accepteur **A** et les ligands **X** s'en trouvent activées. L'ionisation d'une de ces liaisons constitue un cas extrême, conduisant à une espèce cationique *super acide* de Lewis.

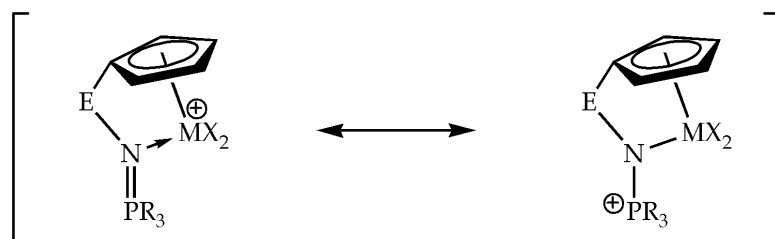
C'est ce concept que l'on a voulu transposer aux complexes de type CGC des métaux du groupe 4. L'acide de Lewis à activer est bien sûr le centre métallique **M**, et le rôle de base de Lewis est joué par un groupement donneur **D** sur le bras (*Figure I.13*).



**Figure I.13** Autoactivation d'un complexe de type CGC pour la polymérisation des oléfines. **D** = groupement donneur (base de Lewis), **M** = métal du groupe 4 (acide de Lewis).

Ce dernier ne serait pas lié de façon permanente au centre métallique comme dans les CGC classiques (amidure) mais de façon labile, par une interaction intramoléculaire réversible. Idéalement, l'interaction entre le groupement donneur **D** et le centre métallique permettrait au complexe de "s'autoactiver", jusqu'à l'ionisation d'une liaison métal **M** - ligand **X**. L'ionisation sera de toute façon facilitée lors de l'ajout d'un cocatalyseur, non seulement par l'activation d'une liaison **M-X**, mais aussi par la stabilisation de l'espèce cationique formée.

Un groupement donneur **D** capable de délocaliser la charge positive engendrée sur le métal favorisera l'activation du complexe. La fonction phosphazène  $R_3P=NR'$  nous a semblé particulièrement adaptée, car elle possède un excellent caractère donneur, et permet la délocalisation des charges. L'espèce cationique sera stabilisée par cette délocalisation, ce qui devrait favoriser l'équilibre dans le sens de sa formation (*Figure I.14*).



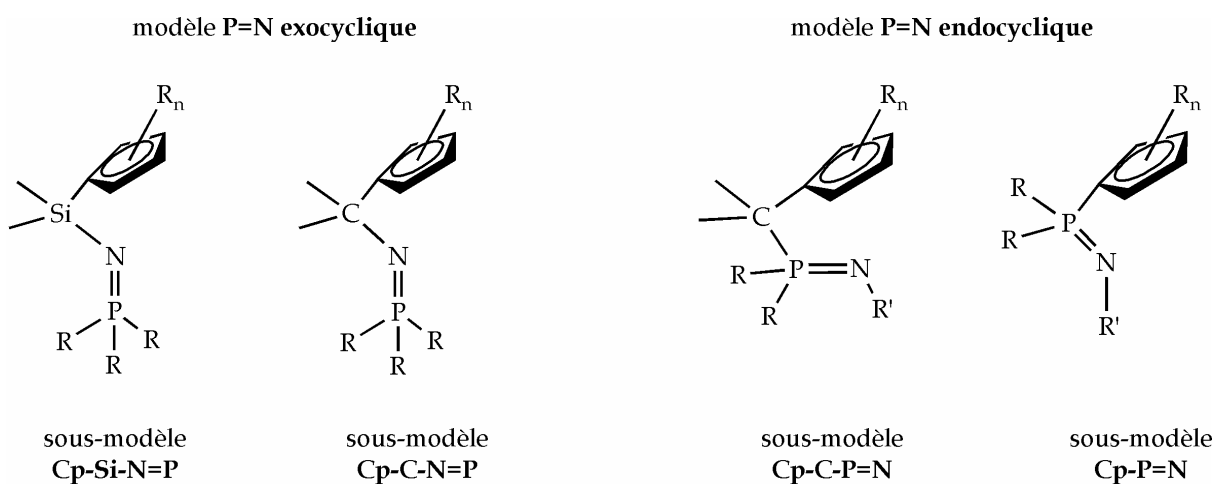
**Figure I.14** Stabilisation par délocalisation de la charge positive sur la fonction phosphazène.

Ce type de structure est par ailleurs particulièrement modulable, ce qui permettra d'en ajuster les propriétés électroniques et stériques. Différents modèles ont été imaginés dans ce but.

## I.2.2 Modèles envisagés

Les différents éléments du complexe sont les suivants : un noyau cyclopentadiényle, une fonction phosphazène, un lien (pont) entre les deux éléments, un métal du groupe 4 (Ti, Zr), des ligands X. La stratégie adoptée consiste à synthétiser d'abord le ligand cyclopentadiényle - pont - fonction phosphazène, puis à complexer celui-ci sur un métal du groupe 4.

Deux modèles de ligands ont été envisagés, selon que la fonction phosphazène est endo- ou exocyclique (cycle formé avec le métal dans le complexe). Chaque modèle regroupe des sous-modèles, classés selon la nature du pont, dans lesquels on peut faire varier également le noyau cyclopentadiényle, les substituants R du phosphore, R' de l'azote (pour le modèle endocyclique seulement) (*Figure I.15*).



**Figure I.15** Modèles et sous-modèles de ligands envisagés.

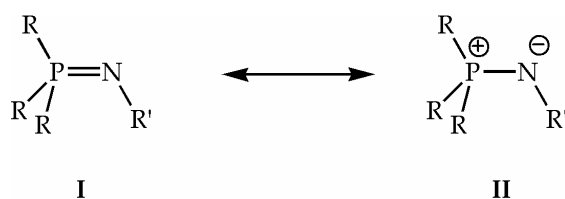
En jouant sur tous ces paramètres on pourra adapter les propriétés électroniques et stériques de ces complexes. Le choix des différents éléments constitutifs est discuté au *Chapitre 2, Synthèse des ligands*. Dans le paragraphe suivant les principales propriétés de la fonction phosphazène sont présentées, ainsi que les aspects majeurs de sa chimie de coordination.



### I.2.3 Fonction phosphazène

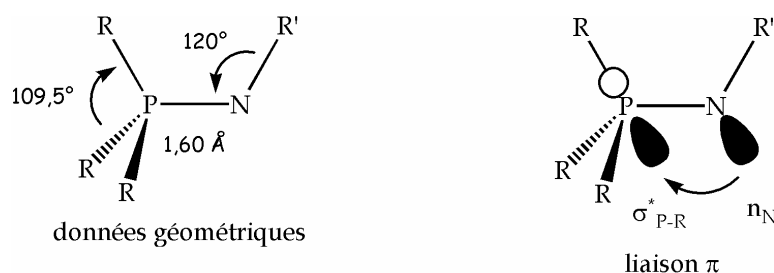
Les composés intégrant une fonction phosphazène sont appelés indifféremment phosphinimines, phosphazènes, ou iminophosphoranes. Deux principales voies de synthèse mènent aux phosphazènes : réactions de Staudinger et de Kirsanov. Elles seront présentées dans le *Chapitre 2, Synthèse des ligands*.

On peut décrire la fonction phosphazène sous deux formes mésomères limites : **I**, sans séparation de charge et une liaison double azote-phosphore, et **II**, avec séparation de charge et une liaison simple azote-phosphore (*Figure I.16*).



**Figure I.16** Formes mésomères d'un phosphazène.

Les données RX montrent que la structure est mieux représentée par la forme **I** sans séparation de charge. La longueur de la liaison P-N est en effet comprise entre 1,54 et 1,64 Å (somme des rayons covalents 1,84 Å), ce qui prouve son caractère multiple. L'azote est hybridé  $sp^2$ , avec un angle P-N-R' d'environ  $120^\circ$  tandis que le phosphore possède un environnement tétraédrique avec des angles d'environ  $109,5^\circ$  entre les substituants R<sup>(76,77)</sup> (*Figure I.17*).



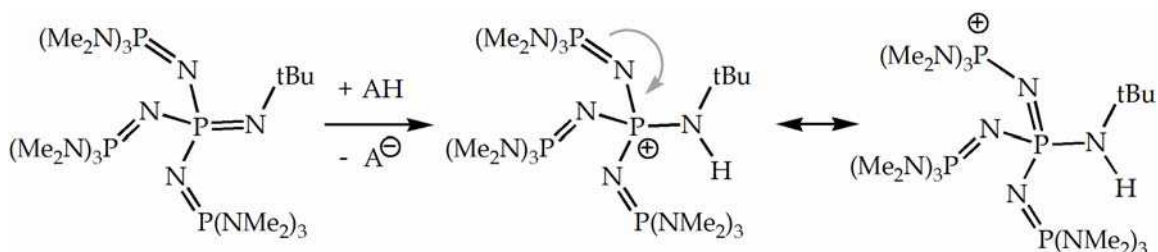
**Figure I.17** Structure géométrique de la fonction phosphazène et nature de l'interaction  $\pi$ .

Cette représentation est soutenue également par des calculs théoriques qui montrent une population de recouvrement significative entre le phosphore et l'azote. Paradoxalement, la barrière de rotation autour de la liaison phosphore-azote est relativement faible (environ 8 kcal.mol<sup>-1</sup>), et le moment dipolaire important (environ 5 D), ce qui est en faveur de la forme **II** (liaison simple et polarisée). Ce sont les études théoriques qui ont permis de mieux comprendre la nature de la liaison

phosphore-azote, en particulier la composante de symétrie  $\pi$ <sup>(78, 79)</sup>. Une hyperconjugaison négative entre le doublet libre de l'azote  $n_N$  et une orbitale antiliante phosphore-substituant R  $\sigma^*_{P-R}$  explique une rotation facile autour de la liaison phosphore-azote (existence de plusieurs orbitales  $\sigma^*_{P-R}$  disponibles), et le caractère multiple de la liaison par la rétrodonation de l'azote vers le phosphore via cette interaction<sup>(78, 79)</sup>.

D'un point de vue spectroscopique la liaison phosphore-azote absorbe dans le domaine Infra Rouge entre 1150 et 1350  $\text{cm}^{-1}$ . La RMN  $^{31}\text{P}$  constitue un outil extrêmement précieux pour l'étude des phosphazènes, le signal du phosphore se situant entre - 10 et + 20 ppm<sup>(76)</sup>. Le recours à la RMN  $^{15}\text{N}$  est beaucoup moins fréquent, le signal se situant vers 70 - 100 ppm (référence  $\text{NH}_3$ ), avec une constante  $^1J_{PN}$  d'environ 30 Hz, qui corrèle avec le recouvrement de population de la liaison<sup>(80, 81)</sup>. Toutes ces valeurs dépendent bien entendu des substituants R du phosphore et R' de l'azote.

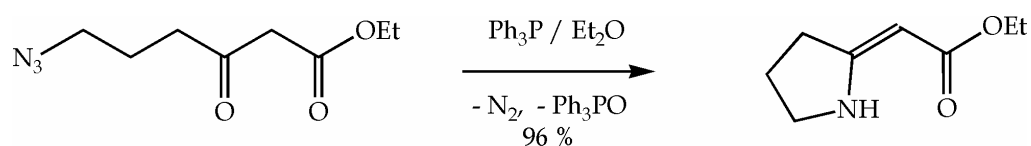
Bien que les phosphazènes  $\text{R}_3\text{P}=\text{N}-\text{R}'$  aient été décrits dès 1919 par Staudinger et Meyer<sup>(82)</sup>, leur chimie ne s'est vraiment développée que depuis ces trente dernières années<sup>(83, 84)</sup>. Les phosphazènes réagissent essentiellement par le doublet libre de l'azote, en tant que nucléophiles ou bases. Ce sont effectivement des bases neutres remarquables ; le réactif de Schwesinger<sup>(85, 86)</sup> (représenté *Figure I.18*) est ainsi comparable en pKa au potassium hexaméthylsilazane (KHMDs) (pKa = 26 dans le DMSO).



**Figure I.18** Base de Schwesinger.

Cette réactivité est mise à profit pour la synthèse d'amines primaires par réaction avec de l'eau (on forme l'oxyde de phosphine comme sous-produit) ; elle constitue en contre-partie une faiblesse de ces composés (sensibilité vis-à-vis de l'hydrolyse).

Les phosphazènes sont les analogues azotés des ylures de phosphore, ils réagissent pareillement avec de nombreux dérivés carbonyles pour former une imine (au lieu d'un alcène) par une réaction dite d'Aza-Wittig<sup>(87, 88)</sup>. Cette réactivité, décrite dès les premiers travaux de Staudinger<sup>(82)</sup>, a trouvé de nombreuses applications comme la synthèse de cycles azotés<sup>(77, 87)</sup> (*Figure I.19*).



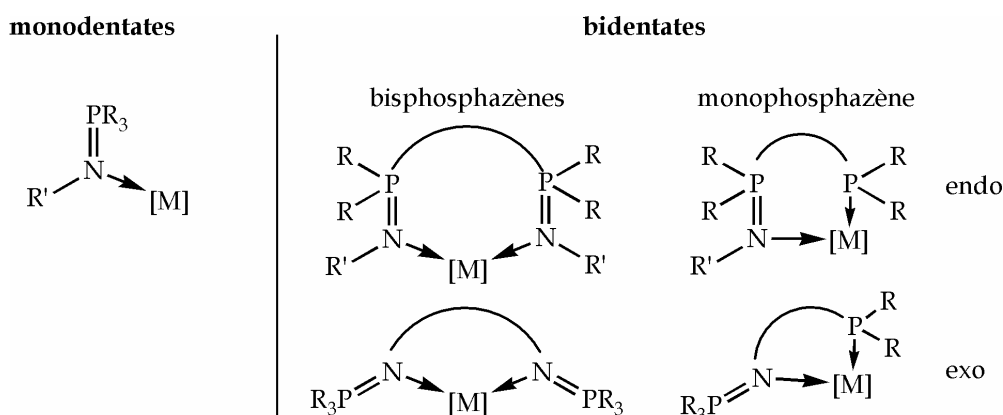
**Figure I.19** Exemple de réaction d'Aza-Wittig intramoléculeire<sup>(89)</sup>.

Les phosphazènes sont aussi de plus en plus utilisés comme ligands en chimie de coordination.

## I.2.4 Coordination des ligands à motif phosphazène

Les phosphazènes forment facilement des complexes avec la plupart des métaux : alcalins<sup>(90-92)</sup>, du groupe 4 (Ti, Zr)<sup>(93-98)</sup>, 6 (Mo, W)<sup>(99-101)</sup>, 8 (Fe, Ru)<sup>(102-109)</sup>, 9 (Co, Rh, Ir)<sup>(104, 110-117)</sup>, 10 (Ni, Pt, Pd)<sup>(96, 104, 112, 114, 118-131)</sup>, 11 (Cu)<sup>(92)</sup>, 12 (Zn, Hg)<sup>(132, 133)</sup>, lanthanides<sup>(134)</sup> et actinides<sup>(135)</sup>. Ils ont été testés pour l'oligomérisation et la polymérisation des oléfines<sup>(95, 104)</sup>, l'hydrogénation des oléfines<sup>(105, 107)</sup>, ou encore l'alkylation allylique<sup>(120)</sup>.

La nature de la liaison métal-phosphazène sera discutée plus en détail dans une étude théorique présentée au *Chapitre 1*, mais on peut la résumer par un excellent pouvoir  $\sigma$ -donneur et une faible capacité  $\pi$ -accepteur. Ces propriétés sont modulées par la nature des substituants. Quelques complexes phosphazènes monodentates ont été décrits, mais c'est surtout sous forme de chélates que les phosphazènes ont été utilisés, à commencer par des ligands bisphosphazènes<sup>(90, 91, 93, 97, 98, 102, 118-120, 129, 131, 132, 134-137)</sup> (*Figure I.20*).



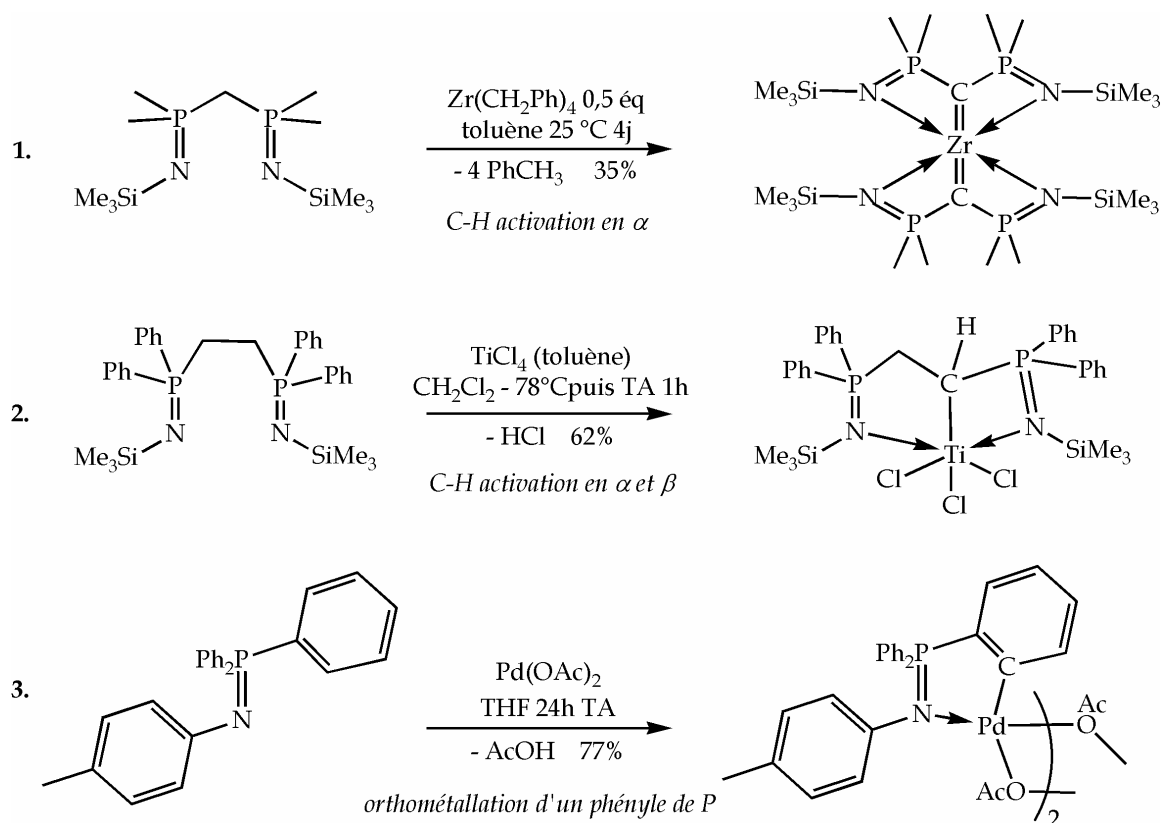
**Figure I.20** Ligands phosphazènes monodentates ou bidentates.

L'interaction phosphazène-métal est en effet favorisée sous forme de chélate, et de tels systèmes offrent de nombreuses possibilités : fonctions phosphazènes endo<sup>(90)</sup>,

91, 93, 97, 102, 109, 118, 119, 132, 134-136) ou, moins fréquemment, *exo*<sup>(120, 129, 137)</sup>, nature et longueur du lien – plus souvent carboné – entre ces deux fonctions...

Le motif phosphazène peut être relié par l'azote ou le phosphore à une autre fonctionnalité pour former des ligands chélatants monophosphazènes. La fonction associée la plus fréquemment rencontrée est une phosphine<sup>(96, 101, 105-107, 112-116, 124-128)</sup>, mais des amines<sup>(95, 104, 122, 123)</sup> ont également été utilisées (Figure I.20).

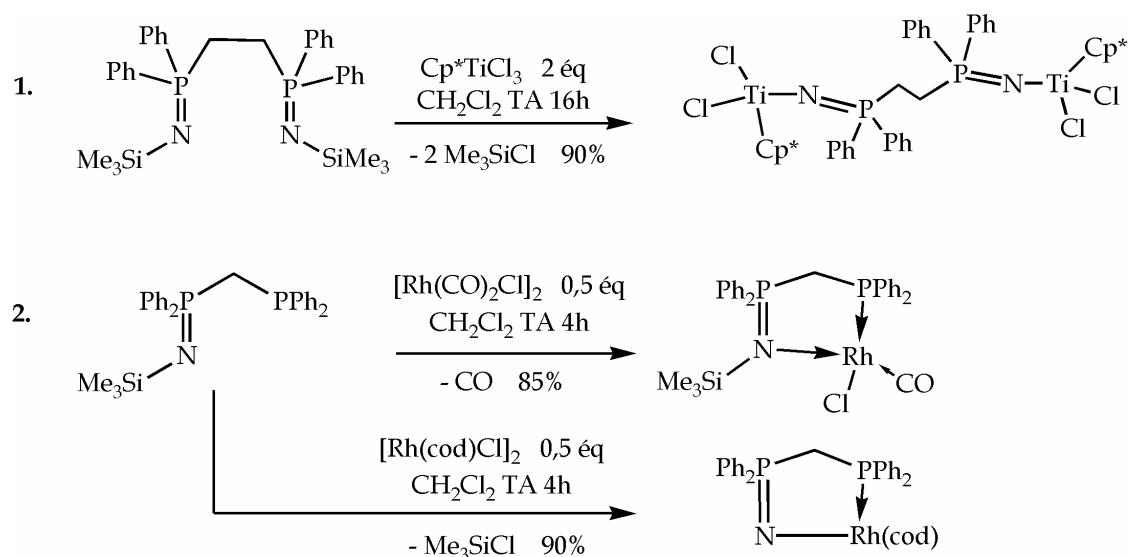
Dans certains cas on observe l'activation d'une liaison C-H en  $\alpha$  du phosphore, ou en  $\beta$ , lorsque la première position est impossible (orthoméallation d'un substituant phényle du phosphore par exemple). Cela conduit à la formation d'un cycle avec une coordination N,C. Trois exemples sont donnés Figure I.21. Dans les deux premiers exemples, une liaison C-H en  $\alpha$  du phosphore est activée, conduisant dans le premier cas à un complexe biscarbénique. Le troisième exemple illustre l'orthoméallation qui est parfois observée.



**Figure I.21** Exemples d'activation de liaison C-H en  $\alpha$  du phosphore (1 et 2)<sup>(97, 98)</sup> ou en  $\beta$  du phosphore (orthoméallation, 3)<sup>(133)</sup>.

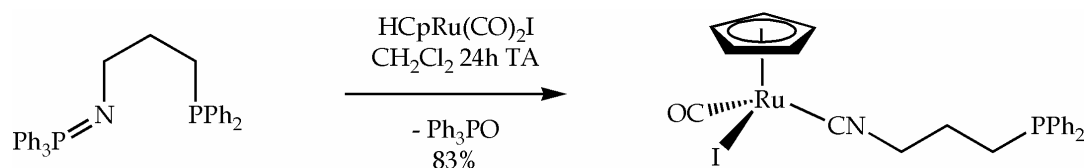
Lorsque le phosphazène est N-silylé et le précurseur métallique chloré, il se produit dans certains cas l'élimination d'un chlorosilane conduisant à un phosphinimidure (Figure I.22). Cette élimination dépend de la nature du métal. Elle est ainsi beaucoup plus fréquente avec les métaux du début de la série de transition comme le groupe 4 (titane, zirconium) (Figure I.22, exemple 1). C'est même une

méthode de choix qui a été utilisée avec succès par Cavell<sup>(96, 138)</sup> et Stephan<sup>(35, 36, 48, 49)</sup> pour la synthèse de complexes phosphinimidures du titane et du zirconium.



**Figure I.22** Réactivité des ligands phosphazènes N-silylés.

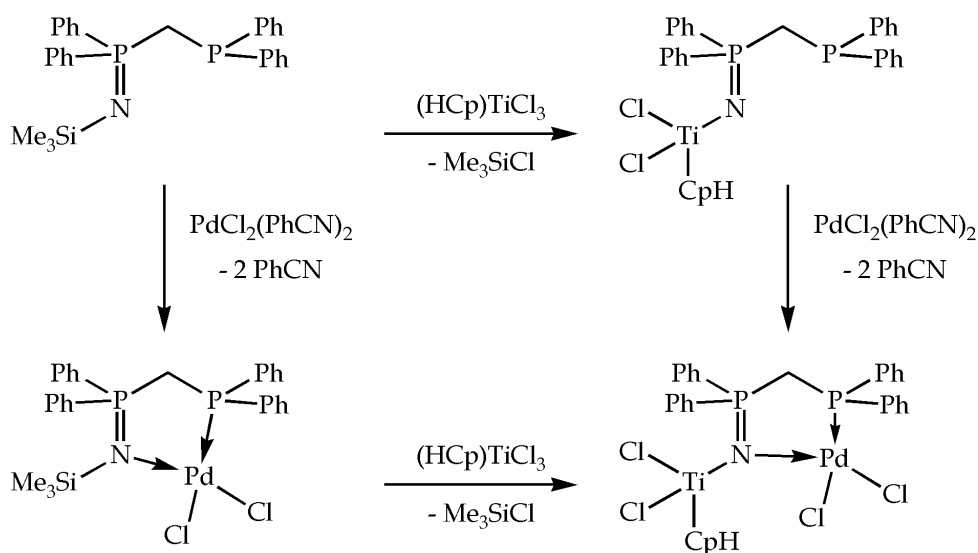
Les autres ligands liés au métal ont également une importance capitale. Sur l'exemple 2 de la *Figure I.22* (ligand bidentate phosphazène N-silylé-phosphine), l'utilisation du précurseur  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  conduit à l'élimination de chlorotriméthylsilane et à un complexe phosphinimidure, tandis qu'avec le précurseur  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$  la substitution d'un ligand carbonyle CO permet d'obtenir le complexe phosphazène. Cette différence de réactivité est expliquée par les auteurs par la plus grande propension à la substitution du carbonyle CO par rapport au cyclooctadiène cod. Remarquons en outre que l'élimination de chlorotriméthylsilane est rare pour ces métaux de la fin de la série de transition. Elle pourrait être assistée ici par la présence de la deuxième fonctionnalité (phosphine) du ligand. Les ligands carbonyle CO peuvent être substitués, mais également subir l'attaque d'un phosphazène comme l'illustre l'exemple de la *Figure I.23*.



**Figure I.23** Désoxygénation du ligand carbonyle transformé en isonitrile sous l'action d'un phosphazène<sup>(108)</sup>.

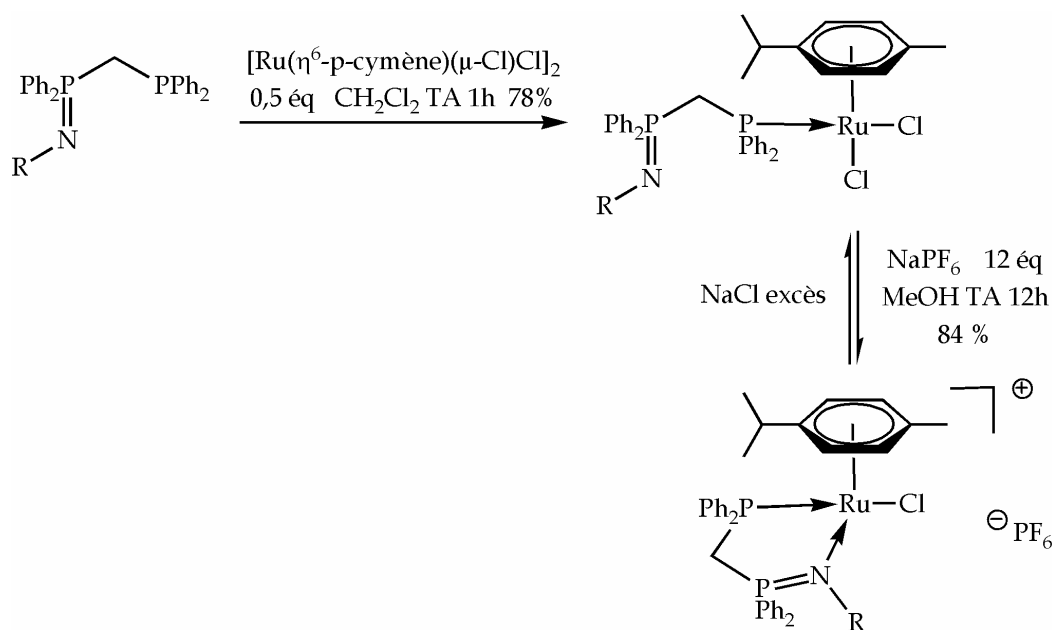
La réaction conduit au complexe isonitrile et à de l'oxyde de phosphine par une réaction de type Aza-Wittig.

Les ligands bidentates phosphazène-phosphine ont suscité un intérêt considérable grâce à l'association de deux centres fonctionnels dont les propriétés sont très différentes (phosphazène : centre dur, phosphine : centre mou). Cela a permis notamment la synthèse de complexes hétérobimétalliques. Un exemple de complexe Ti-Pd est donné sur la *Figure I.24*.



**Figure I.24** Synthèse d'un complexe hétérobimétallique Pd(II)-Ti(IV) avec un ligand hétérobidentate phosphazène-phosphine<sup>(96)</sup>.

Avec un métal mou le ligand se liera fortement par l'extrémité phosphine (centre mou), mais relativement faiblement par l'extrémité phosphazène (centre dur). On accède ainsi à un ligand hémilabile. Ces ligands sont particulièrement recherchés pour les applications en catalyse homogène, car la décoordination de la partie phosphazène permet la libération d'un site de coordination pour le substrat à transformer. Dans l'exemple de la *Figure I.25* seule la phosphine se coordine au métal dans un premier temps. Lorsque l'on forme le dérivé cationique la fonction phosphazène se coordine à son tour, permettant la stabilisation de cette espèce. Cette coordination est de plus réversible (moyennant un grand excès des réactifs dans les deux sens de l'équilibre).



**Figure I.25** Exemple de coordination d'un ligand bidentate phosphaz\u00e8ne-phosphine dans un complexe ruth\u00e9nium neutre et son analogue cationique. R =  $\text{p-C}_6\text{F}_4\text{CN}$ .<sup>(106)</sup>

### I.3 Organisation du manuscrit

Le *Chapitre 1* pr\u00e9sente les principaux r\u00e9sultats d'une \u00e9tude th\u00e9orique, pr\u00e9alable au travail exp\u00e9rimental, r\u00e9alis\u00e9e sur l'un des deux mod\u00e8les de ligand (mod\u00e8le **P=N** endocyclique). La synth\u00e8se et la caract\u00e9risation des ligands de chaque mod\u00e8le sont comment\u00e9es dans le *Chapitre 2*. Le *Chapitre 3* traite de la complexation de ces ligands avec des m\u00e9taux du groupe 4. Les d\u00e9tails exp\u00e9rimentaux de ces deux derniers chapitres sont donn\u00e9s dans la *Partie exp\u00e9rimentale*. A la fin du manuscrit on trouvera une *Partie bibliographique*, extraite d'une revue des *Comptes Rendus de Chimie* (sous presse), dans laquelle les effets d'un h\u00e9t\u00e9ro\u00e9l\u00e9ment comme le phosphore sur les propri\u00e9t\u00e9s des complexes \u00e0 motif cyclopentadi\u00e9nyle sont discut\u00e9s.

## Bibliographie

- [1] K. Ziegler, H. Martin, *Angew. Chem.* **1955**, 67, 541.
- [2] G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, U. Giannini, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 2975.
- [3] D. S. Breslow, N. R. Newburg, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 5072.
- [4] A. Andresen, H. G. Cordes, J. Herwig, W. Kaminsky, A. Merck, R. Mottweiler, J. Pein, H. Sinn, H. J. Vollmer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, 15, 630.
- [5] H. Sinn, W. Kaminsky, H. J. Vollmer, R. Woldt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, 19, 390.
- [6] W. Kaminsky, K. Külper, H. H. Brintzinger, F. Wild, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 507.
- [7] F. Wild, M. Wasiucioneck, G. Huttner, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 288, 63.
- [8] F. Wild, L. Zsolnai, G. Huttner, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 232, 233.
- [9] J. A. Ewen, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 6355.
- [10] J. A. Ewen, R. L. Jones, A. Razavi, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6255.
- [11] G. W. Coates, R. M. Waymouth, *Science* **1995**, 267, 217.
- [12] J. C. Stevens, F. J. Timmers, D. R. Wilson, G. F. Schmidt, P. N. Nickias, R. K. Rosen, G. W. Knight, S. Y. Lai, *Eur. Patent Appl. 0 416 815 A2 (Dow)* **1991**.
- [13] J. C. Stevens, D. R. Neithamer, *Eur. Patent Appl. 0 418 044 A2 (Dow)* **1991**.
- [14] J. A. M. Canich, G. F. Licciardi, *U.S. Patent 5 057 475 (Exxon)* **1991**.
- [15] J. A. M. Canich, *U.S. Patent 5 026 798 (Exxon)* **1991**.
- [16] P. J. Shapiro, E. Bunel, W. P. Schaefer, J. E. Bercaw, *Organometallics* **1990**, 9, 867.
- [17] J. Okuda, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 1649.
- [18] A. L. McKnight, R. M. Waymouth, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 2587.
- [19] J. Klosin, W. Kruper, P. N. Nickias, G. R. Roof, P. De Waele, K. A. Abboud, *Organometallics* **2001**, 20, 2663.
- [20] A. Ashe, X. G. Fang, J. W. Kampf, *Organometallics* **1999**, 18, 1363.
- [21] S. J. Brown, X. Gao, D. G. Harrison, L. Koch, R. E. V. H. Spence, G. P. A. Yap, *Organometallics* **1998**, 17, 5445.
- [22] D. Kunz, G. Erker, S. Döring, R. Fröhlich, G. Kehr, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 6181.
- [23] D. van Leusen, D. J. Beestra, B. Hessen, J. H. Teuben, *Organometallics* **2000**, 19, 4084.
- [24] P. T. Gomes, M. L. H. Green, A. M. Martins, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 551, 133.
- [25] K. Kunz, G. Erker, S. Döring, S. Bredeau, G. Kehr, R. Fröhlich, *Organometallics* **2002**, 21, 1031.
- [26] L. Duda, G. Erker, R. Fröhlich, F. Zippel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1153.
- [27] T. H. Kim, Y. C. Won, B. Y. Lee, D. M. Shin, Y. K. Chung, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 1522.
- [28] V. V. Kotov, E. V. Avtomonov, J. Sundermeyer, K. Harms, D. A. Lemenovskii, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 678.
- [29] H. Braunschweig, C. von Koblinski, U. Englert, *Chem. Commun.* **2000**, 1049.



- 
- [30] H. Braunschweig, F. M. Breitling, C. von Koblinski, A. J. P. White, D. J. Williams, *Dalton Trans.* **2004**, 938.
- [31] G. Altenhoff, S. Bredeau, G. Erker, G. Kehr, O. Kataeva, R. Fröhlich, *Organometallics* **2002**, *21*, 4084.
- [32] S. Park, Y. Han, S. K. Kim, J. Lee, H. K. Kim, Y. Do, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4263.
- [33] V. C. Gibson, S. K. Spitzmesser, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 283.
- [34] G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, D. F. Wass, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 428.
- [35] D. W. Stephan, F. Guérin, R. E. V. H. Spence, L. Koch, X. Gao, S. J. Brown, J. W. Swabey, Q. Wang, W. Xu, P. Zoricak, D. G. Harrison, *Organometallics* **1999**, *18*, 2046.
- [36] D. W. Stephan, J. C. Stewart, F. Guérin, R. E. V. H. Spence, W. Xu, D. G. Harrison, *Organometallics* **1999**, *18*, 1116.
- [37] D. W. Stephan, *Macromol. Symp.* **2001**, *173*, 105.
- [38] F. Guérin, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 1298.
- [39] F. Guérin, J. C. Stewart, C. Beddie, D. W. Stephan, *Organometallics* **2000**, *19*, 2994.
- [40] R. C. W. Sung, S. Courtenay, B. R. McGarvey, D. W. Stephan, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2542.
- [41] J. Kickham, F. Guérin, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*.
- [42] J. Kickham, F. Guérin, J. C. Stewart, E. Urbanska, D. W. Stephan, *Organometallics* **2001**, *20*, 1175.
- [43] J. E. Kickham, F. Guérin, J. C. Stewart, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 3263.
- [44] C. M. Ong, P. McKarns, D. W. Stephan, *Organometallics* **1999**, *18*, 4197.
- [45] C. M. Ong, J. Kickham, S. Clemens, F. Guérin, D. W. Stephan, *Organometallics* **2002**, *21*, 1646.
- [46] E. Hollink, J. C. Stewart, P. Wei, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2003**, 3968.
- [47] E. Hollink, P. Wei, D. W. Stephan, *Organometallics* **2004**, *23*, 1562.
- [48] C. Beddie, E. Hollink, P. Wei, J. Gauld, D. W. Stephan, *Organometallics* **2004**, *23*, 5240.
- [49] D. W. Stephan, *Organometallics* **2005**, *24*, 2548.
- [50] A. C. R. Croft, C. L. Boyd, A. R. Cowley, P. Mountford, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *683*, 120.
- [51] D. A. Pennington, D. L. Hughes, M. Bochmann, S. J. Lancaster, *Dalton Trans.* **2003**, 3480.
- [52] S. Matsui, Y. Yoshida, Y. Takagi, T. P. Spaniol, J. Okuda, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 1155.
- [53] K. H. Theopold, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, *15*.
- [54] E. Y. X. Chen, T. J. Marks, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1391.
- [55] D. S. Breslow, *U.S. Patent Appl.* 537039 **1955**.
- [56] K. H. Reichert, K. R. Meyer, *Makromolekul. Chem.* **1973**, *169*, 163.
- [57] W. P. Long, D. S. Breslow, *Liebigs Ann. Chem.* **1975**, 463.
- [58] H. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, *18*, 99.

- [59] G. M. Smith, S. W. Palmaka, J. S. Roger, D. B. Malpass, D. J. Monfiston, *PCT int. Appl. WO 9723288* **1997**.
- [60] W. Kaminsky, R. Steiger, *Polyhedron* **1988**, 7, 2375.
- [61] X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 3623.
- [62] X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 10015.
- [63] J. A. Ewen, M. J. Elder, *Eur. Patent Appl. 0427697* **1991**.
- [64] W. E. Piers, T. Chivers, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, 26, 345.
- [65] J. C. W. Chien, W.-M. Tsai, M. D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 8570.
- [66] J. A. Ewen, M. J. Elder, *Eur. Patent Appl. 0426637* **1991**.
- [67] G. G. Hlatky, D. J. Upton, H. W. Turner, *PCT int. Appl. WO 91/09882 (Exxon)* **1991**.
- [68] H. W. Turner, *Eur. Patent Appl. 0277004 A1 (Exxon)* **1988**.
- [69] X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics* **1991**, 10, 840.
- [70] M. J. Elder, J. A. Ewen, *Eur. Patent Appl. 0573403* **1993**.
- [71] Y. Hayashi, J. J. Rhode, E. J. Corey, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 5502.
- [72] S. E. Denmark, T. Wynn, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 6199.
- [73] S. E. Denmark, G. L. Beutner, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 7800.
- [74] S. E. Denmark, R. A. Stavenger, K. T. Wong, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 918.
- [75] S. E. Denmark, T. Wynn, G. L. Beutner, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 13405.
- [76] A. W. Johnson, W. C. Kaska, K. A. Ostoja Starzewski, *Ylides and imines of phosphorus*, John Wiley & Sons, INC ed., Wiley-Interscience.
- [77] E. W. Abel, S. A. Mucklejohn, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1981**, 9, 235.
- [78] Gilheany, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 1339.
- [79] A. E. Reed, P. von Ragué Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1434.
- [80] M. Pomerantz, B. T. Ziemnicka, Z. M. Merchant, W.-N. Chou, W. B. Perkins, S. Bittner, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 1757.
- [81] M. Pomerantz, D. S. Marynick, K. Rajehwar, W.-N. Chou, L. Throckmorton, E. W. Tsai, P. C. Y. Chen, T. Cain, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 1223.
- [82] H. Staudinger, J. Meyer, *Helv. Chim. Acta* **1919**, 2, 635.
- [83] K. Dehnicke, F. Weller, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, 158, 103.
- [84] K. Dehnicke, M. Krieger, W. Massa, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 182, 19.
- [85] R. Schwesinger, H. Schlemper, *Angew. Chem.* **1987**, 26, 1167.
- [86] R. Link, R. Schwesinger, *Angew. Chem.* **1992**, 31, 850.
- [87] P. Molina, M. J. Vilaplana, *Synthesis* **1994**, 1197.
- [88] Y. G. Gololobov, L. F. Kasukhin, *Tetrahedron* **1992**, 48, 1353.
- [89] P. H. Lambert, M. Vaultier, R. Carrié, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 5352.
- [90] M. T. Gamer, P. W. Roesky, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 877.
- [91] R. P. Kamalesh Babu, K. Aparna, R. McDonald, R. G. Cavell, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 4981.
- [92] F. Baier, Z. Fei, H. Gornitzka, A. Murso, S. Neufeld, M. Pfeiffer, I. Rüdener, A. Steiner, T. Stey, D. Stalke, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 661, 111.
- [93] A. Kasani, R. P. Kamalesh Babu, R. McDonald, R. G. Cavell, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, 40, 4400.

- 
- [94] R. G. Cavell, R. P. Kamalesh Babu, A. Kasani, R. McDonald, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5805.
- [95] R. Vollmerhaus, P. Shao, N. J. Taylor, S. Collins, *Organometallics* **1999**, *18*, 2731.
- [96] K. V. Katti, R. G. Cavell, *Organometallics* **1991**, *10*, 539.
- [97] M. J. Sarsfield, M. Said, M. Thornton-Pett, L. A. Gerrard, M. Bochmann, *Dalton Trans.* **2001**, 822.
- [98] M. J. Sarsfield, M. Thornton-Pett, M. Bochmann, *Dalton Trans.* **1999**, 3329.
- [99] J. S. Miller, M. O. Visscher, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 1632.
- [100] K. A. Ostoja Starzewski, D. H., *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 3307.
- [101] K. V. Katti, R. G. Cavell, *Organometallics* **1989**, *8*, 2147.
- [102] V. Cadierno, J. Diez, J. Garcia-Alvarez, J. Gimeno, M. J. Calhorda, L. F. Veiros, *Organometallics* **2004**, *23*, 2421.
- [103] S. Wingerter, M. Pfeiffer, T. Stey, M. Bolboaca, W. Kiefer, V. Chandrasekhar, D. Stalke, *Organometallics* **2001**, *20*, 2730.
- [104] L. P. Spencer, R. Altwer, P. Wei, L. Gelmini, J. Gault, D. W. Stephan, *Organometallics* **2003**, *22*, 3841.
- [105] V. Cadierno, P. Crochet, J. Garcia-Alvarez, S. E. Garcia-Garrido, J. Gimeno, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *663*, 32.
- [106] V. Cadierno, J. Diez, S. E. Garcia-Garrido, S. Garcia-Granda, J. Gimeno, *Dalton Trans.* **2002**, 1465.
- [107] V. Cadierno, P. Crochet, J. Diez, J. Garcia-Alvarez, S. E. Garcia-Garrido, J. Gimeno, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 3293.
- [108] C.-Y. Liu, D.-Y. Chen, M.-C. Cheng, S.-M. Peng, S.-T. Liu, *Organometallics* **1995**, *14*, 1983.
- [109] V. Cadierno, J. Diez, J. Garcia-Alvarez, J. Gimeno, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 2087.
- [110] J. Li, A. A. Pinkerton, D. C. Finnen, M. Kummer, A. Martin, F. Wiesemann, R. G. Cavell, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5684.
- [111] P. Imhoff, S. C. A. Nefkens, C. J. Elsevier, K. Goubitz, C. H. Stam, *Organometallics* **1991**, *10*, 1421.
- [112] R. S. Pandurangi, K. V. Katti, L. Stillwell, C. L. Barnes, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11364.
- [113] K. V. Katti, B. D. Santarsiero, A. A. Pinkerton, R. G. Cavell, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5919.
- [114] M. S. Balakrishna, B. D. Santarsiero, R. G. Cavell, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 3079.
- [115] R. W. Reed, B. Santarsiero, R. G. Cavell, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4292.
- [116] J. Li, R. McDonald, R. G. Cavell, *Organometallics* **1996**, *15*, 1033.
- [117] K. V. Katti, R. G. Cavell, *Organometallics* **1988**, *7*, 2236.
- [118] M. W. Avis, K. Vrieze, J. M. Ernsting, C. J. Elsevier, N. Veldman, A. L. Spek, K. V. Katti, C. L. Barnes, *Organometallics* **1996**, *15*, 2376.
- [119] M. W. Avis, K. Vrieze, H. Kooijman, N. Veldman, A. L. Spek, C. J. Elsevier, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4092.
- [120] M. Sauthier, J. Forniés-Camer, L. Toupet, R. Réau, *Organometallics* **2000**, *19*, 553.
- [121] J. D. Masuda, P. Wei, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2003**, 3500.

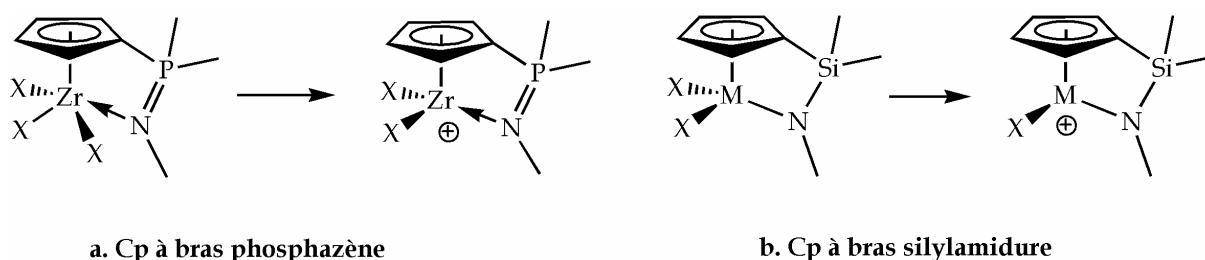
- 
- [122] P. Braunstein, J. Pietsch, Y. Chauvin, A. DeCian, J. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 529, 387.
- [123] M. Alajarin, C. Lopez-Leonardo, P. Llamas-Lorente, D. Bautista, P. G. Jones, *Dalton Trans.* **2003**, 426.
- [124] J. Vicente, A. Arcas, D. Bautista, M. C. Ramirez de Arellano, *Organometallics* **1998**, 17, 4544.
- [125] L. Crociani, F. Tisato, F. Refosco, G. Bandoli, B. Corain, L. M. Venanzi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 2973.
- [126] K. V. Katti, R. J. Batchelor, F. W. B. Einstein, R. G. Cavell, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 808.
- [127] P. Molina, A. Arques, A. Garcia, M. C. Ramirez de Arellano, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1359.
- [128] L. Boubekeur, L. Ricard, N. Mézailles, P. Le Floch, *Organometallics* **2005**, 24, 1065.
- [129] M. Sauthier, F. Leca, R. F. de Souza, K. Bernardo-Gusmão, L. F. T. SQueiroz, L. Toupet, R. Réau, *New J. Chem.* **2002**, 26, 630.
- [130] R. Bielsa, A. Larrea, R. Navarro, T. Soler, E. P. Urriolabeitia, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**.
- [131] O. Tardif, B. Donnadiou, R. Réau, *C. R. Acad. Sci. Paris, II c* **1998**, 661.
- [132] A. Kasani, R. McDonald, R. G. Cavell, *Organometallics* **1999**, 18, 3775.
- [133] J. Vicente, J. A. Abad, R. Clemente, J. Lopez-Serrano, A. M. Rodriguez, P. G. Jones, D. Bautista, *Organometallics* **2003**, 22, 4248.
- [134] M. T. Gamer, S. Dehnen, P. W. Roesky, *Organometallics* **2001**, 20, 4230.
- [135] M. J. Sarsfield, H. Steele, M. Helliwell, S. J. Teat, *Dalton Trans.* **2003**, 3443.
- [136] A. Kasani, R. McDonald, M. Ferguson, R. G. Cavell, *Organometallics* **1999**, 18, 4241.
- [137] M. T. Reetz, E. Bohres, R. Goddard, *Chem. Commun.* **1998**, 935.
- [138] K. V. Katti, R. G. Cavell, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 413.



# CHAPITRE 1 ÉTUDE THÉORIQUE

## Introduction

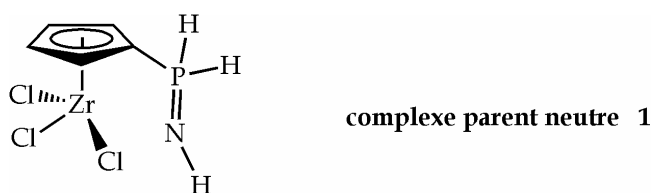
Pour évaluer la capacité de la fonction phosphazène à favoriser la formation et/ou la stabilisation d'un complexe cationique hautement réactif, une étude théorique préliminaire a été réalisée au Laboratoire de Physique Quantique de l'Université Paul Sabatier de Toulouse<sup>1(1)</sup>. La géométrie d'un modèle "CpP=N" comprenant une fonction phosphazène -R<sub>2</sub>P=NR' liée à un noyau cyclopentadiényle a été optimisée, pour chacune des formes neutre et cationique (Figure 1.1a). Les données structurales et électroniques recueillies ont été comparées avec le modèle de CGC classique "CpSiN" (Figure 1.1b).



**Figure 1.1** Complexes étudiés : a) Cp à bras phosphazène, b) Cp à bras amidure.

Toute l'étude qui suit a été réalisée en gardant constants le métal (zirconium) et le noyau cyclopentadiényle (cyclopentadiène). Dans un premier temps, les calculs ont été effectués sur le complexe parent **1** (Figure 1.2), modèle simplifié dans lequel les substituants de l'azote et du phosphore sont des atomes d'hydrogène, tandis que les ligands "X" du métal sont des atomes de chlore. Dans un second temps les substituants de l'azote, du phosphore et du zirconium ont été variés, et la géométrie et les propriétés électroniques ont été examinées sur les complexes fils correspondants.

<sup>1</sup> Dans le cadre du stage de maîtrise de Lionel Truflandier dirigé par Colin Marsden



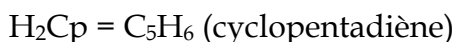
**Figure 1.2** Complexe parent 1 du Cp à bras phosphazène :  $[\text{CpP}(\text{H})_2\text{N}(\text{H})]\text{ZrCl}_3$ .

### Méthodes de calcul

Tous les calculs ont été effectués avec les séries de programmes Gaussian 98<sup>(2)</sup> dans le cadre de la Théorie Fonctionnelle de la Densité (DFT, Density Functional Theory)<sup>(3, 4)</sup> au niveau B3LYP/ 6-31G<sup>\*\*</sup>. Les atomes de chlore, d'iode, de phosphore, de silicium<sup>(5)</sup> et de zirconium<sup>(6)</sup> ont été traités pour les électrons de coeur avec des pseudo-potentiels relativistes AREPs (Averaged Relativistic Effective Potentials). Les bases adaptées correspondantes, affinées par une fonction de polarisation d, ont été utilisées pour décrire les électrons de valence des atomes du bloc p ( $\text{exp}_\text{P} = 0,387$ ,  $\text{exp}_\text{Si} = 0,284$ <sup>(7)</sup>,  $\text{exp}_\text{Cl} = 0,643$ ,  $\text{exp}_\text{I} = 0,730$ <sup>(8)</sup>). Une fonction de polarisation f a été également nécessaire pour le zirconium ( $\text{exp}_\text{Zr} = 0,975$ <sup>(9)</sup>). Le carbone, l'azote et l'hydrogène ont été traités avec une base complète double- $\zeta$  6-31G(d,p)<sup>(10)</sup>. Les optimisations de la géométrie ont été réalisées sans restriction de symétrie ni contrainte. La nature des extrema a été vérifiée par le calcul analytique des fréquences de vibration. Les charges atomiques ont été obtenues par la méthode des Orbitales Naturelles de Liaison NBO (Natural Bond Orbital, version 3.1)<sup>(11-16)</sup>.

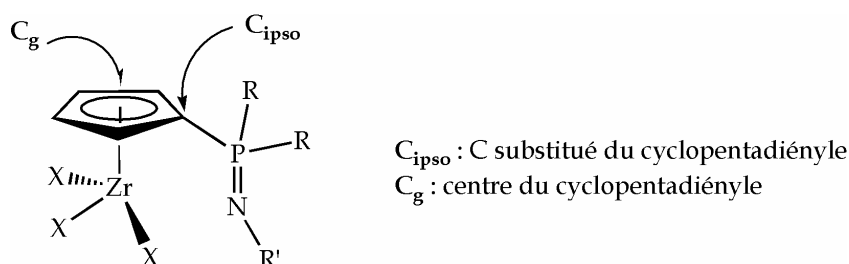
### Remarques préliminaires

La notation suivante a été adoptée pour le noyau cyclopentadiényle :



Les caractéristiques des complexes sont décrites en suivant les conventions de la *Figure 1.3*.  $\text{C}_\text{g}$  désigne le centre du cyclopentadiényle et  $\text{C}_\text{ipso}$  est le carbone portant le motif phosphazène.





**Figure 1.3** Notations du complexe.

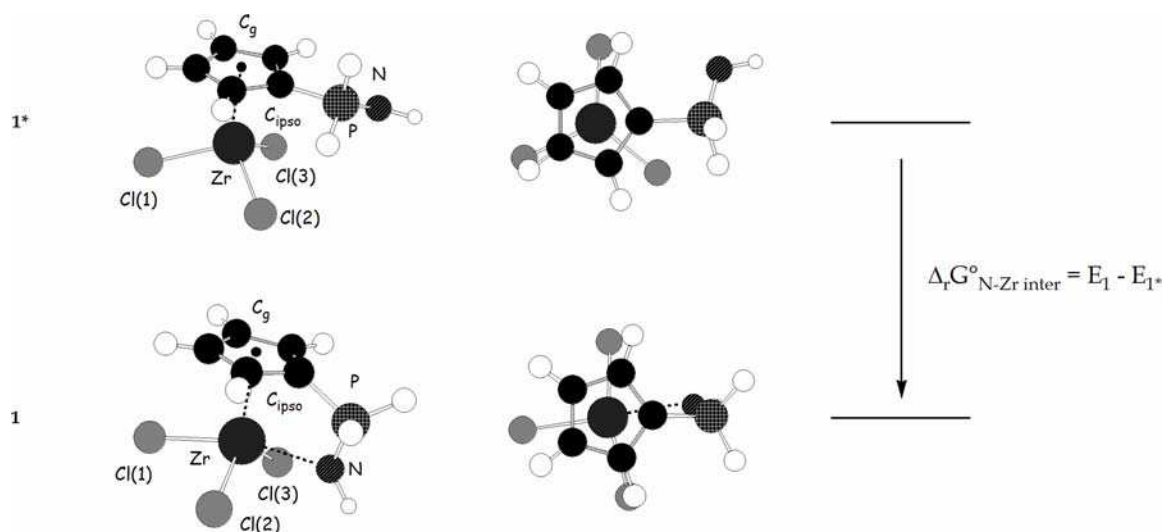
On trouvera à la fin du chapitre deux *Tableaux Récapitulatifs* reprenant les principales caractéristiques géométriques des complexes cités, ainsi qu'une *Figure Récapitulative* dans laquelle tous ces complexes sont représentés.

## 1.1 Complexe neutre à motif phosphazène

### $[CpP(R)_2=N(R')]ZrX_3$

#### 1.1.1 Complexe parent $[CpP(H)_2=N(H)]ZrCl_3$

L'hypersurface d'énergie potentielle présente deux minima d'énergie correspondant aux complexes **1** et **1\*** représentés *Figure 1.4*.



**Figure 1.4** Représentation schématique des complexes **1** (avec interaction) et **1\*** (sans interaction) obtenus par B3LYP (vue de côté et de dessus).



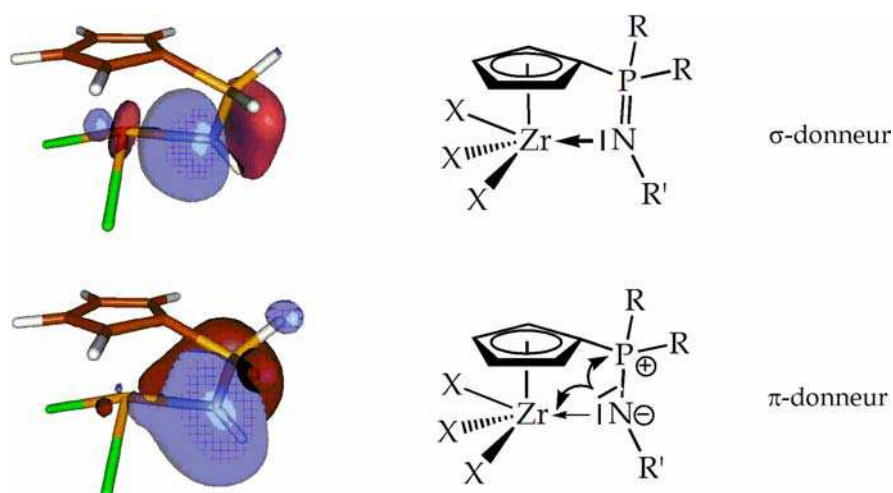
### a. Caractéristiques géométriques

Les paramètres géométriques caractéristiques des deux minima **1** et **1\*** obtenus sont rassemblés dans les *Tableaux Récapitulatifs*. Ils seront comparés avec les complexes HCpZrCl<sub>3</sub> (**3**) et HCpZrCl<sub>3</sub>(HN=PH<sub>3</sub>) (**4**).

Le complexe **1\*** possède des caractéristiques très semblables au complexe modèle **3** HCpZrCl<sub>3</sub>, adoptant une géométrie tétraédrique déformée (tabouret de piano à 3 pieds), la distance entre le centre du cyclopentadiényle et le métal C<sub>g</sub>-Zr est très voisine (2,265 Å pour **1\*** et 2,242 Å pour **3**). Dans le complexe **1\***, la fonction phosphazène n'est pas coordonnée au centre métallique, comme l'atteste la longueur considérable Zr-N (4,085 Å). Cette distance, nettement plus courte pour **1** (2,357 Å), implique l'existence d'une telle interaction dans ce complexe. La réduction de la longueur Zr-N va de pair avec un allongement des liaisons Zr-Cl dans **1**. Le complexe **1** peut être décrit comme une pseudo-pyramide à base carrée (tabouret de piano à 4 pieds) ou bipyramide trigonale autour du métal. L'angle de torsion Zr-C<sub>ipso</sub>-P-N met en évidence une rotation de la fonction phosphazène entre **1\*** (64,0°) et **1** (10,9°). La structure contrainte de **1** se manifeste par une pyramidalisation du C<sub>ipso</sub> (somme des angles de liaison Σ = 352,9° et angle C<sub>g</sub>-C<sub>ipso</sub>-P = 158,1°), et l'élongation significative de la distance C<sub>g</sub>-Zr (2,341 Å, à comparer avec 2,265 Å pour **1\*** et 2,242 Å pour **3**). C'est sans doute cette contrainte qui explique la plus grande longueur de liaison Zr-N (2,357 Å) (donc la plus faible interaction) de **1** par rapport à son analogue non contraint **4** HCpZrCl<sub>3</sub>(HN=PH<sub>3</sub>) (2,252 Å). La distance N-P de **1** (1,613 Å) est intermédiaire entre celle de **4** (1,633 Å) (où il y a une forte interaction Zr-N) et de **1\*** (1,587 Å) (dans lequel il n'y a pas d'interaction). Ces données suggèrent une faible coordination du bras donneur phosphazène avec le métal (la liaison Zr-N reste relativement longue et l'élongation de la liaison P=N est limitée).

### b. Nature de l'interaction Zr-N

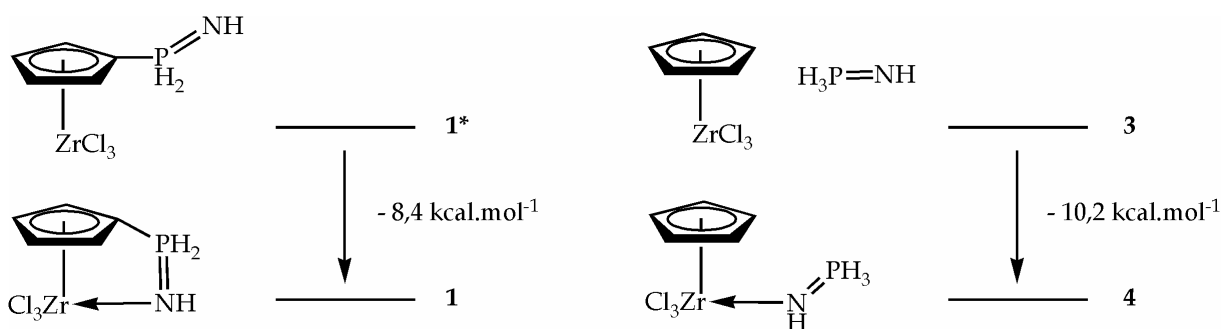
L'interaction liante entre le métal et le phosphazène est essentiellement de nature σ, mais présente également un certain caractère π<sup>(17)</sup>. Ces deux contributions sont schématisées à droite de la *Figure 1.5*. Elles sont mises en évidence lorsqu'on représente les orbitales moléculaires intervenant dans la liaison Zr-N (à gauche de la *Figure 1.5*).



**Figure 1.5** Nature de l'interaction métal-phosphazène. A gauche : isosurfaces pour les orbitales moléculaires intervenant dans les recouvrements  $\sigma$  et  $\pi$  entre N et Zr (méthode de Boys)<sup>(18)</sup>; à droite : schéma des deux contributions.

### c. Estimation de l'énergie d'interaction

Une première estimation de la force de l'interaction entre le bras phosphazène et le centre métallique peut être donnée tout simplement par la différence d'énergie entre les deux minima d'énergie **1\*** (sans interaction) et **1** (avec interaction). On trouve une stabilisation de  $8,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$  lorsqu'il y a coordination (différence des enthalpies libres à 298K, les corrections vibrationnelles et entropiques étant prises en compte). On peut se demander si cette valeur plutôt faible est la conséquence de la contrainte géométrique imposée par la coordination, ou bien si elle est intrinsèque à l'interaction phosphazène/Zr. Si l'on considère la coordination du phosphazène libre  $\text{HN}=\text{PH}_3$  avec le fragment  $\text{HCpZrCl}_3$ , on observe une stabilisation de  $10,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$  (différence d'énergie entre le complexe  $\text{HCpZrCl}_3$  **3** et le complexe  $\text{HCpZrCl}_3(\text{HN}=\text{PH}_3)$  **4**, voir Figure 1.6).



**Figure 1.6** Estimation de la force d'interaction phosphazène-métal dans le complexe. Effet de la contrainte imposée.

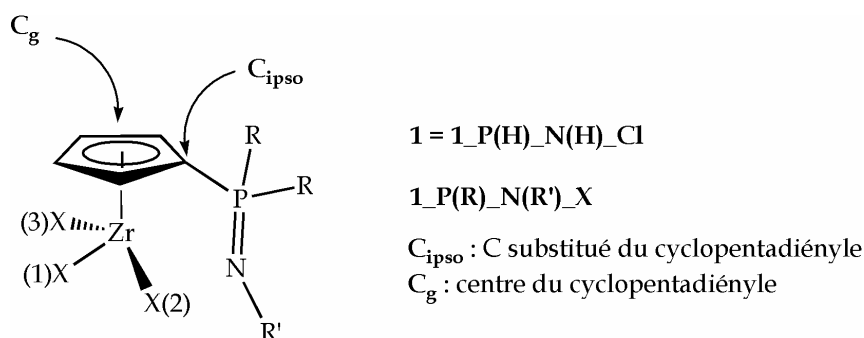
On en déduit que la coordination du phosphazène est faiblement stabilisante pour la forme neutre du complexe parent phosphazène, et que la contrainte apportée par cette interaction diminue légèrement cette stabilisation.

Les calculs sur le complexe parent **1** donnent les premières tendances géométriques et électroniques pour ce type de complexe Cp à bras phosphazène. Mais les atomes d'hydrogène, choisis dans un premier temps par souci de simplification, sont loin d'être des substituants idéaux, et dans la pratique on utilise des groupements plus donneurs et plus encombrés. Il était donc important de calculer des modèles plus élaborés, en variant les substituants des atomes de phosphore, d'azote et de zirconium, afin d'en apprécier les effets tant du point de vue électronique que géométrique.

### 1.1.2 Effet des substituants

L'optimisation de la géométrie des différents complexes fils pour lesquels on a fait varier l'halogène X sur le zirconium, les substituants R sur le phosphore ou R' sur l'azote montre chaque fois, comme pour le complexe parent, deux minima d'énergie, qui correspondent aux complexes avec et sans interaction entre le métal et le groupement phosphazène. Dans la suite on ne s'intéresse qu'à la forme où il y a interaction (qui sera donc notée sans \*).

Les notations utilisées pour décrire ces complexes fils sont présentées sur la *Figure 1.7*. Les substituants qui sont modifiés par rapport au complexe parent **1** sont signalés entre les parenthèses suivant l'hétéroatome P ou N concerné ; l'halogène, lorsqu'il est différent du chlore, est spécifié. Les changements, lorsqu'il y en a plusieurs, sont indiqués dans l'ordre P, N, X, séparés par des tirets. Ainsi le dérivé  $[\text{CpP}(\text{Ph})_2\text{N}(\text{H})]\text{ZrCl}_3$ , dans lequel on a juste changé les substituants du P (Ph au lieu de H) sera noté **1\_P(Ph)**, le composé  $[\text{CpP}(\text{Ph})_2\text{N}(\text{Me})]\text{ZrI}_3$  sera noté **1\_P(Ph)\_N(Me)\_I**.



**Figure 1.7** Variation des substituants R du phosphore, R' de l'azote, ou de l'halogénure X du zirconium.

**a. Effet sur la géométrie (forme neutre avec interaction)**

Les principaux paramètres géométriques relatifs aux complexes fils sont donnés dans les *Tableaux Récapitulatifs* à la fin du chapitre.

Tous ces complexes présentent une structure très similaire à celle du complexe parent **1** ; on observe chaque fois une pyramidalisation du  $C_{\text{ipso}}$  ( $\Sigma$  et angle  $C_g-C_{\text{ipso}}-P$ ), et l'orientation de la fonction phosphazène vers le métal (angle de torsion  $Zr-C_{\text{ipso}}-P-N$  entre 0 et 20°). La contrainte géométrique de ces complexes semble donc essentiellement liée au squelette et peu affectée par les différents substituants.

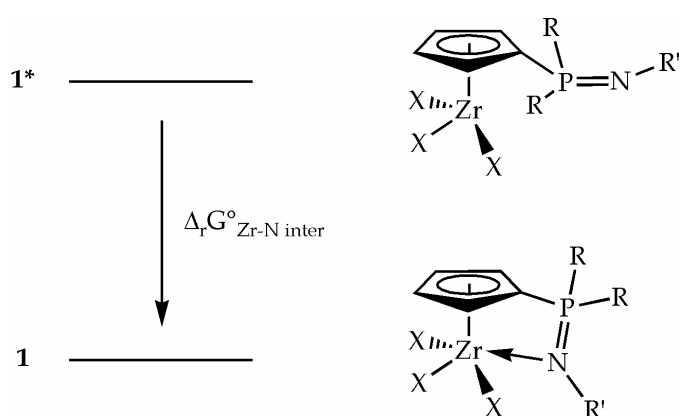
Les effets des substituants des atomes de phosphore et d'azote se font en revanche davantage sentir au niveau de l'interaction phosphazène-métal. Une interaction forte se traduit par une liaison Zr-N courte et un allongement de la liaison P=N. Lorsque l'on fait varier les groupements du P, on observe effectivement une réduction de la longueur Zr-N corrélée à une augmentation de la longueur N-P (donc une force croissante de l'interaction Zr-N) dans le sens  $Cl < H < NH_2 < Me < Ph$ . Ces résultats peuvent s'expliquer par les effets électroniques des substituants : le caractère inductif attracteur (-I) de Cl diminue la densité électronique sur le phosphore donc sur l'azote<sup>(19)</sup>, ce qui affaiblit l'interaction phosphazène-zirconium. Au contraire les groupements Ph,  $NH_2$ , et Me possèdent un caractère donneur (mésomère +M ou inductif +I) qui exacerbe la polarité  $P^{\delta+}N^{\delta-}$  de la liaison P=N, renforçant son pouvoir donneur et par conséquent sa coordination avec le métal.

De la même façon on observe une meilleure interaction phosphazène-zirconium (diminution de la distance Zr-N et augmentation de la longueur de liaison N-P) lorsque l'on substitue l'atome d'azote par des groupements comme Me ou  $NH_2$  qui peuvent exercer leurs effets donneurs.

Enfin, le remplacement du chlore par l'iode affecte peu la structure, qui reste très proche du complexe parent, avec un allongement prévisible des liaisons Zr-X.

**b. Estimation de l'énergie d'interaction**

Pour tous les complexes fils neutres phosphazène une première estimation de l'énergie d'interaction  $\Delta_r G^\circ_{N-Zr \text{ inter}}$  phosphazène-zirconium est donnée, comme pour le complexe parent, par la différence d'énergie entre la forme sans interaction et la forme avec interaction (*Figure 1.8*). Les valeurs obtenues par cette approche (méthode 1) sont reprises dans le *Tableau 1.1*.



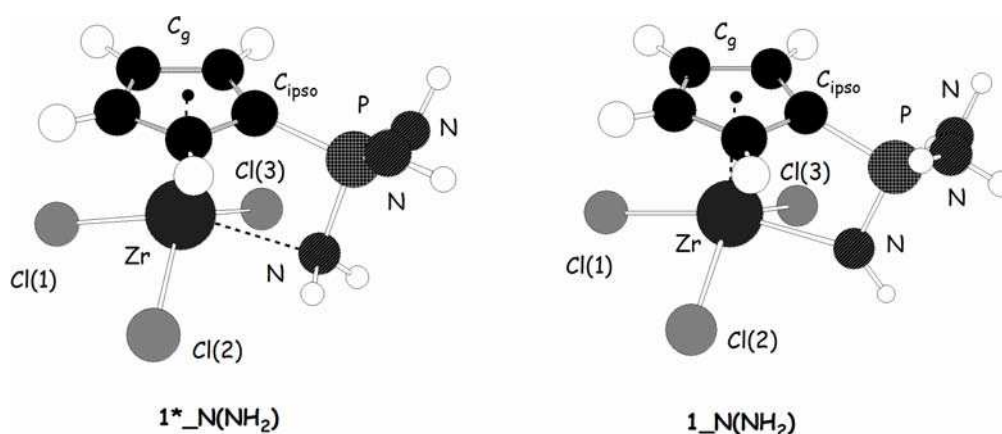
**Figure 1.8** Estimation de  $\Delta_r G^\circ_{\text{Zr-N inter}}$  par la différence des énergies des formes sans interaction et avec interaction (méthode 1).

**Tableau 1.1**

Estimation de l'enthalpie libre d'interaction phosphazène-zirconium  $\Delta_r G^\circ_{\text{N-Zr inter}}$  (kcal.mol<sup>-1</sup>) des complexes phosphazène  $[\text{CpP}(\text{R})_2\text{N}(\text{R}')]\text{ZrX}_3$  par 3 méthodes. Méthode 1 : différence d'énergie entre **1** et **1\***, méthodes 2 et 3 : réactions isodesmiques, respectivement échange entre les ligands anioniques (méthode 2) et échange entre les ligands neutres (méthode 3).

complexe	méthode 1	méthode 2	méthode 3
<b>1</b>	- 8,4	15,6	- 8,5
<b>1_P(Cl)</b>	- 2,5	47,4	3,7
<b>1_P(NH<sub>2</sub>)</b>	- 8,1	9,0	- 14,4
<b>1_P(Me)</b>	- 14,7	6,5	- 15,1
<b>1_P(Ph)</b>	- 16,9	11,8	- 15,3
<b>1_N(Me)</b>	- 10,4	16,0	- 10,4
<b>1_N(NH<sub>2</sub>)</b>	- 15,8	9,6	- 16,5
<b>1_I</b>	- 9,9	14,4	- 9,7
<b>1_P(Ph<sub>2</sub>)_N(Me)_I</b>	- 19,5	9,4	- 19,6

Le complexe fils **1\*\_P(NH<sub>2</sub>)** (sans interaction phosphazène-zirconium) est en fait stabilisé par une interaction entre le zirconium et un des substituants amino de l'atome de phosphore (*Figure 1.9*).

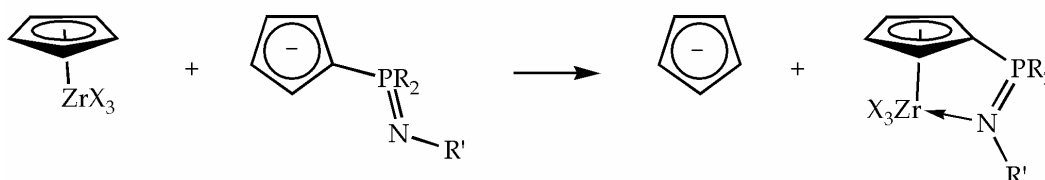


**Figure 1.9** Représentation schématique des complexes  $1^*_P(NH_2)$  et  $1_P(NH_2)$  obtenus par B3LYP.

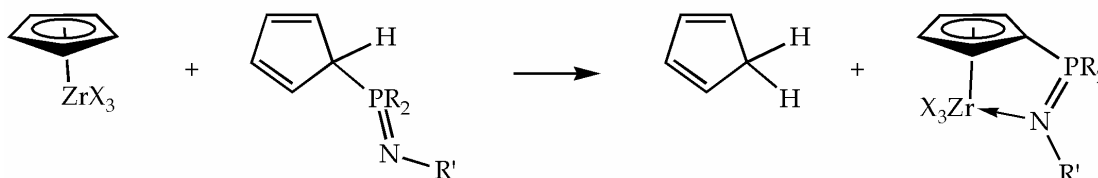
La valeur obtenue pour ce complexe fils par la méthode 1 ( $-8,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ) doit être sous-estimée, car elle correspond à la différence d'énergie entre le complexe avec interaction phosphazène-métal et un complexe dans lequel une interaction stabilisante existe. Il apparaît donc nécessaire d'utiliser une autre approche pour quantifier l'énergie de coordination, par exemple grâce à l'utilisation de réactions isodesmiques.

La réaction d'échange entre les ligands anioniques ( $HCp^-$ ) et  $(CpP(R)_2=N(R))^-$  (méthode 2, *Figure 1.10*) a tout d'abord été considérée.

#### Méthode 2



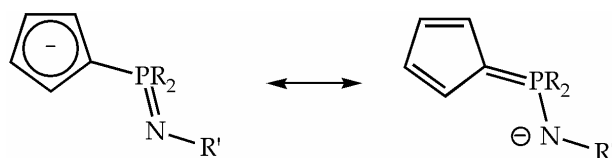
#### Méthode 3



**Figure 1.10** Méthodes de calcul de  $\Delta_r G^\circ_{N-Zr}$  par des réactions isodesmiques. Méthode 2 : échange entre les ligands anioniques, et méthode 3: échange entre les ligands neutres.

Par cette méthode on obtient dans tous les cas une enthalpie libre  $\Delta_r G^\circ_{N-Zr}$  inter positive (*Tableau 1.1*, méthode 2). Le profond désaccord avec les résultats obtenus par la méthode 1 a été attribué à une délocalisation possible de la charge négative entre le

noyau cyclopentadiényle  $\text{Cp}^-$  et le motif phosphazène, qui stabiliserait l'anion  $(\text{CpP}(\text{R})_2=\text{N}(\text{R}')^-)$ , défavorisant l'échange (Figure 1.11).



**Figure 1.11** Stabilisation de l'anion  $(\text{CpP}(\text{R})_2=\text{N}(\text{R}')^-)$  par délocalisation avec la fonction phosphazène.

Afin de confirmer cette hypothèse, l'énergie d'échange entre les ligands neutres (protonés)  $\text{H}_2\text{Cp}$  et  $\text{HCpP}(\text{R})_2=\text{N}(\text{R}')$  a ensuite été calculée (méthode 3, Figure 1.10, et Tableau 1.1). Cette fois les valeurs de  $\Delta_r G^\circ_{\text{N-Zr inter}}$  obtenues sont très proches de celles de la première méthode. Uniquement dans le cas de **1\_P(Cl)** on observe une différence notable,  $-2,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$  (méthode 1) et  $+3,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$  (méthode 3), cette dernière valeur ayant certainement été surestimée dans le cas de la méthode 3 à cause de l'effet  $-I$  de Cl. Pour tous les autres complexes les deux méthodes 1 et 3 sont en excellent accord. La méthode 3 peut donc être considérée comme valable, et permet d'estimer correctement  $\Delta_r G^\circ_{\text{N-Zr inter}}$  pour **1\_P(NH<sub>2</sub>)** :  $-14,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$ .

Dans la suite on se référera aux résultats de la méthode 1, sauf pour **1\_P(NH<sub>2</sub>)** pour lequel on gardera la valeur obtenue par la méthode 3 (la méthode 2 étant bien sûr écartée). Les valeurs de  $\Delta_r G^\circ_{\text{N-Zr inter}}$  sont négatives pour tous les complexes, variant de  $-20$  à  $-2 \text{ kcal.mol}^{-1}$ , d'autant plus importantes en valeur absolue que l'interaction est forte. C'est pour le complexe **1\_P(Cl)** que l'interaction est la plus faible ( $-2,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ) en comparaison avec **1** ( $-8,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ), et en accord avec ce qui a été constaté d'un point de vue géométrique. On observe d'ailleurs une relation directe entre la diminution de la distance Zr-N et de  $\Delta_r G^\circ_{\text{N-Zr inter}}$  ( $< 0$ ) traduisant le renforcement de l'interaction phosphazène-zirconium.

La question du cumul des effets se posait alors pour un complexe fils dans lequel plusieurs substituants étaient changés. Dans cette optique, un complexe plus sophistiqué a été étudié : **1\_P(Ph)\_N(Me)\_I**. On obtient pour ce complexe fils la plus forte interaction de tous les complexes étudiés ( $d_{\text{Zr-N}} = 2,245 \text{ \AA}$ ,  $d_{\text{N-P}} = 1,639 \text{ \AA}$ ,  $\Delta_r G^\circ_{\text{N-Zr inter}} = -19,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ). L'effet d'un substituant  $\Delta_r G^\circ_{\text{N-Zr effet}}$  a été évalué par la différence entre les enthalpies libres d'interaction du complexe fils dans lequel seul ce substituant a été introduit et le complexe parent **1** :

$$\begin{array}{lll}
 \Delta_r G^\circ_{\text{N-Zr effet P(Ph)}} & = & \Delta_r G^\circ_{\text{N-Zr inter(1\_P(Ph))}} - \Delta_r G^\circ_{\text{N-Zr interaction (1)}} \\
 \Delta_r G^\circ_{\text{N-Zr effet N(Me)}} & = & \Delta_r G^\circ_{\text{N-Zr inter(1\_N(Me))}} - \Delta_r G^\circ_{\text{N-Zr interaction (1)}} \\
 \Delta_r G^\circ_{\text{N-Zr effet I}} & = & \Delta_r G^\circ_{\text{N-Zr inter(1\_I)}} - \Delta_r G^\circ_{\text{N-Zr interaction (1)}}
 \end{array}$$

La somme de ces contributions et de l'enthalpie libre d'interaction du complexe parent donne une énergie de  $-20,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$ , très proche de l'énergie calculée pour le complexe complet **1\_P(Ph)\_N(Me)\_I** ( $-19,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$  par la méthode 1). On peut donc écrire :

$$\Delta_r G^\circ_{\text{N-Zr inter(1\_P(Ph)_N(Me)_I)}} \approx \Delta_r G^\circ_{\text{N-Zr inter(1)}} + \Delta_r G^\circ_{\text{N-Zr effet P(Ph)}} + \Delta_r G^\circ_{\text{N-Zr effet N(Me)}} + \Delta_r G^\circ_{\text{N-Zr effet I}}$$

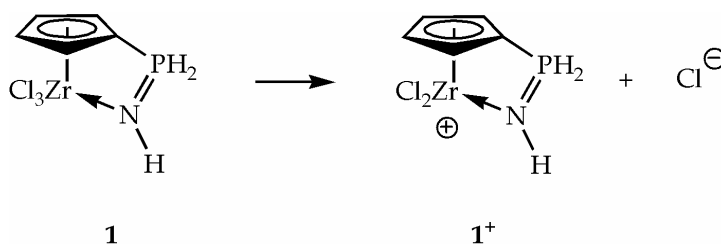
Sur cet exemple on peut conclure que les effets des différents substituants sont cumulatifs.

Si l'interaction phosphazène-zirconium est relativement faible dans le complexe parent **1**, les calculs ont montré qu'un choix judicieux des substituants permet d'augmenter considérablement la force de cette interaction. Si, malgré tout, celle-ci reste insuffisante pour activer une liaison Zr-X, du moins devrait-elle stabiliser la forme cationique qui résulterait d'une telle dissociation. Les calculs de la partie suivante sont donc consacrés à l'analogie cationique de **1** : **1<sup>+</sup>**.

## 1.2 Complexes cationiques à motif phosphazène [CpP(R)<sub>2</sub>=N(R')]<sub>2</sub>ZrX<sub>2</sub><sup>+</sup>

### 1.2.1 Complexe parent [CpP(H)<sub>2</sub>=N(H)]ZrCl<sub>2</sub><sup>+</sup>

Les complexes cationiques sont obtenus par la dissociation d'une liaison halogène-métal (Figure 1.12).



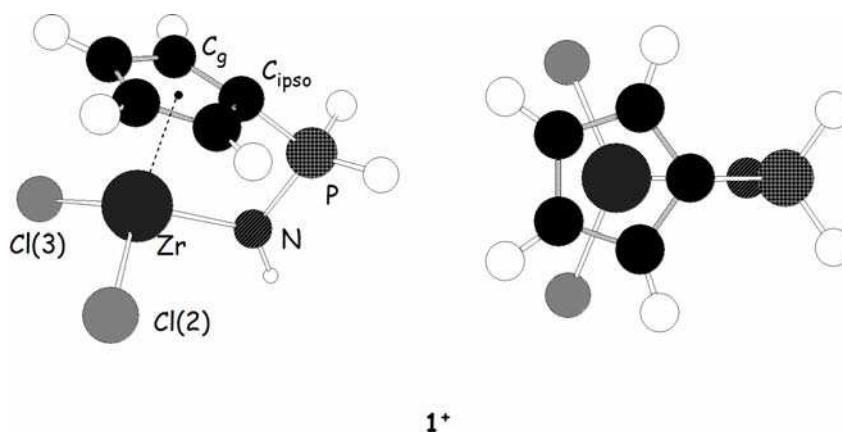
**Figure 1.12** Formation du complexe cationique **1<sup>+</sup>** à partir du complexe **1** par dissociation d'une liaison Zr-Cl.



Comme on pouvait s'y attendre avec un centre métallique électroniquement extrêmement déficitaire, la coordination du phosphazène est très favorisée pour le complexe parent  $1^+$ , avec pour conséquence l'existence d'un unique minimum dans lequel la fonction phosphazène est coordonnée sur le métal.

### a. Caractéristiques géométriques

La Figure 1.13 donne une représentation de  $1^+$  dont les données géométriques sont rassemblées dans les *Tableaux Récapitulatifs*.



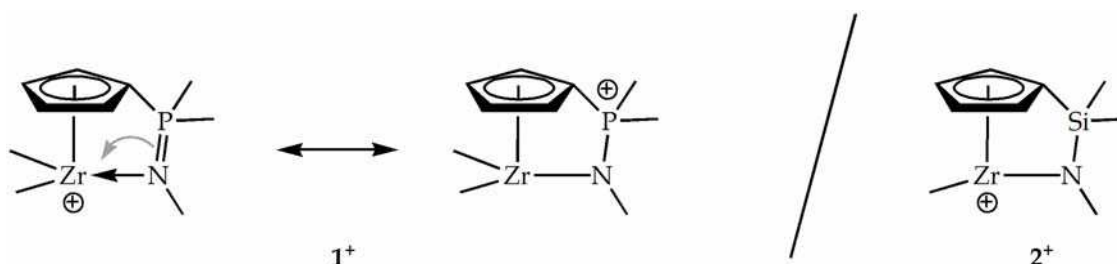
**Figure 1.13** Représentation schématique des complexes  $1^+$  obtenu par B3LYP (vue de côté et de dessus).

Le zirconium adopte une géométrie pseudo-tétraédrique avec une disposition des atomes Zr,  $C_{ipso}$ , P, et N dans un même plan (angle dièdre Zr- $C_{ipso}$ -P-N égal à  $0,2^\circ$ ). La cationisation s'accompagne d'une réduction considérable de la longueur de liaison Zr-N ( $1^+$  : 2,166 Å, **1** : 2,357 Å), ainsi que d'une élongation – moindre - de la longueur de liaison N-P ( $1^+$  : 1,647 Å, **1** : 1,613 Å). Le reste du squelette est peu affecté (par exemple l'angle  $C_g$ - $C_{ipso}$ -P évolue peu :  $1^+$  :  $154,9^\circ$ , **1** :  $158,1^\circ$ ). Les liaisons Zr-Cl sont logiquement plus courtes dans  $1^+$  (2,34 Å) que dans **1** (2,42 Å en moyenne).

Compte tenu de l'analogie isolobale entre les fragments  $(R_2P)^+$  et  $(R_2Si)$ , et de la ressemblance des rayons covalents (P : 1,10 Å et Si : 1,18 Å), la comparaison avec le complexe  $[CpSi(H)_2N(H)]ZrCl_2$  **2** a semblé pertinente. A en juger par la valeur de l'angle caractéristique  $C_g$ - $C_{ipso}$ -P ( $154,9^\circ$ ) pour  $1^+$  et  $C_g$ - $C_{ipso}$ -Si ( $154,5^\circ$ ) pour **2**, la structure contrainte apparaît très similaire. La différence essentielle se situe au niveau de la liaison Zr-N, plus courte pour **2** (2,054 Å), où l'on a affaire à un amidure, que pour  $1^+$  (2,166 Å).

### *b. Distribution de charge*

Du point de vue électronique, la question de la répartition de la charge positive créée par la dissociation d'une liaison Zr-Cl apparaît cruciale pour comprendre la réactivité de ce complexe (liée à l'électrophilie du métal) et sa stabilisation grâce à une délocalisation possible sur l'atome de phosphore (*Figure 1.14*).



**Figure 1.14** Délocalisation de la charge positive sur la fonction phosphazène dans le complexe cationique **1<sup>+</sup>**, comparaison avec les complexes CpSiN cationique **2<sup>+</sup>**.

Des calculs NBO ont donc été réalisés pour les complexes **1**, **1<sup>+</sup>**, et les analogues CpSiN neutre **2** et cationique **2<sup>+</sup>** (*Tableau 1.2*).

**Tableau 1.2**

Charges NBO pour les fragments sélectionnés des complexes parents **1**, **1<sup>+</sup>**, **2**, **2<sup>+</sup>**.

complexe	ZrCl <sub>n</sub>	NH / N	PH <sub>2</sub> / SiH <sub>2</sub>	Cp
<b>1</b> [CpP(H) <sub>2</sub> N(H)]ZrCl <sub>3</sub>	0,16	-0,90	1,39	-0,65
<b>1<sup>+</sup></b> [CpP(H) <sub>2</sub> N(H)]ZrCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>	0,92	-0,88	1,49	-0,54
<b>2</b> [CpSi(H) <sub>2</sub> N(H)]ZrCl <sub>2</sub>	0,74	-0,97	1,04	-0,81
<b>2<sup>+</sup></b> [CpSi(H) <sub>2</sub> N(H)]ZrCl <sup>+</sup>	1,52	-0,92	1,12	-0,72

Lors du passage à la forme cationique, la majeure partie du déficit électronique se développe au niveau du zirconium (fragment ZrCl<sub>3</sub> : + 0,16 dans **1** et fragment ZrCl<sub>2</sub> : + 0,92 dans **1<sup>+</sup>**), le reste se trouve réparti sur les autres fragments pour lesquels les variations observées sont faibles (la plus grande est celle du fragment phosphoré : + 1,39 dans **1** et + 1,49 dans **1<sup>+</sup>**). On peut remarquer par ailleurs la charge positive portée par le fragment métallique dans **1<sup>+</sup>** est intermédiaire entre celle des complexes CpSiN neutre **2** : + 0,74 et cationique **2<sup>+</sup>** : + 1,52. Du point de vue de la réactivité (liée à l'électrophilie du métal), **1<sup>+</sup>** sera donc a priori plus réactif que **2**, et moins réactif (mais en contrepartie plus stable) que **2<sup>+</sup>**.

Les substituants auront là un rôle fondamental à jouer sur la balance réactivité/stabilité afin d'ajuster les propriétés électroniques en fonction de l'application recherchée.

## 1.2.2 Effet des substituants

### a. Effet sur la géométrie

La géométrie des complexes fils cationiques  $1^+_{\text{P(R)}_2\text{N(R')}_2\text{X}}$  a alors été optimisée ; les données correspondantes sont réunies dans les *Tableaux Récapitulatifs*, les longueurs de liaison Zr-N sont rappelées dans le *Tableau 1.3* (dans le paragraphe suivant). On retrouve les mêmes modifications structurales lors du passage du parent au fils pour les complexes cationiques que pour les complexes neutres correspondants.

### b. Effet sur l'enthalpie libre de dissociation Zr-X

La coordination de la fonction phosphazène dans les complexes **1** peut favoriser la rupture d'une liaison Zr-X pour former le complexe cationique correspondant  $1^+$  (*Figure 1.12*). La détermination des enthalpies libres de dissociation d'une liaison Zr-X  $\Delta_r G^\circ_{\text{Zr-X}} \text{ disso}$  (à 298K en phase gazeuse) permet de saisir les tendances pour les différents substituants, même s'il faut nuancer les valeurs obtenues, puisqu'elles ne tiennent compte ni de la solvatation ni du contre-anion (*Tableau 1.3*).

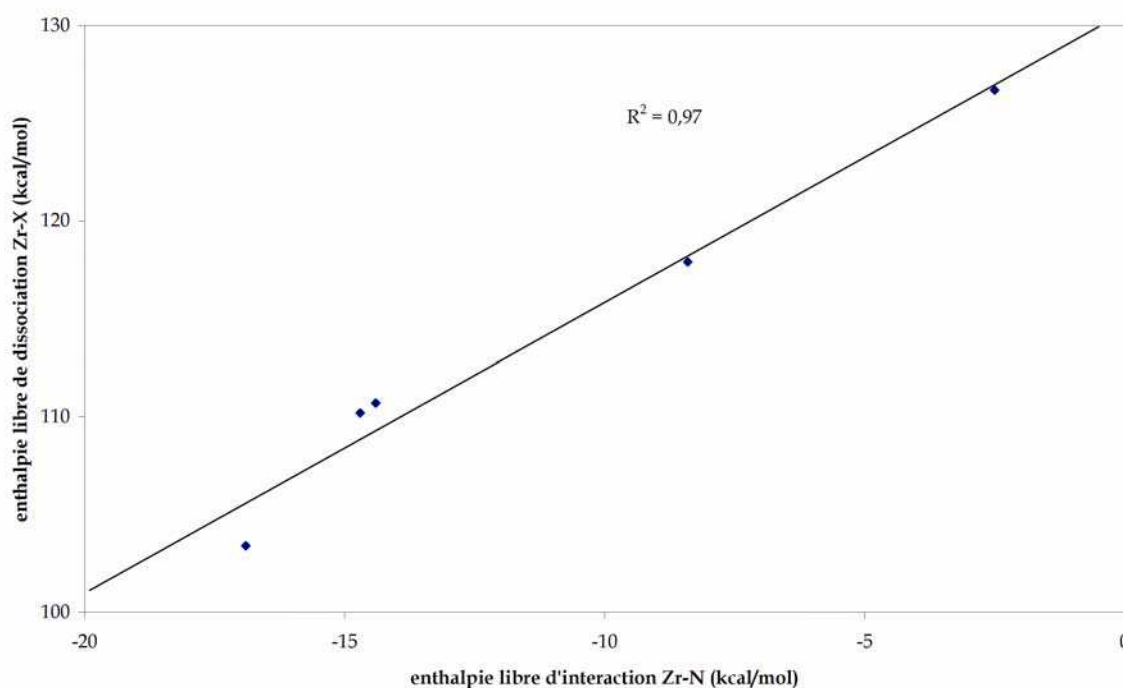
#### Tableau 1.3.

A gauche : complexes cationiques, longueur de liaison Zr-N (Å) et enthalpie libre de dissociation d'une liaison Zr-X  $\Delta_r G^\circ_{\text{Zr-X}} \text{ disso}$  (kcal.mol<sup>-1</sup>) à partir des complexes neutres  $1_{\text{P(R)}_2\text{N(R')}_2\text{X}}$  pour former les complexes cationiques  $1^+_{\text{P(R)}_2\text{N(R')}_2\text{X}}$ . A droite (rappel) : complexes neutres, longueur de liaison Zr-N (Å) et enthalpie libre d'interaction Zr-N  $\Delta_r G^\circ_{\text{Zr-N}} \text{ inter}$  (kcal.mol<sup>-1</sup>) estimée par la méthode 1 sauf pour  $1_{\text{P(NH}_2)_2}$ \* estimée par la méthode 3 (voir explications au *Paragraphe 1.1.2*)

complexe cationique	Zr-N	$\Delta_r G^\circ_{\text{Zr-X}} \text{ disso}$	complexe neutre	Zr-N	$\Delta_r G^\circ_{\text{Zr-N}} \text{ inter}$
$1^+$	2,166	117,9	<b>1</b>	2,357	- 8,4
$1^+_{\text{P(Cl)}_2}$	2,191	126,7	<b>1_{\text{P(Cl)}_2}</b>	2,456	- 2,5
$1^+_{\text{P(NH}_2)_2}$	2,147	110,7	<b>1_{\text{P(NH}_2)_2}</b>	2,319	- 14,4*
$1^+_{\text{P(Me)}_2}$	2,139	110,2	<b>1_{\text{P(Me)}_2}</b>	2,307	- 14,7
$1^+_{\text{P(Ph)}_2}$	2,128	103,4	<b>1_{\text{P(Ph)}_2}</b>	2,298	- 16,9
$1^+_{\text{N(Me)}_2}$	2,150	115,7	<b>1_{\text{N(Me)}_2}</b>	2,340	- 10,4

$1^+_N(\text{NH}_2)$	2,144	119,7	$1_N(\text{NH}_2)$	2,297	- 15,8
$1^+_I$	2,164	95,3	$1_I$	2,306	- 9,9
$1^+_P(\text{Ph})_N(\text{Me})_I$	2,108	80,5	$1_P(\text{Ph}_2)_N(\text{Me})_I$	2,245	- 19,5

$\Delta rG^\circ_{\text{Zr-X disso}}$  est fortement endothermique pour tous les complexes. Dans la série  $1_P$  (où seuls les substituants du phosphore varient), elle croît de 103,4 à 126,7 kcal.mol<sup>-1</sup> dans l'ordre Ph < Me < NH<sub>2</sub> < H < Cl, dans le même sens que l'atténuation de l'interaction phosphazène-zirconium discutée au *Paragraphe 1.1*. L'influence des substituants du phosphore sur  $\Delta rG^\circ_{\text{Zr-X disso}}$  corrèle avec celle sur  $\Delta rG^\circ_{\text{Zr-N inter}}$  (*Figure 1.15*).



**Figure 1.15** Corrélation de l'influence des substituants du phosphore sur l'interaction Zr-N avec la dissociation Zr-X ( $\Delta rG^\circ_{\text{Zr-N inter}}$  est calculé par la méthode 1 sauf pour  $1_P(\text{NH}_2)$  déterminé par la méthode 3).

L'effet des substituants de l'azote est beaucoup moins marqué sur  $\Delta rG^\circ_{\text{Zr-X disso}}$ , tandis que la nature de l'halogène est fondamentale, comme on peut l'observer avec l'effet du remplacement du chlore par l'iode (diminution de 22,6 kcal.mol<sup>-1</sup>). Ici encore les effets des substituants semblent additifs, on retrouve la valeur de  $\Delta rG^\circ_{\text{Zr-X disso}}$  pour le complexe  $1^+_P(\text{Ph})_N(\text{Me})_I$  à partir des effets des substituants et du complexe cationique parent :

$$\Delta_r G^\circ_{\text{N-Zr disso}}(\mathbf{1\_P(Ph)\_N(Me)\_I}) \approx \Delta_r G^\circ_{\text{Zr-X disso}}(\mathbf{1}) + \Delta_r G^\circ_{\text{Zr-X effet P(Ph)}} + \Delta_r G^\circ_{\text{Zr-X effet N(Me)}} + \Delta_r G^\circ_{\text{Zr-X effet I}}$$

$$\Delta_r G^\circ_{\text{Zr-X effet (fils)}} = \Delta_r G^\circ_{\text{Zr-X disso}}(\text{fils}) - \Delta_r G^\circ_{\text{Zr-X disso}}(\text{parent})$$

On obtient ainsi la valeur la plus basse pour  $\Delta_r G^\circ_{\text{Zr-X disso}}$  avec ce complexe.

## Conclusion

Les complexes Cp à bras phosphazène **1** présentent deux minima d'énergie. Le minimum dans lequel il y a interaction phosphazène-zirconium est plus bas en énergie que l'autre minimum où il n'y a pas d'interaction.

Cette interaction, qui est relativement faible (8,4 kcal.mol<sup>-1</sup>) dans **1**, est considérablement renforcée lorsqu'une liaison Zr-X est ionisée pour former le complexe cationique **1**<sup>+</sup>. D'un point de vue géométrique cela se traduit par un allongement conséquent de la liaison N-P, allant de pair avec la réduction de la distance Zr-N.

Pour les applications en catalyse c'est l'électrophilie du métal qui est essentiellement mise en cause. L'accent a donc été mis sur le calcul des charges des différents fragments dans les complexes **1** [CpP(H)<sub>2</sub>=N(H)]ZrCl<sub>3</sub> et **1**<sup>+</sup> [CpP(H)<sub>2</sub>=N(H)]ZrCl<sub>2</sub><sup>+</sup> dont le centre métallique est déficitaire. Il est tout à fait remarquable que la charge positive du fragment métallique de **1**<sup>+</sup> soit intermédiaire entre celle de **3** [CpSi(H)<sub>2</sub>N(H)]ZrCl<sub>2</sub> (précurseur neutre inactif) et de **3**<sup>+</sup> [CpSi(H)<sub>2</sub>N(H)]ZrCl<sup>+</sup> (forme cationique active). Par conséquent il devrait être plus facile de générer **1**<sup>+</sup> à partir de **1** que **2**<sup>+</sup> à partir de **2**. La contrepartie à payer pour cette meilleure stabilité de **1**<sup>+</sup>/**2**<sup>+</sup> est une moins grande réactivité. Ces tendances sont à nuancer, car pour évaluer plus correctement la réactivité des complexes considérés il faudrait étudier les états de transition, calculer les barrières d'énergie à franchir.

Le choix des substituants permettra d'ajuster les propriétés des complexes. En effet les calculs ont montré que, s'ils ont peu d'influence sur la structure géométrique, ils exercent des effets significatifs (en particulier les substituants du phosphore) et cumulatifs sur les propriétés électroniques.



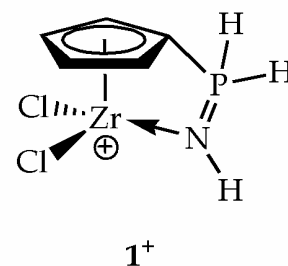
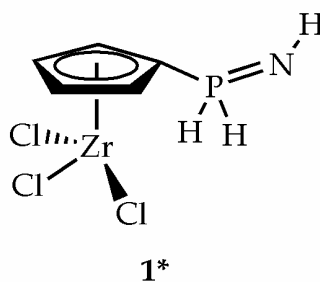
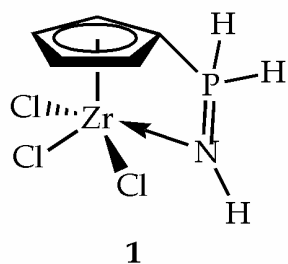
## Tableau Récapitulatif 2

Enthalpie libre d'interaction Zr-N  $\Delta_r G^\circ_{\text{Zr-N inter}}$  (kcal.mol<sup>-1</sup>) des complexes **1** estimée par la méthode 1 sauf pour **1\_P(NH<sub>2</sub>)\*** estimée par la méthode 3 ; enthalpie libre de dissociation d'une liaison Zr-X  $\Delta_r G^\circ_{\text{Zr-X disso}}$  (kcal.mol<sup>-1</sup>) des complexes **1**, et charges NBO pour les différents fragments des complexes **1**, **1<sup>+</sup>**, **2**, **2<sup>+</sup>**.

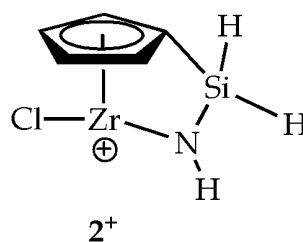
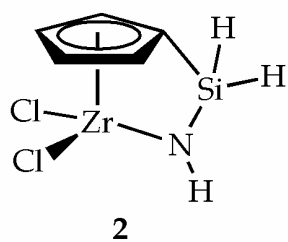
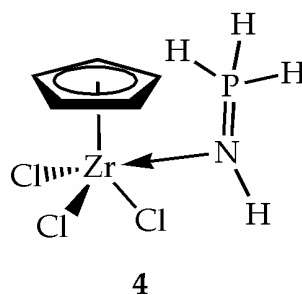
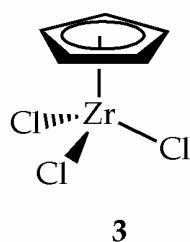
complexe	$\Delta_r G^\circ_{\text{Zr-N inter}}$	$\Delta_r G^\circ_{\text{Zr-X disso}}$	ZrCl <sub>n</sub>	NH/N	PH <sub>2</sub> /SiH <sub>2</sub>	Cp
<b>1</b>	- 8,4	117,9	0,16	- 0,90	1,39	- 0,65
<b>1_P(Cl)</b>	- 2,5	126,7				
<b>1_P(NH<sub>2</sub>)</b>	- 14,4*	110,7				
<b>1_P(Me)</b>	- 14,7	110,2				
<b>1_P(Ph)</b>	- 16,9	103,4				
<b>1_N(Me)</b>	- 10,4	115,7				
<b>1_N(NH<sub>2</sub>)</b>	- 15,8	119,7				
<b>1_I</b>	- 9,9	95,3				
<b>1_P(Ph<sub>2</sub>)_N(Me)_I</b>	- 19,5	80,5				
<b>1<sup>+</sup></b>			0,92	- 0,88	1,49	- 0,54
<b>2 [CpSi(H)<sub>2</sub>N(H)]ZrCl<sub>2</sub></b>			0,74	- 0,97	1,04	- 0,81
<b>2<sup>+</sup> [CpSi(H)<sub>2</sub>N(H)]ZrCl<sup>+</sup></b>			1,52	- 0,92	1,12	- 0,72

## Figure récapitulative

## Cp à bras phosphazène



## Cp à bras amidure CpSiN

CpZrCl<sub>3</sub> + HN=PH<sub>3</sub>



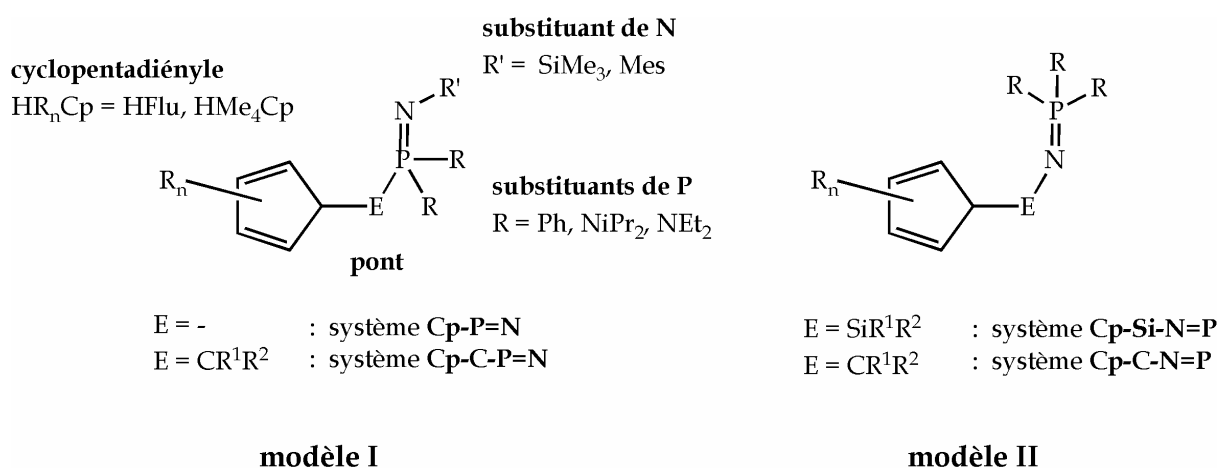
## Bibliographie

- [1] L. Truflandier, C. J. Marsden, C. Freund, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 1939.
- [2] *Gaussian 98, Revision A7, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 1998.*
- [3] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [4] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev.* **1988**, *37*, B785.
- [5] A. Bergner, M. Dolg, W. Kuechle, H. Stoll, H. Preuss, *Mol. Phys.* **1993**, *80*, 1431.
- [6] D. Andrae, U. Haeussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123.
- [7] A. Höllwarth, M. Böhme, S. Dapprich, A. W. Ehlers, A. Gobbi, V. Jonas, K. F. Köhler, R. Stegmann, A. Veldkamp, G. Frenking, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *208*, 237.
- [8] L. Maron, C. Teichteil, *Chem. Phys.* **1998**, *237*, 105.
- [9] A. W. Ehlers, M. Böhme, S. Dapprich, A. Gobbi, A. Höllwarth, V. Jonas, K. F. Köhler, R. Stegmann, A. Veldkamp, G. Frenking, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *56*, 2257.
- [10] W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257.
- [11] A. E. Reed, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 1736.
- [12] A. E. Reed, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 4066.
- [13] A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735.
- [14] A. E. Reed, L. A. Curtis, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899.
- [15] E. D. Glendening, A. E. Reed, J. E. Carpenter, F. Weinhold, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1988**, *169*, 41.
- [16] J. P. Foster, F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *102*, 7211.
- [17] K. A. O. Starzewski, H. T. Dieck, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 3307.
- [18] S. F. Boys, *Rev. Mod. Phys.* **1960**, *32*, 296.
- [19] W. C. Lu, C. C. Sun, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **2002**, *593*, 1.

## CHAPITRE 2 SYNTHÈSE DES LIGANDS

### Introduction

Deux modèles intégrant un motif phosphazène sur un bras lié à un noyau cyclopentadiényle ont été envisagés (*Figure 2.1*).

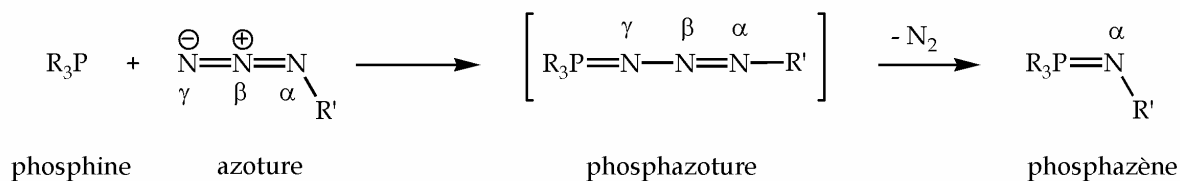


**Figure 2.1** Modularité des deux modèles de ligands envisagés. Modèle I : phosphazène endocyclique (2 sous-modèles **Cp-P=N** et **Cp-C-P=N**), modèle II : phosphazène exocyclique (2 sous-modèles **Cp-Si-N=P** et **Cp-C-N=P**).

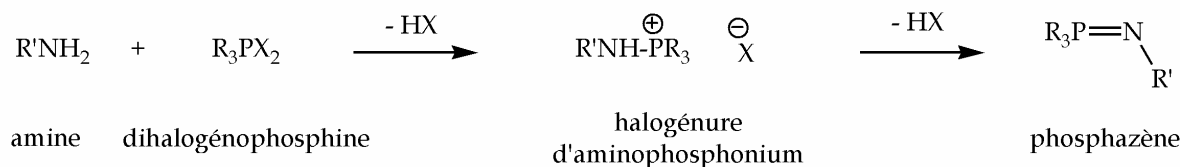
Dans le modèle I la fonction phosphazène P=N sera interne au cycle formé avec le métal (endocyclique), dans le modèle II elle restera au contraire externe (exocyclique). Ces systèmes présentent une grande modularité puisque l'on peut varier le dérivé cyclopentadiényle (noté HR<sub>n</sub>Cp sous sa forme la plus générale), les substituants R du phosphore, R' de l'azote, la nature du pont entre le groupement phosphazène et le dérivé cyclopentadiényle. Ce dernier point permet de définir plusieurs sous-modèles de ligands : ligands de type I sans pont **Cp-P=N** (abréviation de HR<sub>n</sub>CpPR<sub>2</sub>NR') et avec pont carboné **Cp-C-P=N** ; ligands de type II à pont silicié **Cp-Si-N=P** ou carboné **Cp-C-N=P**.

Tous ces modèles ont en commun une fonction phosphazène. Les deux principales méthodes utilisées pour former cette liaison P=N sont celles de Staudinger<sup>(1)</sup> et de Kirsanov<sup>(2, 3)</sup> schématisées *Figure 2.2* (des revues sont consacrées à ces réactions<sup>(4-6)</sup>)

### Réaction de Staudinger



### Réaction de Kirsanov

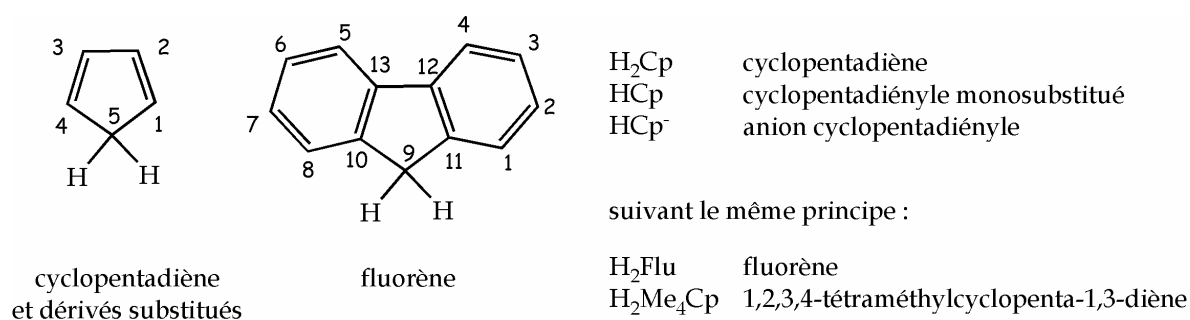


**Figure 2.2** Réactions de Staudinger et de Kirsanov permettant la synthèse de la fonction phosphazène.

La voie de synthèse retenue est la réaction de Staudinger, dont le seul sous-produit est du diazote. La phosphine  $\text{R}_3\text{P}$ , nucléophile, attaque l'azoture  $\text{R}'\text{N}_3$  sur l'azote terminal  $\text{N}_\gamma$ . Le phosphazoture formé se réarrange pour conduire au phosphazène correspondant qui conserve l'azote  $\text{N}_\alpha$ .

Des groupements volumineux sur le phosphore peuvent gêner la réaction de Staudinger. S'ils sont donneurs ils favoriseront la forme ionique  $\text{P}^+-\text{N}^-$ , renforçant l'interaction phosphazène (donneur) - métal (acide de Lewis) dans les complexes cibles (*Chapitre 1, Etude théorique*). C'est dans cette optique que des groupements phényle, dialkylamino et tertiobutyle, donneurs, ont été choisis pour cette position.

Le choix des dérivés du cyclopentadiène est tout aussi important. Riches en électrons, ils favoriseront la formation des complexes en stabilisant le déficit électronique du métal. Le fluorène  $\text{H}_2\text{Flu}$  et le tétraméthylcyclopentadiène  $\text{H}_2\text{Me}_4\text{Cp}$  répondent à ce critère et sont disponibles commercialement. Le fluorène est particulièrement attrayant car il est peu cher et facilement recristallisé, ce qui devrait favoriser la cristallisation des ligands puis des complexes d'intérêt, donnant accès à des données structurales précieuses. Le tétraméthylcyclopentadiène offre une alternative un peu plus onéreuse, mais permettra des comparaisons quant aux propriétés stériques et électroniques. Les notations utilisées sont rappelées brièvement dans la *Figure 2.3* ci-dessous.



**Figure 2.3** Notations utilisées pour décrire les ligands et leurs précurseurs.

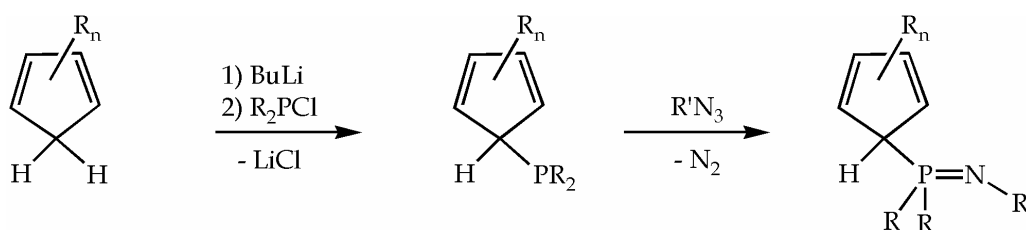
La synthèse des ligands **Cp-P=N** sera d'abord présentée, puis les stratégies mises en oeuvre pour les systèmes à pont carboné **Cp-C-P=N** et **Cp-C-N=P** seront traitées ensemble ; on finira par le système **Cp-Si-N=P**.

Pour les détails expérimentaux, le lecteur pourra se reporter à la *Partie expérimentale*.

## 2.1 Ligands Cp-P=N

### 2.1.1 Stratégie de synthèse

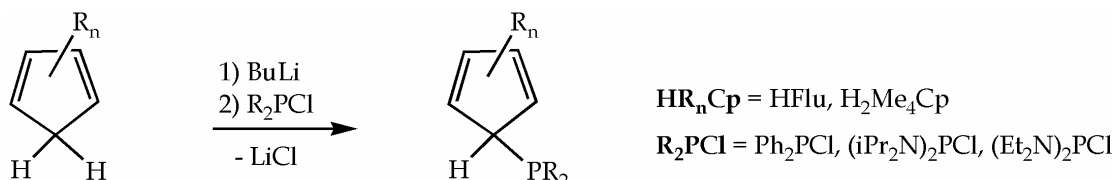
La synthèse a été décomposée en deux étapes : tout d'abord greffage du fragment  $\text{R}_2\text{P}$  sur le noyau cyclopentadiényle, puis formation de la liaison  $\text{P}=\text{N}$  par une réaction de Staudinger entre la phosphine obtenue  $\text{HR}_n\text{CpPR}_2$  et un azoture  $\text{R}'\text{N}_3$  (Figure 2.4).



**Figure 2.4** Stratégie de synthèse des ligands **Cp-P=N**.

## 2.1.2 Etape 1 : Synthèse de la phosphine $\text{HR}_n\text{CpPR}_2$

L'addition de l'anion cyclopentadiényle  $\text{HR}_n\text{Cp}^-$  sur la chlorophosphine  $\text{R}_2\text{PCl}$  conduit à la phosphine tertiaire  $\text{HR}_n\text{CpPR}_2$  (Figure 2.5). On présentera d'abord les dérivés du fluorène puis ceux du tétraméthylcyclopentadiène.



**Figure 2.5** Etape 1 : synthèse de la phosphine  $\text{HR}_n\text{CpPR}_2$ .

### a. Dérivés fluorényles

Les fluorénylphosphines  $\text{HFluPR}_2$  synthétisées sont reportées dans le *Tableau 2.1*. Elles ont été obtenues d'après les procédures décrites dans la littérature<sup>(7, 8)</sup>, auxquelles on ajoutera quelques commentaires.

**Tableau 2.1**

Fluorénylphosphines synthétisées : déplacements chimiques en RMN  $^{31}\text{P}$  de la chlorophosphine précurseur et de la phosphine synthétisée dans  $\text{CDCl}_3$  ; rendements.

chlorophosphine	$^{31}\text{P}$ $\delta_{\text{ppm}}$	fluorénylphosphine	$^{31}\text{P}$ $\delta_{\text{ppm}}$	rdt	réf
$\text{Ph}_2\text{PCl}$	81,5	$\text{HFluPPh}_2$	3,6	84%	(7)
$(\text{iPr}_2\text{N})_2\text{PCl}$	141,0	$\text{HFluP}(\text{NiPr}_2)_2$	70,7	92%	(8)
$(\text{Et}_2\text{N})_2\text{PCl}$	159,9	$\text{HFluP}(\text{NEt}_2)_2$	95,0	50%	(8)

Le fluorène et la chlorodiphénylphosphine sont commerciaux ; les dialkylaminochlorophosphines sont synthétisées d'après les procédures usuelles. Les produits sont obtenus sous forme de solides blancs. La diphénylfluorénylphosphine  $\text{HFluPPh}_2$  est facilement oxydable, mais l'oxyde de phosphine correspondant ( $\text{HFluPPh}_2(=\text{O})$ , 31,7 ppm) peut être éliminé par recristallisation dans le THF dans lequel il est plus soluble que la phosphine.

Les spectres RMN des fluorénylphosphines présentent plusieurs signaux intéressants. Pour les trois composés le proton au pied du fluorényle ( $\text{HC}_9$ ) est déblindé par rapport à ceux du fluorène (3,80 ppm) :  $\text{HFluPPh}_2$  5,01 ppm (s large),  $\text{HFluP}(\text{NiPr}_2)_2$  4,34 ppm (s),  $\text{HFluP}(\text{NEt}_2)_2$  4,75 ppm (d,  $^2J_{\text{HP}} = 2,3$  Hz). Le couplage  $^2J_{\text{HP}}$  est très petit, il est à peine visible pour le composé diéthylamino. Dans le cas du dérivé diisopropylamino on observe 2 doublets pour les  $\text{CH}_3$  des isopropyles : 1,18

ppm (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6,7$  Hz, 12 H) et 0,79 ppm (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6,7$  Hz, 12 H), alors que dans la chlorophosphine de départ ces méthyles étaient équivalents : 1,26 ppm (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6,7$  Hz, 24 H). Le phénomène n'est pas observé pour l'analogie diéthylamino, pour lequel l'encombrement est plus faible, donc la rotation des méthyles plus rapide (en tout cas suffisamment à l'échelle de temps de la RMN). En ce qui concerne la RMN  $^{13}\text{C}$  le  $\text{C}_9$  est facilement reconnaissable à son signal doublet CH dans la zone 45 - 60 ppm avec une constante de couplage  $^1J_{\text{CP}}$  de 20 à 35 Hz.

### b. Dérivés tétraméthylcyclopentadiényles

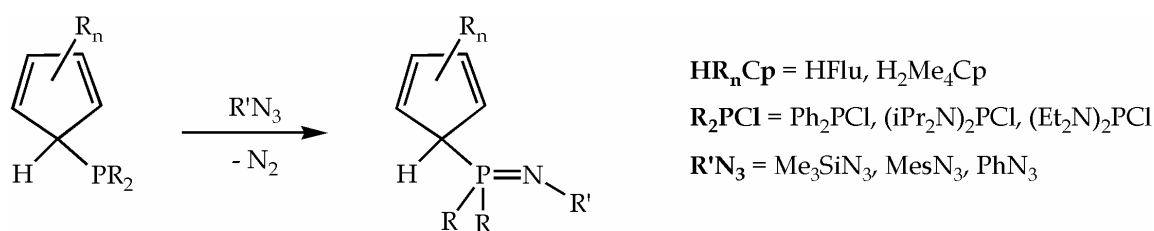
Les dérivés du tétraméthylcyclopentadiène ont ensuite été examinés. La formation de la diphénylphosphine  $\text{HMe}_4\text{CpPPh}_2$  d'après les procédures décrites dans la littérature<sup>(9, 10)</sup> est observée en RMN  $^{31}\text{P}$  (2,1 ppm en RMN  $^{31}\text{P}$ ) mais les traitements nécessaires conduisent inexorablement à l'oxydation totale du produit, malgré des précautions maximales. La phosphine est finalement moins sensible une fois convertie en son sel de lithium<sup>(9)</sup>  $\text{LiMe}_4\text{CpPPh}_2$ .  $\text{HMe}_4\text{CpP}(\text{NiPr}_2)_2$  a également été synthétisée (73,6 ppm en RMN  $^{31}\text{P}$ ) selon la même méthode mais non isolée et engagée directement dans l'étape suivante (réaction de Staudinger).

### c. Bilan

Alors que les fluorénylphosphines sont facilement accessibles et suffisamment stables pour être stockées intermédiairement, la diphényltétraméthylcyclopentadiénylphosphine est trop oxydable, et doit être engagée immédiatement dans l'étape suivante ou transformée en son sel de lithien. L'oxyde de phosphine ne gêne pas en soi la réaction de Staudinger qui suit, car il y est spectateur. Cependant, comme il possède des propriétés en solution voisines de celles du phosphazène (en particulier la solubilité, les deux types de liaison  $\text{P}=\text{N}$  et  $\text{P}=\text{O}$  ayant des polarités comparables), il compliquera la purification de ce dernier. D'où l'intérêt de disposer pour l'étape suivante d'une phosphine  $\text{HR}_n\text{CpPR}_2$  exempte de son oxyde.

## 2.1.3 Etape 2 : Formation de la liaison $\text{P}=\text{N}$ (réaction de Staudinger)

La stratégie adoptée pour la formation de la liaison  $\text{P}=\text{N}$  est une réaction de Staudinger entre les phosphines que l'on vient d'obtenir et un azoture  $\text{R}'\text{N}_3$  (Figure 2.6).



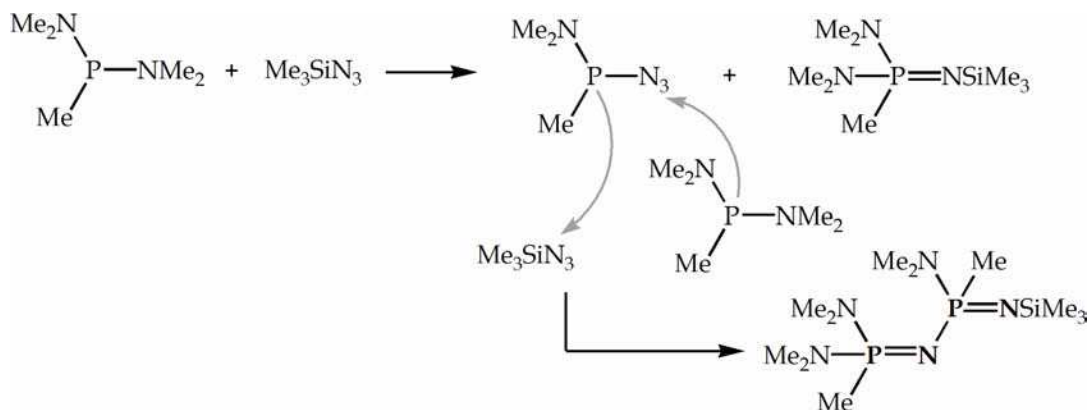
**Figure 2.6** Etape 2 : Réaction de Staudinger.

Notons que le choix de l'azoture  $\text{R}'\text{N}_3$  fixe la nature du substituant de l'azote  $\text{R}'$ . Deux types d'azotures ont été utilisés : l'azoture de triméthylsilyle  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  (liaison N-Si) et des azotures aromatiques  $\text{MesN}_3$  et  $\text{PhN}_3$  (liaison N- $\text{C}_{\text{arom}}$ ).

### a. Azoture $\text{Me}_3\text{SiN}_3$

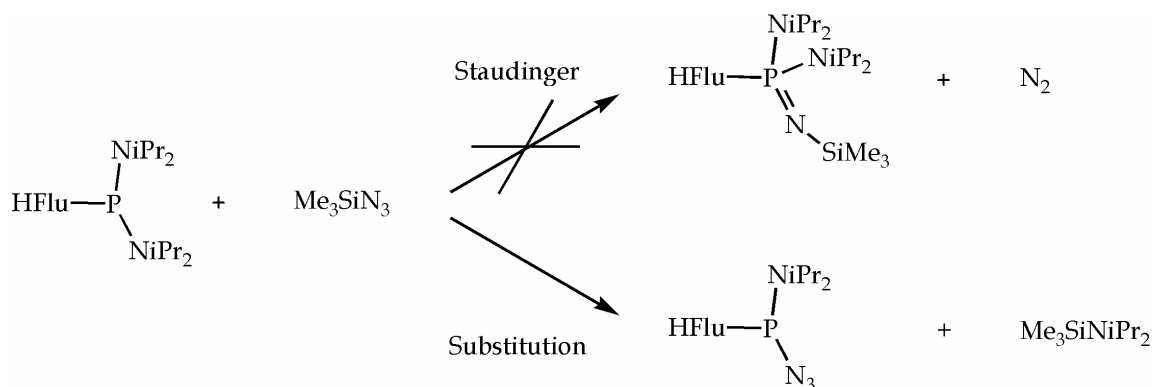
Les premières expériences ont été réalisées avec  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$ , qui présente les avantages d'être commercial et non explosif (ce qui n'est généralement pas le cas). Mentionnons cependant son extrême toxicité (l'hydrolyse auquel il est sensible conduit à l'acide hydrazoïque  $\text{HN}_3$ ).

De nombreuses phosphinimines N-silylées ont pu être synthétisées avec d'excellents rendements (généralement  $> 85\%$ ) à partir de cet azoture : alkyle  $\text{Me}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ <sup>(11)</sup>,  $\text{Et}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ <sup>(12)</sup>,  $\text{tBu}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ <sup>(13, 14)</sup>, triaryle  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ <sup>(11, 15)</sup>, mixte alkylaryle  $(\text{Me}_2)(\text{Ph})\text{P}=\text{NSiMe}_3$ <sup>(13)</sup>, triamino  $(\text{Et}_2\text{N})_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ <sup>(16)</sup>,  $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ <sup>(17)</sup>, mixte alkylamino  $(\text{Me})(\text{Me}_2\text{N})_2\text{P}=\text{NSiMe}_3$ <sup>(18)</sup>. Dans les deux derniers cas cependant des réactions secondaires importantes ont été signalées. La substitution d'un groupe amino par  $\text{N}_3^-$  entre en compétition avec la réaction de Staudinger et conduit à un produit bifonctionnel :  $\text{P}(\text{NMe}_2)(\text{Me})(\text{N}_3)$  (phosphine et azoture), pouvant expliquer la formation du produit  $\text{P}(\text{NMe}_2)_2(\text{Me})=\text{N}-\text{P}(\text{NMe}_2)(\text{Me})=\text{NSiMe}_3$  (Figure 2.7).



**Figure 2.7** Compétition substitution/réaction de Staudinger pour la phosphine  $\text{P}(\text{Me})(\text{NMe}_2)_2$  avec l'azoture  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$ .

Avec les dialkylaminofluorénylphosphines que nous avons synthétisées, à froid (- 35°C) et dans le dichlorométhane, aucune réaction n'est observée. A 0°C dans le même solvant, en partant de HFluP(NiPr<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (respectivement de HFluP(NEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) un unique produit se forme à 111,5 ppm (120,8 ppm) en RMN <sup>31</sup>P, le signal de la phosphine de départ se trouvant à 70,7 ppm (94,5 ppm). Le cas de HFluP(NiPr<sub>2</sub>)<sub>2</sub> a été étudié de façon plus approfondie, mais les résultats sont identiques avec l'analogue diéthylamino. En RMN <sup>1</sup>H les déplacements chimiques varient peu, mais en terme d'intégration les signaux correspondants aux groupements isopropyles (CH et Me) sont divisés par deux. Le C<sub>9</sub> est facilement identifié en RMN <sup>13</sup>C à 49,6 ppm sous la forme d'un doublet CH. La constante de couplage associée (<sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 22,2 Hz) trahit un P<sup>III</sup> et non le P<sup>V</sup> attendu. Le spectre IR montre la présence d'un groupement N<sub>3</sub> (bande intense à 2104 cm<sup>-1</sup>) et l'absence de double liaison P=N (vers 1300 - 1350 cm<sup>-1</sup>). Toutes ces données suggèrent la formation du composé HFluP(NiPr<sub>2</sub>)(N<sub>3</sub>). Une analyse par Spectrométrie de Masse confirme la formation d'un composé répondant à cette formule (fragments 339 (MH)<sup>+</sup>, 354 (M=O)<sup>+</sup>, 297 ((M-iPr)H)<sup>+</sup> ou ((M-N<sub>3</sub>)H)<sup>+</sup>, 165 (HFlu)<sup>+</sup>), 43 (iPr ou N<sub>3</sub>)<sup>+</sup>. Il semble donc que nous nous trouvions devant la situation évoquée plus haut. Dans notre cas, la substitution semble plus rapide d'une part que la réaction de Staudinger désirée, et d'autre part que la réaction de Staudinger entre le nouvel azoture et la phosphine, puisque le produit de substitution de iPr<sub>2</sub>N<sup>-</sup> par N<sub>3</sub><sup>-</sup> est le seul observé (Figure 2.8).



**Figure 2.8** Réaction de substitution entre Me<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub> et HFluP(NiPr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.

Lorsque la même réaction est conduite à 100°C dans le toluène on observe la formation de cristaux transparents sur les parois du schlenk de réaction. La RMN <sup>1</sup>H montre qu'il s'agit de Me<sub>3</sub>Si-NiPr<sub>2</sub> (3,26 ppm (q, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6,5, 2H, CH(iPr)), 1,35 ppm (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6,5 Hz, 12H, Me(iPr)), 0,06 ppm (s, 9H, MeSi)), ce qui confirme nos hypothèses quant au déroulement de la réaction.

Dans le cas de la fluorényldiphénylphosphine, que la réaction soit conduite à froid (0°C) dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ou en chauffant progressivement dans le toluène, la conversion est lente (plusieurs dizaines d'heures) et fournit un mélange de produits. L'analogue en tétraméthylcyclopentadiényle, engagé directement après sa formation



dans le THF (voir plus haut au sujet de son extrême sensibilité), génère de la même façon un mélange complexe de produits.

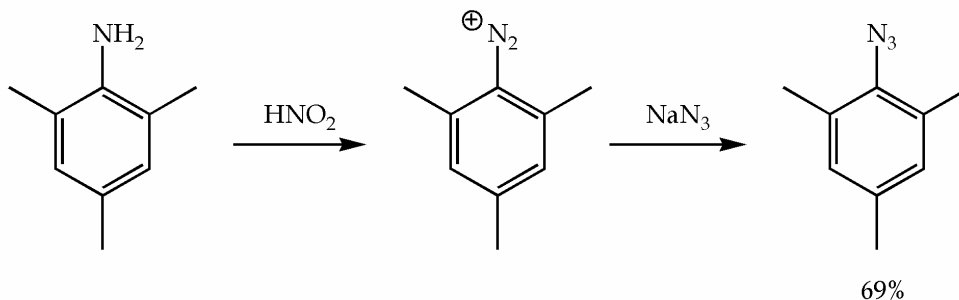
L'utilisation de l'azoture de triméthylsilyle  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  ne convient donc pas à nos substrats phosphines, puisque dans le cas des dialkylaminophosphines on observe une réaction de substitution au lieu de la réaction de Staudinger attendue, et pour les diphenylphosphines (tétraméthylcyclopentadiényle ou fluorényle) on obtient un mélange complexe de produits.

### b. Azotures aromatiques $\text{MesN}_3$ et $\text{PhN}_3$

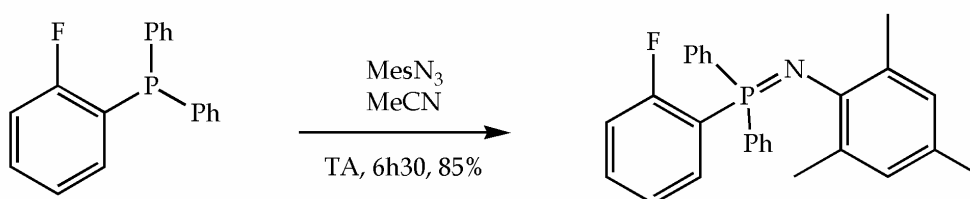
Nous nous sommes alors tournés vers un autre azoture dont la liaison N-R' est moins réactive, l'azoture de mésityle  $\text{MesN}_3$  (mésityle = 2,4,6-triméthylphényle). On aura ainsi une liaison N- $\text{C}_{\text{arom}}$  au lieu de N-Si. Sa synthèse<sup>(19)</sup> et son utilisation<sup>(20)</sup> ont été décrites dans la littérature (Figure 2.9).

La synthèse passe par l'intermédiaire diazonium  $\text{MesN}_2^+$ . L'adduit formé ensuite avec l'ion azoture  $\text{N}_3^-$  se décompose doucement en diazote  $\text{N}_2$  et azoture de mésityle  $\text{MesN}_3$ <sup>(21, 22)</sup>. Ce dernier est obtenu très propre et utilisé sans purification supplémentaire sous la forme d'un liquide visqueux rouge-orangé. Sa toxicité n'est pas décrite.

#### synthèse de l'azoture de mésityle



#### exemple de réaction de Staudinger avec l'azoture de mésityle



**Figure 2.9** Synthèse et utilisation de  $\text{MesN}_3$  dans la littérature.

La réaction entre la diphenylfluorénylphosphine et  $\text{MesN}_3$  (dégazé préalablement) est réalisée dans le toluène (dégazé également à cause de la sensibilité de la phosphine vis-à-vis de l'oxydation) à température ambiante. Un échauffement et une évolution gazeuse ( $\text{N}_2$ ) accompagnent la coloration rouge du mélange réactionnel et la solubilisation totale (initialement suspension blanche). La réaction est rapide (moins d'une heure) et totale, les analyses montrent que le produit désiré,

**HFluPPh<sub>2</sub>NMes**, est obtenu avec un rendement brut de 84% (voir *Partie expérimentale*).

La même réaction a été réalisée sur HMe<sub>4</sub>CpPPh<sub>2</sub> synthétisé in situ. Le produit attendu se forme (- 10,4 ppm en RMN <sup>31</sup>P, identification en Spectrométrie de Masse), mais également de nombreux autres composés.

Avec HMe<sub>4</sub>CpP(NiPr<sub>2</sub>)<sub>2</sub> généré in situ on observe la formation lente d'un composé à 54,8 ppm en RMN <sup>31</sup>P (phosphine de départ à 73,6 ppm), puis l'apparition de nombreux autres produits lorsque l'on chauffe (60°C), sans pouvoir convertir totalement la phosphine.

Un autre azoture aromatique a été synthétisé, PhN<sub>3</sub>, selon la procédure décrite pour MesN<sub>3</sub>, et mis à réagir avec la diphénylfluorénylphosphine. On obtient ainsi un autre ligand de ce modèle, **HFluPPh<sub>2</sub>NPh** avec un rendement de 56% après une cristallisation (voir *Partie expérimentale*).

Les dialkylaminophosphines restent donc un problème pour la réaction de Staudinger dans les conditions utilisées, certainement à cause d'un fort encombrement stérique au niveau du phosphore. Les azotures aromatiques ont néanmoins apporté une solution pour les diphénylphosphines. On discute dans la suite plus précisément des ligands **HFluPPh<sub>2</sub>NMes** et **HFluPPh<sub>2</sub>NPh** qui ont été isolés et caractérisés (entièrement pour le premier, en solution seulement pour le second).

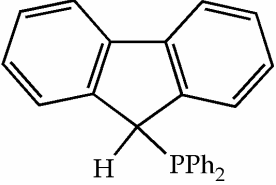
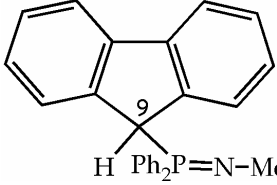
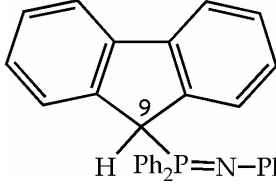
## 2.1.4 Caractéristiques des ligands HFluPPh<sub>2</sub>NAr

### a. En solution

**HFluPPh<sub>2</sub>NMes** présente une bien meilleure solubilité dans les solvants organiques que son précurseur phosphine, et que son analogue phényle **HFluPPh<sub>2</sub>NPh**, certainement grâce à la présence des groupements méthyles qui empêchent les associations par empilement. Ces ligands sont stables en solution, bien que sensibles à l'hydrolyse (beaucoup moins sous forme solide). Quelques caractéristiques RMN remarquables des ligands **HFluPPh<sub>2</sub>NMes** et **HFluPPh<sub>2</sub>NPh** sont données dans le *Tableau 2.2* ci-après.

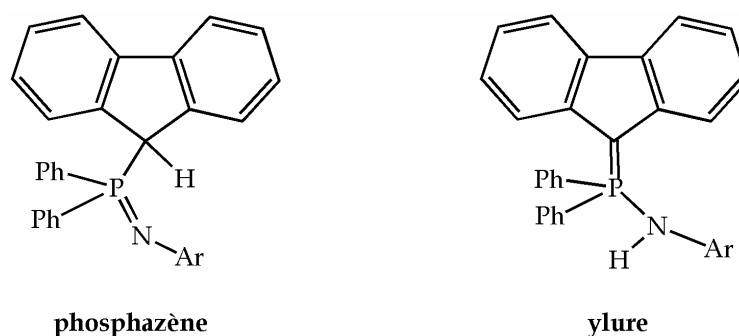
Tableau 2.2

Données RMN caractéristiques du ligand **HFluPPh<sub>2</sub>NMes** et de son précurseur phosphine **HFluPPh<sub>2</sub>** dans C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> ou toluène-d<sub>8</sub>.

			
	<b>HFluPPh<sub>2</sub></b>	<b>HFluPPh<sub>2</sub>NMes</b>	<b>HFluPPh<sub>2</sub>NPh</b>
RMN <sup>31</sup> P δ <sub>ppm</sub>	3,8	- 1,6	7,8
RMN <sup>1</sup> H δ <sub>ppm</sub> , J <sub>Hz</sub>	HC <sub>9</sub> : 5,01 (s large)	HC <sub>9</sub> : 5,12 (d, <sup>2</sup> J <sub>HP</sub> = 24,0)	HC <sub>9</sub> : 5,09 (d, <sup>2</sup> J <sub>HP</sub> = 24,0)
RMN <sup>13</sup> C δ <sub>ppm</sub> , J <sub>Hz</sub>	C <sub>9</sub> : 46,2 (d, <sup>1</sup> J <sub>CP</sub> = 24,0)	C <sub>9</sub> : 53,1 (d, <sup>1</sup> J <sub>CP</sub> = 66,4)	C <sub>9</sub> : 49,8 (d, <sup>1</sup> J <sub>CP</sub> = 75,5)

Globalement les déplacements chimiques sont peu affectés lors du passage de la phosphine précurseur au ligand. En RMN <sup>31</sup>P on observe juste un léger blindage pour **HFluPPh<sub>2</sub>NMes** (3,8 ppm → - 1,6 ppm) et déblindage pour **HFluPPh<sub>2</sub>NPh** (3,8 ppm → 7,8 ppm). Le proton au pied du fluorène HC<sub>9</sub> ne voit pas non plus son déplacement chimique varier en RMN <sup>1</sup>H, mais apparaît désormais sous la forme d'un doublet (<sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 24,0 Hz) pour les deux ligands, en accord avec le passage d'un P<sup>III</sup> à P<sup>V</sup>. De la même façon, en RMN <sup>13</sup>C, les constantes de couplage <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> augmentent significativement : de 24,0 pour le précurseur on passe à 66,4 et 75,5 Hz pour le couplage entre P et C<sub>9</sub> des ligands **HFluPPh<sub>2</sub>NMes** et **HFluPPh<sub>2</sub>NPh** respectivement.

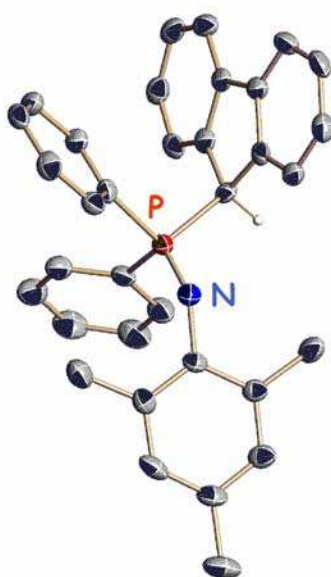
Des signaux du HC<sub>9</sub> en RMN <sup>1</sup>H et du C<sub>9</sub> en RMN <sup>13</sup>C, on déduit qu'en solution les ligands se trouvent effectivement sous la forme phosphazène et non ylure, malgré la stabilisation de cette forme par aromaticité (*Figure 2.10*). Un tel équilibre entre les deux formes ylure R-NH-P(OR')<sub>2</sub>=C(COOMe)<sub>2</sub> et phosphazène R-N=P(OR')<sub>2</sub>-CH(COOMe)<sub>2</sub> a été observé Kolodiazny<sup>(23)</sup>.



**Figure 2.10** Tautomères phosphazène CH-P=N /ylure C=P-NH sur les ligands **HFluPPh<sub>2</sub>NAr**.

### b. A l'état solide

Des monocristaux du ligand **HFluPPh<sub>2</sub>NMes** ont été obtenus par refroidissement à - 25°C d'une solution saturée dans le THF et analysés par diffraction des rayons X. La structure est représentée *Figure 2.11* et les principales données rassemblées dans le *Tableau 2.3* (les données complètes se trouvent dans la *Partie expérimentale*). Des cristaux du ligand **HFluPPh<sub>2</sub>NPh** ont également été obtenus dans diverses conditions mais chaque fois trop petits pour une analyse par diffraction des rayons X. La discussion qui suit ne concerne donc que le ligand **HFluPPh<sub>2</sub>NMes**.



**Figure 2.11** Structure RX du ligand **HFluPPh<sub>2</sub>NMes**.

**Tableau 2.3**

Principales données géométriques du ligand **HFluPPh<sub>2</sub>NMes** (longueurs de liaison en Å, angle de liaison en °).

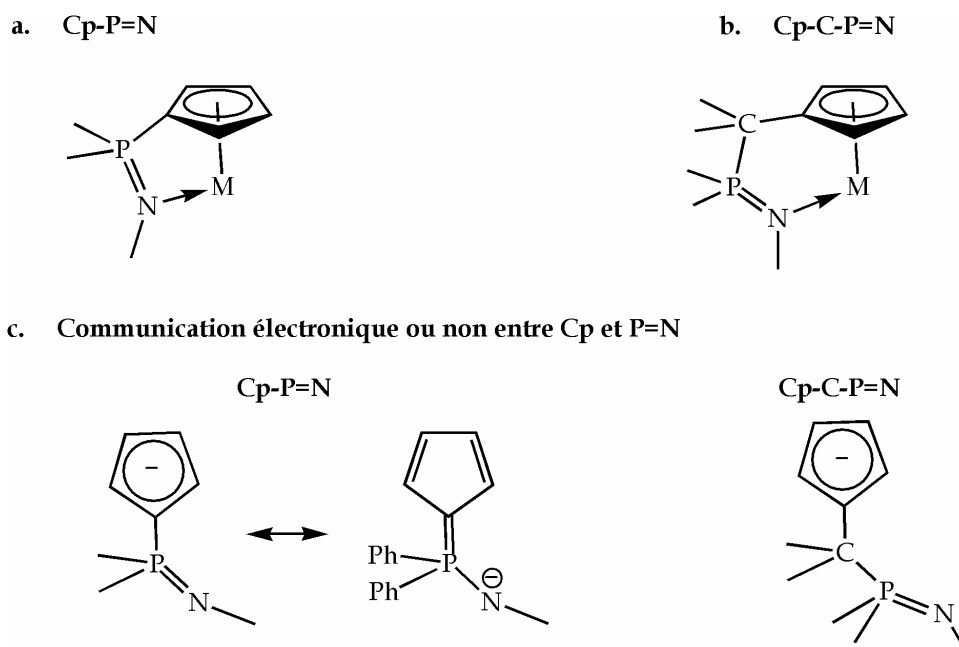
Ligand	P-C <sub>Flu</sub>	P-C <sub>Ph</sub>	P-N	N-C <sub>Mes</sub>	P-N-C <sub>Mes</sub>
HFluPPh <sub>2</sub> NMes	1,85	1,81 et 1,82	1,54	1,41	135

La longueur de la liaison P-N (1,54 Å) montre sans ambiguïté qu'il s'agit bien d'une double liaison (les valeurs habituelles sont comprises entre 1,54 et 1,64 Å). La fonction phosphazène est caractérisée par un environnement trigonal de l'azote avec un angle P-N-C<sub>ipso(Mes)</sub> assez ouvert (135°), et par une géométrie tétraédrique au niveau du phosphore (N-P-C<sub>ipso(Ph)</sub> = 111 et 116°, N-P-C<sub>Flu</sub> = 112°, C<sub>ipso(Ph)</sub>-P-C<sub>ipso(Ph)</sub> = 108, C<sub>ipso(Ph)</sub>-P-C<sub>Flu</sub> = 103 et 106°). Par ailleurs la liaison P-C<sub>Flu</sub> est simple (1,85 Å), et le

C<sub>9</sub> du fluorényle est tétraédrique, ce qui corrobore la structure phosphazène P=N, et non ylure P=C à l'état solide.

## 2.1.5 Conclusion

Nous avons obtenu des ligands **Cp-P=N** dont on pourra étudier la complexation sur un métal. Dans ce modèle la fonction phosphazène sera interne au cycle formé avec le métal (*Figure 2.12a*).



**Figure 2.12** Prédiction des différences stériques et électroniques entre les modèles **Cp-P=N** et **Cp-C-P=N**.

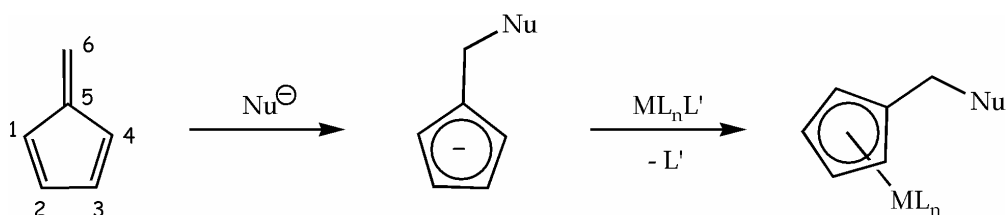
D'après l'étude théorique (*Chapitre 1, Étude théorique*) réalisée sur ces modèles, la contrainte géométrique engendrée par l'interaction entre le phosphazène et le métal est susceptible de limiter son effet stabilisant. C'est pourquoi nous avons ensuite envisagé d'allonger le bras donneur en introduisant par exemple un atome de carbone comme espaceur (*Figure 2.12b*). Les propriétés électroniques devraient également être affectées, puisque la communication cyclopentadiényle-phosphazène est coupée (*Figure 2.12c*). La synthèse des composés **Cp-C-P=N** et de leurs analogues phosphazène inversé **Cp-C-N=P** est discutée dans la partie suivante.

## 2.2 Ligands Cp-C-N=P / Cp-C-P=N

Les deux systèmes à pont carboné **Cp-C-N=P** (modèle **I**) et **Cp-C-P=N** (modèle **II**) diffèrent uniquement par le sens du lien pont carboné-phosphazène. La même approche rétrosynthétique a donc été suivie, elle consiste en l'addition nucléophile d'un phosphinimide  $R_3P=N^-$  ou d'un phosphure  $R_2P^-$  sur un fulvène (dans ce dernier cas une réaction de Staudinger est ensuite nécessaire pour former le phosphazène). Après une introduction bibliographique sur les fulvènes, on présentera leur synthèse, puis leur réaction avec des phosphures et des phosphinimides, pour former les deux systèmes à pont carboné.

### 2.2.1 Les fulvènes dans la littérature

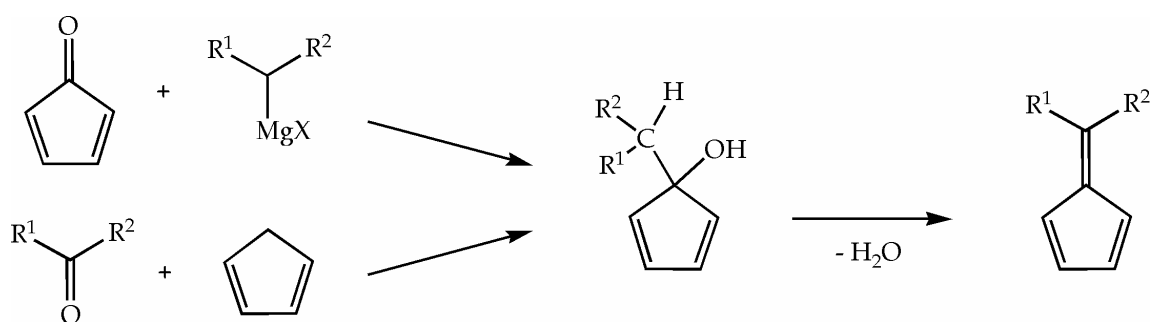
L'addition de nucléophiles sur des fulvènes constitue une méthode particulièrement intéressante pour la synthèse de ligands cyclopentadiényles bifonctionnels à bras carboné. Obtenus sous forme anioniques, ils peuvent en effet être ensuite directement coordonnés sur un métal (*Figure 2.13*).



**Figure 2.13** Addition nucléophile sur un fulvène puis coordination sur un métal. Numérotation des atomes de carbone d'un fulvène.

#### a. Synthèse des fulvènes

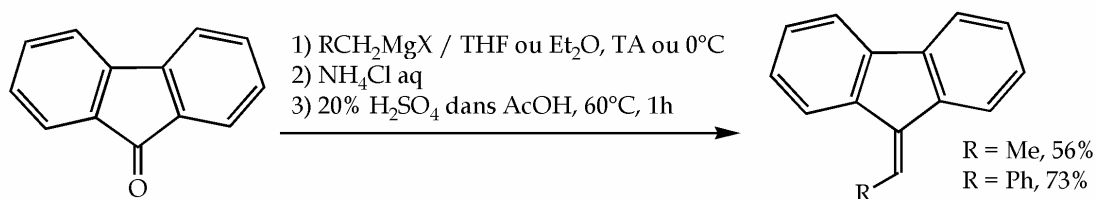
La méthode de synthèse générale des fulvènes consiste en une addition suivie d'une élimination. La plus utilisée passe par l'intermédiaire d'un alcool que l'on déshydrate (*Figure 2.14*). L'alcool intermédiaire est formé par addition d'un carbone nucléophile sur un dérivé carbonyle. Selon la disponibilité du dérivé cyclopentadiénone et la nucléophilie du dérivé cyclopentadiène mis en jeu, on préfère l'une ou l'autre des deux voies représentées.



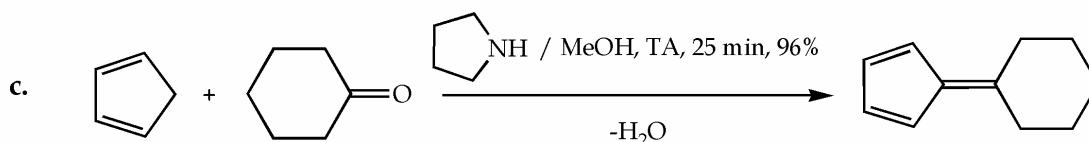
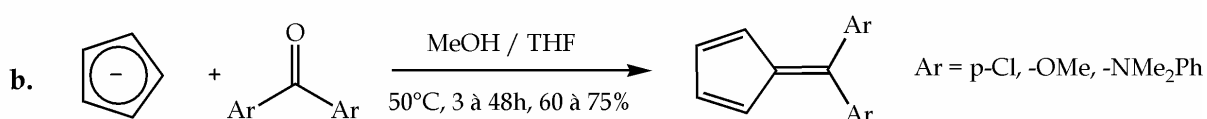
**Figure 2.14** Synthèse d'un fulvène par déshydratation d'un alcool formé par 2 voies.

La fluorénone subit ainsi l'addition nucléophile des réactifs de Grignard pour former, après déshydratation, des benzofulvènes avec de bons rendements<sup>(24, 25)</sup> (Figure 2.15a).

**a. cyclopentadiénone + magnésien**



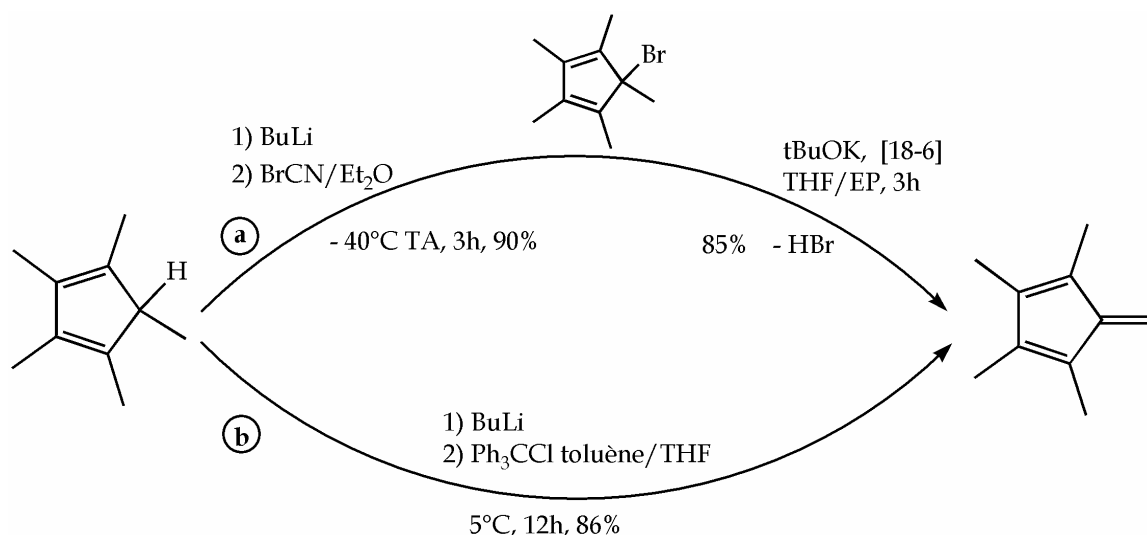
**cyclopentadiène nucléophile + dérivé carbonylé**



**Figure 2.15** Obtention de fulvènes par déshydratation d'un alcool.

Inversement on peut condenser l'anion fluorényle sur un dérivé carbonylé, et déshydrater l'alcool intermédiaire<sup>(26, 27)</sup>. De même l'anion cyclopentadiényle réagit avec des benzophénones parasubstituées<sup>(28)</sup> (Figure 2.15b). De nombreux fulvènes mono- et di-substitués sur le C<sub>6</sub> ont été préparés avec d'excellents rendements et des temps de réaction réduits selon ce principe avec une catalyse par la pyrrolidine<sup>(29, 30)</sup> (Figure 2.15c).

Cette méthode n'est malheureusement pas applicable à des dérivés comme le tétraméthylcyclopentadiène, qui, du fait d'un fort encombrement stérique, est un nucléophile médiocre. Le passage par un dérivé halogéné s'avère dans ce cas plus efficace, car l'élimination d'un halogénure d'hydrogène conduit ensuite au 1,2,3,4-tétraméthylfulvène cible<sup>(31)</sup> (Figure 2.16a).

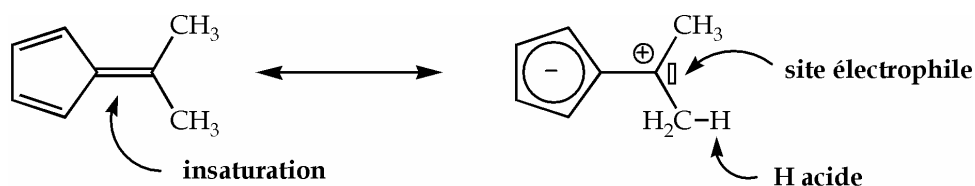


**Figure 2.16** Synthèse du 1,2,3,4-tétraméthylfulvène TMF.

Le même produit a été obtenu en une seule étape avec un rendement de 86% par une méthode originale impliquant le chlorure de trityle<sup>(32)</sup> (Figure 2.16b).

### b. Réactivité des fulvènes

Le noyau cyclopentadiène induit une polarisation considérable de la double liaison exocyclique, ce qui se traduit par un caractère électrophile fort au niveau du C<sub>6</sub> terminal, et une acidité marquée pour les H en  $\alpha$  de ce carbone. Le 6,6-diméthylfulvène (DMFU) a ainsi été souvent comparé pour sa réactivité à l'acétone<sup>(33)</sup> (Figure 2.17).



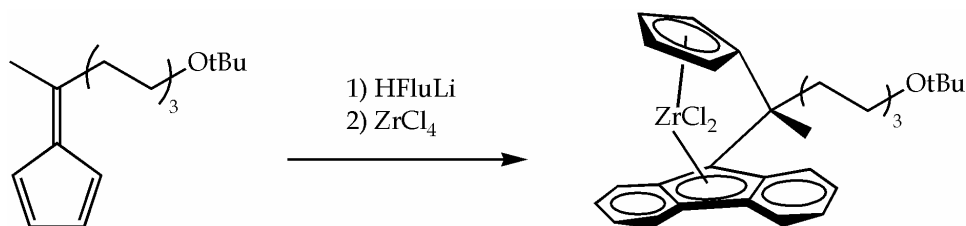
**Figure 2.17** Réactivité du 6,6-diméthylfulvène DMFU.



Comme celle-ci, il est réduit par  $\text{LiAlH}_4$ , subit les attaques nucléophiles de  $\text{MeLi}$  ou  $\text{PhLi}$ , est déprotoné par des bases comme  $\text{NaNR}_2$ , LDA. La LUMO du DMFU est plus basse que celle de l'acétone de 0,3 eV, ce qui montre définitivement son caractère électrophile, et ce, malgré l'absence d'hétéroélément électronégatif.

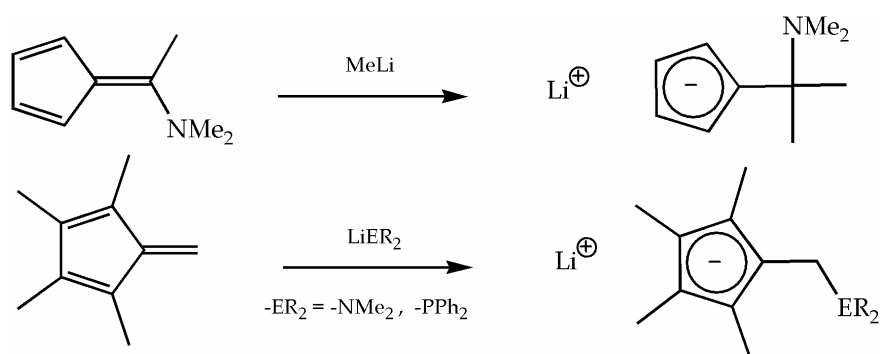
La grande réactivité de ces composés réside également dans l'importante tension au niveau du carbone de la double liaison exocyclique, qui se trouve intégré dans un cycle à 5 chaînons. Certains composés sont même instables. C'est le cas du 1,2,3,4-tétraméthylfulvène (TMF)  $\text{Me}_4\text{Cp}=\text{CH}_2$ , thermolabile<sup>(31)</sup>, et de son analogue dans la série fluorène, le dibenzofulvène (DBF)  $\text{Flu}=\text{CH}_2$ . Ce dernier polymérise spontanément même à l'état solide à froid<sup>(34-38)</sup>. Cette réactivité exceptionnelle est attribuée essentiellement à l'accessibilité de cette double liaison exocyclique et à une géométrie quasi-plane (outre la réactivité intrinsèque des fulvènes). Le DBF et le TMF ont cependant été utilisés par certains auteurs dans des conditions particulières (utilisation immédiate, conservation en solution concentrée). Le problème de l'instabilité n'est pas systématiquement évoqué, alors qu'il est crucial, notamment au stade de l'isolement. Les dibenzofulvènes sont aussi très réactifs vis-à-vis des radicaux (formation du radical fluorényle) ; ils doivent par conséquent être gardés et utilisés à l'abri de la lumière<sup>(38)</sup>.

L'addition sur un fulvène du carbanion d'un dérivé cyclopentadiényle a permis d'obtenir après métallation des ansa-métallocènes à pont carboné<sup>(30, 39-41)</sup>. Un exemple est donné *Figure 2.18* avec l'addition du fluorényllithium sur un fulvène 6,6-disubstitué, suivie de la métallation avec  $\text{ZrCl}_4$ .



**Figure 2.18** Addition de l'anion fluorényle sur un fulvène, puis métallation conduisant à un complexe ansa-métallocène à pont carboné.

Les fulvènes sont aussi des précurseurs de choix pour la synthèse de ligands bifonctionnels Cp-hétéroélément. Un intérêt particulier s'est porté sur l'incorporation d'hétéroéléments donneurs comme l'azote et le phosphore. L'hétéroélément peut être présent sur le fulvène de départ (aminofulvène)<sup>(42-45)</sup> ou être apporté par le nucléophile (amidure<sup>(31, 46)</sup>, phosphure<sup>(32, 47-50)</sup>) (*Figure 2.19*).



**Figure 2.19** Exemples de synthèse de ligands bifonctionnels Cp-hétéroéléments à partir de fulvènes.

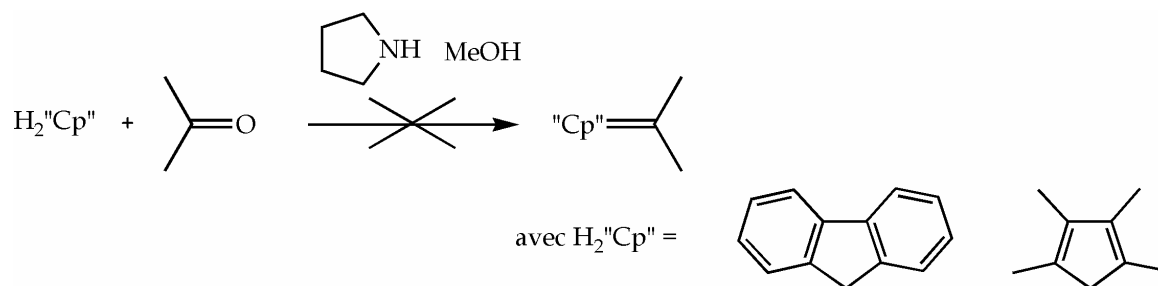
Avec des nucléophiles assez basiques le transfert de proton entre en compétition avec l'addition nucléophile pour les fulvènes "énolisables". Il devient dans certains cas la réaction prépondérante, par exemple pour l'addition de Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>Li sur le 6,6-diméthylfulvène (DMFU)<sup>(51)</sup>.

Après reprotonation ces produits d'addition ne sont pas toujours stables. C'est le cas en particulier pour la phosphine secondaire HMe<sub>4</sub>CpCH<sub>2</sub>P(H)tBu (oxydation), ou l'amine secondaire HMe<sub>4</sub>CpCH<sub>2</sub>N(H)Ph (décomposition en TMF + aniline) obtenus à partir du Me<sub>4</sub>Cp=CH<sub>2</sub> (TMF). Ils se présentent en outre sous forme de plusieurs isomères (respectivement 5 et 3)<sup>(46, 47)</sup>.

On peut voir les ligands Cp-C-P=N et Cp-C-N=P comme les produits d'addition sur un fulvène respectivement d'un phosphore (pour ce système une réaction de Staudinger est ensuite nécessaire) et d'un phosphinimidure. Ces deux systèmes ont donc en commun la première étape : la préparation de fulvènes.

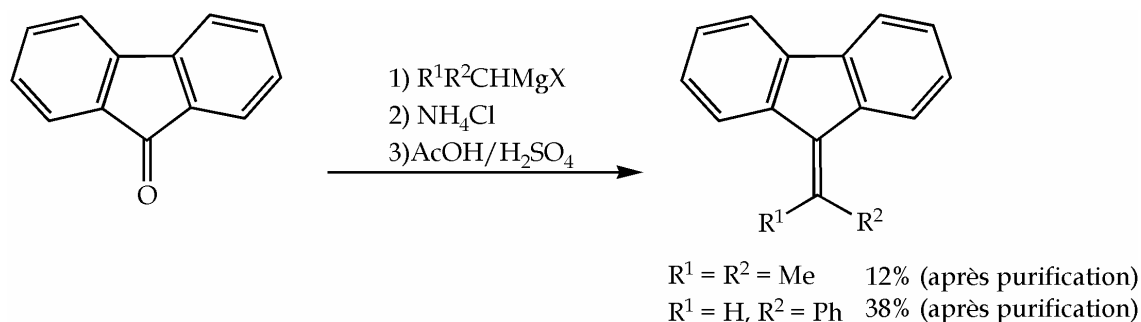
## 2.2.2 Synthèse des fulvènes

On a déjà évoqué l'intérêt d'intégrer dans les ligands des dérivés cyclopentadiényles riches en électrons, comme le tétraméthylcyclopentadiène et le fluorène. Ces deux dérivés cyclopentadiényles étant commerciaux, le plus simple était de commencer par la voie de synthèse dans laquelle ils agissent en tant qu'agent nucléophile sur la cétone appropriée (voir *Paragraphe 2.2.1*). Ce qui marchait très bien pour le cyclopentadiène a échoué pour la synthèse des fulvènes dérivés du fluorène et du tétraméthylcyclopentadiène, aussi bien dans les conditions décrites, qu'en faisant varier les paramètres (température, présence d'un solvant pour solubiliser le dérivé Cp, nature de l'alcool) (*Figure 2.20*).



**Figure 2.20** Synthèse des dérivés fulvéniques à partir des dérivés du cyclopentadiène correspondants.

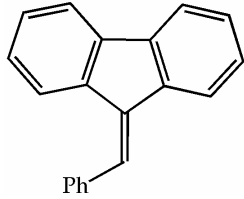
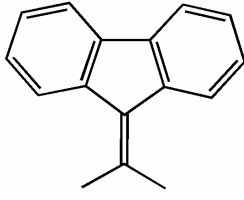
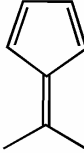
La méthode la plus générale pour les dérivés du fluorène reste la condensation d'un magnésien sur la fluorénone (commerciale). Le diméthylidibenzofulvène<sup>(52)</sup>, le phényldibenzofulvène<sup>(24)</sup>, et le dibenzofulvène<sup>(53)</sup> (DBF) ont été synthétisés selon ce principe (*Figure 2.21*).



**Figure 2.21** Dibenzofulvènes obtenus à partir de la fluorénone. Les rendements indiqués sont globaux et incluent les deux étapes de purification (chromatographie sur colonne et recristallisation).

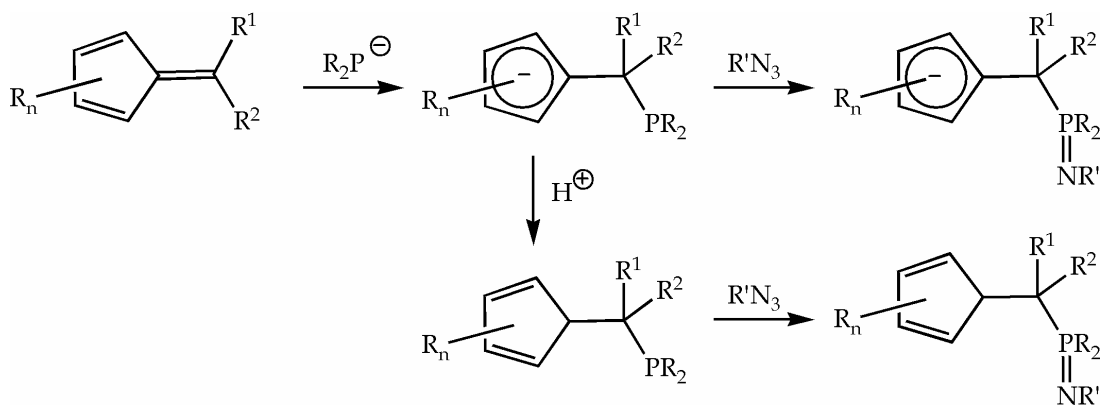
Ces composés peuvent être purifiés par chromatographie sur colonne de silice et recristallisés, à l'exception du dibenzofulvène, qui polymérise spontanément (voir *Partie expérimentale*). Le *Tableau 2.4* rassemble les fulvènes utilisés par la suite.

**Tableau 2.4**Fulvènes utilisés pour la synthèse des ligands **Cp-C-P=N** et **Cp-C-N=P**.

fulvène	formule simplifiée	formule développée	origine et état
phényldibenzofulvène	Flu=CHPh		synthèse 38 % solide
diméthylbenzofulvène	Flu=CMe <sub>2</sub>		synthèse 12 % solide
6,6-diméthylfulvène (DMFU)	Cp=CMe <sub>2</sub>		commerciale liquide

### 2.2.3 Ligand Cp-C-P=N : addition d'un phosphore + réaction de Staudinger

En additionnant un phosphore  $R_2P^-$  sur un fulvène  $Cp=CR^1R^2$  on cherche à former la phosphine  $[Cp-C(R^1)(R^2)PR_2]^-$ , puis le ligand **Cp-C-P=N** par une réaction de Staudinger (*Figure 2.22*).

**Figure 2.22** Stratégie de synthèse des ligands **Cp-C-P=N**.

### a. Addition d'un phosphore sur les fulvènes

L'addition de phosphures sur des fulvènes a déjà été décrite dans la littérature<sup>(32, 46-48, 54-56)</sup>, elle constitue une voie d'accès privilégiée au ligand bifonctionnel correspondant (*Figure 2.19*). Aucun exemple d'addition sur les dibenzofulvènes n'a été trouvé. Les phosphures sont de bons nucléophiles (anion mou), la réaction d'addition est prépondérante<sup>(56)</sup> (environ 70%), mais on ne peut occulter complètement le transfert de proton dans le cas du DMFU. L'addition (produit cinétique) est favorisée quand on opère à froid en ajoutant le fulvène sur la solution de phosphure. Les phosphines obtenues sont oxydables, le cas est critique avec les alkylphosphines<sup>(46, 47)</sup>, avec souvent plusieurs isomères, ce qui rend les spectres <sup>1</sup>H complexes.

Dans notre cas, par addition de Ph<sub>2</sub>PLi ou de iPr<sub>2</sub>PLi sur le phényldibenzofulvène Flu=CHPh on forme les lithiens des phosphines correspondantes, qu'on peut reprotoner avec NH<sub>4</sub>Cl (*Tableau 2.5*).

**Tableau 2.5**

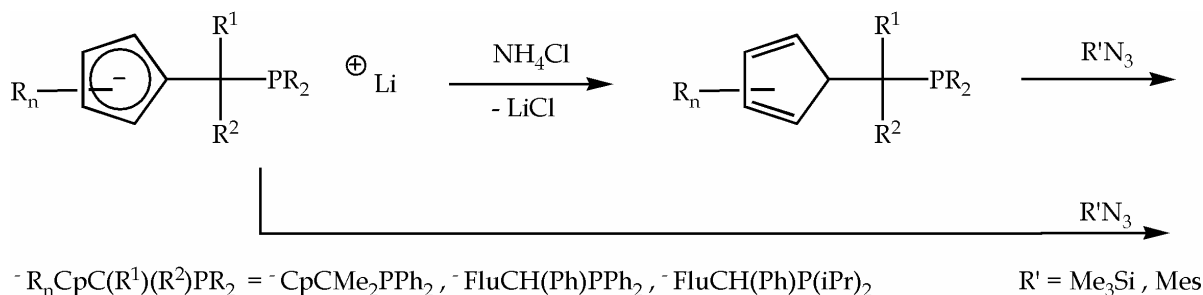
Phosphines produits d'addition des phosphures iPr<sub>2</sub>PLi et Ph<sub>2</sub>PLi sur le phényldibenzofulvène et le DMFU<sup>(48)</sup>. Déplacements chimiques en RMN <sup>31</sup>P.

	$\xrightarrow{R_2PLi}$	$\xrightarrow[\text{- LiCl}]{Li^+ NH_4Cl}$	(+ isomères)
<sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H} δ <sub>ppm</sub>			
R <sub>n</sub> Cp = Cp, R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = Me, R = Ph	21,5 (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )		20,1 et 14,9 (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )
R <sub>n</sub> Cp = Flu, R <sup>1</sup> = H, R <sup>2</sup> = Ph, R = Ph	- 9,5 (THF)		- 10,5 (THF)
R <sub>n</sub> Cp = Flu, R <sup>1</sup> = H, R <sup>2</sup> = Ph, R = iPr	6,2 (THF)		7,9 (THF)

Avec le phényldibenzofulvène la réaction est visuellement très spectaculaire : le lithien formé est rouge framboise, et le produit de reprotonation, bleu lagon, vire ensuite au vert émeraude... Toutes ces couleurs montrent l'importante conjugaison dans le composé lithié, et certainement la présence de radicaux lorsque l'on forme le produit de reprotonation. Les phosphines synthétisées sont oxydables, et plus particulièrement le dérivé bisisopropyle. Même après trituration au pentane elles sont difficiles à réduire en poudre, et forment des huiles qui moussent sous vide. Elles ont été partiellement caractérisées (voir *Partie expérimentale*) mais non isolées et engagées directement dans l'étape suivante.

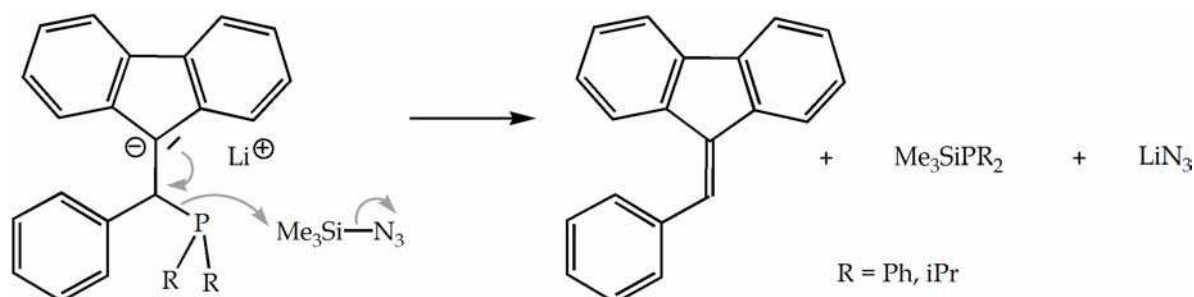
### b. Réaction de Staudinger

La seconde étape pour la formation des ligands de type **Cp-C-P=N** consiste à former la liaison P=N par une réaction de Staudinger. Les azotures  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  et  $\text{MesN}_3$  (utilisés au paragraphe 2.1) ont été mis à réagir sur les produits d'addition des phosphures sur les fulvènes présentés plus haut, sous forme déprotonée et protonée (Figure 2.23).



**Figure 2.23** Réaction de Staudinger sur les Cp-C-phosphines protonées et déprotonées.

La réaction entre  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  et le phosphinolithium  $\text{LiFluCH(Ph)PPh}_2$  (respectivement  $\text{LiFluCH(Ph)P(iPr)}_2$ ) à température ambiante dans le THF conduit à la silylphosphine  $\text{Ph}_2\text{PSiMe}_3$  (respectivement  $\text{iPr}_2\text{PSiMe}_3$ ), identifiée en RMN  $^{31}\text{P}$  à -57,0 ppm (respectivement -44,0 ppm) et en RMN  $^1\text{H}$  par le doublet des méthyles à 0,14 ppm ( $^3\text{J}_{\text{HH}} = 4,7 \text{ Hz}$ ) pour  $\text{Ph}_2\text{PSiMe}_3$ . On reforme du fulvène de départ et le sel  $\text{LiN}_3$  précipite. Formellement il s'agit d'un transfert de phosphore, que l'on a représenté Figure 2.24.



**Figure 2.24** Mécanisme proposé pour la réaction de  $\text{LiFluCH(Ph)PR}_2$  avec  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$ .

Sur les substrats reprotonés, aucune réaction n'est observée avec  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$ , à part de l'oxydation, ni à température ambiante, ni en chauffant plusieurs heures à reflux du toluène.

En utilisant  $\text{MesN}_3$  aucune réaction n'est observée avec les substrats lithiés. Mais après reprotonation ils subissent, au moins partiellement, la réaction de

Staudinger. Ainsi avec  $\text{HCpCMe}_2\text{PPh}_2$  on observe la formation d'un produit à - 12,0 ppm en RMN  $^{31}\text{P}$ . Avec  $\text{HFluCH(Ph)PPh}_2$  la réaction est beaucoup plus lente, et non totale (apparition d'un signal à - 15,9 ppm en RMN  $^{31}\text{P}$ ). Dans les deux cas les produits n'ont pu être isolés (présence des produits d'oxydation vers 30 - 35 ppm).

La voie de synthèse choisie (addition d'un phosphore sur un fulvène puis réaction de Staudinger sur la phosphine formée) n'a pas permis d'obtenir les ligands **Cp-C-P=N**. D'après les différentes expériences réalisées la liaison C-P formée par addition du phosphore sur le fulvène (1<sup>ère</sup> étape) apparaît fragile, elle est facilement rompue pour former du fulvène de départ. On a ensuite envisagé l'introduction de la fonction phosphazène sur le dérivé fulvényle non plus par le phosphore mais par l'azote, par l'addition d'un phosphinimide sur un fulvène. La fonction phosphazène sera inversée par rapport au modèle précédent : système **Cp-C-N=P**.

## 2.2.4 Ligand Cp-C-N=P : addition de phosphinimides

En additionnant un phosphinimide  $\text{R}_3\text{P=N}^-$  sur un fulvène  $\text{Cp=CR}^1\text{R}^2$  on s'attend à former le ligand déprotoné  $[\text{Cp-C(R}^1\text{)(R}^2\text{)-N=PR}_3]^-$ , qu'on pourra directement coordonner au métal (Figure 2.25).

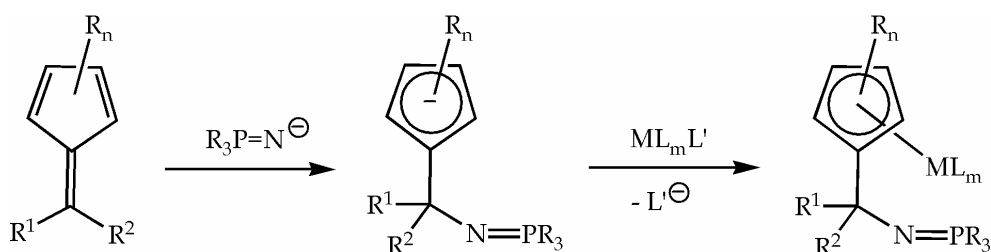


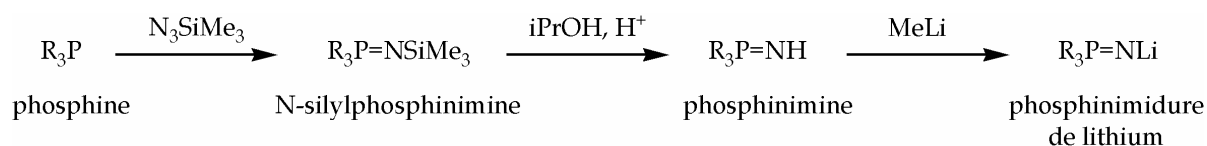
Figure 2.25 Stratégie de synthèse des ligands **Cp-C-N=P** et complexation.

Les fulvènes étant synthétisés, il reste donc à former les phosphinimides et à réaliser le couplage entre ces deux fragments. Soulignons dès à présent qu'outre le caractère nucléophile des phosphinimides qui nous intéresse ici, ces composés présentent également des propriétés basiques qui pourront entrer en compétition avec l'addition désirée.

### a. Synthèse des phosphinimides

Les substituants du phosphore dans le ligand final sont apportés par la phosphine de départ  $\text{R}_3\text{P}$ . La triphénylphosphine  $\text{Ph}_3\text{P}$  a été choisie pour sa disponibilité (commerciale), la tritertiobutylphosphine,  $\text{tBu}_3\text{P}$ , pour sa grande richesse électronique (qui la rend en revanche beaucoup plus sensible à l'oxydation). Cette dernière a été synthétisée selon une procédure décrite dans la littérature<sup>(57)</sup> que

l'on a modifiée (voir *Partie expérimentale*). La synthèse des phosphinimidures  $R_3P=NLi$  correspondants est représentée *Figure 2.26*.

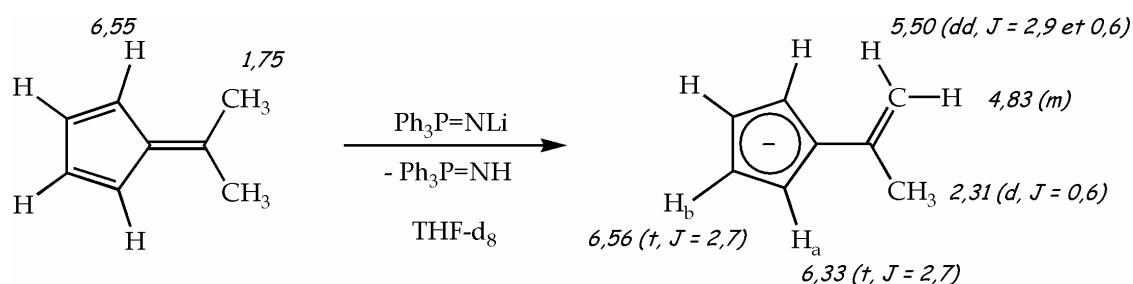


**Figure 2.26** Synthèse des phosphinimidures (R = Ph, tBu).

Par une réaction de Staudinger entre la phosphine  $R_3P$  et l'azoture  $N_3SiMe_3$  on obtient la N-silylphosphinimine  $R_3P=NSiMe_3$ <sup>(12, 15)</sup>. Celle-ci est désilylée en milieu acide en présence d'isopropanol en phosphinimine<sup>(13, 14, 58)</sup>. Cette dernière est ensuite déprotonée pour former le phosphinimide de lithium  $R_3P=NLi$ <sup>(14, 59)</sup> (ou phosphinimine N-lithiée).

### b. Réaction des phosphinimidures sur les fulvènes

Avec le 6,6-diméthylfulvène (DMFU) et le diméthylbenzofulvène le transfert du proton d'un méthyle au phosphinimide de lithium  $R_3P=NLi$  est l'unique réaction observée. La nature du produit formé a été confirmée en comparant les analyses RMN à celles de la réaction entre du  $MesLi$  (base forte très peu nucléophile) et le DMFU dans le THF deutéré (*Figure 2.27*). On en a conclu que les phosphinimides de lithium utilisés ( $Ph_3P=NLi$  ou  $tBu_3P=NLi$ ) agissent en tant que bases et non comme nucléophiles avec des substrats à hydrogène acide. Les phosphinimines  $Ph_3P=NH$  et  $tBu_3P=NH$ , a priori moins basiques que les formes lithiées correspondantes, ont été mises à réagir directement avec le DMFU. Cette fois il n'y a pas de réaction acide/base, mais aucune autre réaction non plus. Les phosphinimines ne sont donc pas suffisamment nucléophiles.

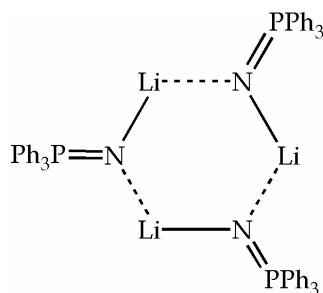


**Figure 2.27** Données RMN  $^1H$  ( $\delta_{ppm}$ ,  $J_{Hz}$ ) dans  $C_6D_6$  de la réaction entre le DMFU et  $Ph_3P=NLi$  dans le  $THF-d_8$ .



Un autre moyen d'empêcher la réaction de transfert de proton consiste à utiliser un fulvène non "énolisable" comme le phényldibenzofulvène. Mais les analyses RMN  $^{31}\text{P}$  et  $^1\text{H}$  montrent l'absence de réaction avec les phosphinimidures de lithium, malgré des changements de couleur spectaculaires.

Les problèmes de réactivité rencontrés peuvent être liés à plusieurs facteurs. On peut tout d'abord évoquer des phénomènes d'agrégation en solution qui ont été notés pour  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{NLi}$ <sup>(59-61)</sup>. Les signaux en RMN  $^{31}\text{P}$  varient en fonction des propriétés coordinantes/dissociantes du solvant : dans le THF, on observe deux pics larges à - 4,9 ppm (75%) et - 7,5 ppm (25%), dans le THF en présence de 1,2 éq de TMEDA les proportions deviennent 50/50. Dans un solvant chélatant comme le DME un seul pic à - 4,3 ppm est observé, tandis que dans un solvant dissociant comme le DMSO un seul pic à - 11,9 ppm est observé. Des structures comme celle représentée *Figure 2.28* ont été proposées<sup>(60)</sup>.



**Figure 2.28** Exemple d'agrégats de phosphinimide de lithium.

Ce phénomène d'agrégation modifie la réactivité du phosphinimide en diminuant probablement son pouvoir nucléophile. La réaction a donc été conduite ensuite en présence de TMEDA (5 éq), ou bien dans le DME afin de diminuer l'état d'agrégation et d'augmenter la nucléophilie du phosphinimide. Mais là encore une coloration intense se développe sans aucun changement en RMN  $^{31}\text{P}$  ni  $^1\text{H}$ .

Comme on l'a souligné au *Paragraphe 2.2.2*, les benzofulvènes réagissent facilement avec les radicaux ; la possibilité de réactions rédox entre le dérivé lithié et ces fulvènes n'est donc pas exclue. Cela pourrait en tout cas expliquer les magnifiques couleurs bleu, violet observées.

Les expériences réalisées montrent que les phosphinimidures sont trop basiques et pas assez nucléophiles, puisqu'avec les fulvènes à hydrogène acide la seule réaction observée est une réaction acide/base, et que sur le phényldibenzofulvène l'addition attendue ne se produit pas.

## 2.2.5 Conclusion

La première partie de la synthèse des ligands **Cp-C-P=N** et **Cp-C-N=P**, commune, consistait à former des fulvènes. La condensation d'un organomagnésien sur la fluorénone a donné accès au phényldibenzofulvène et au diméthylbenzofulvène (le DBF est inutilisable, il polymérise spontanément). Le DMFU a également été utilisé (disponible commercialement).

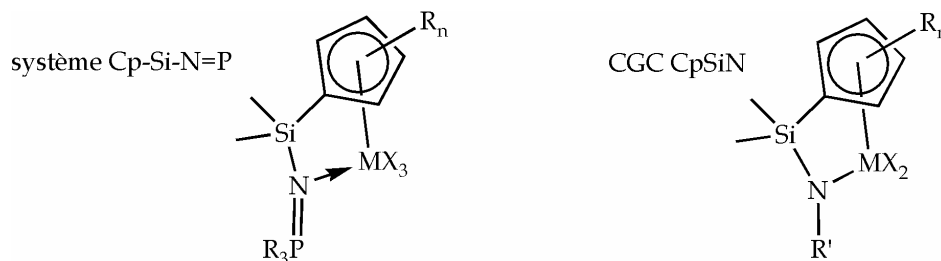
L'addition de phosphures sur les fulvènes conduit aux phosphines correspondantes. La réaction de Staudinger ne se produit pas ou génère des produits peu stables qui se dégradent au cours des traitements, ne permettant pas d'obtenir de ligands de type **Cp-C-P=N**.

Les phosphinimidures ne réagissent pas en tant que nucléophiles mais comme bases vis-à-vis des fulvènes à hydrogène acide. Avec les fulvènes non "énolisables" aucune réaction n'a été observée.

Les deux modèles de ligands intégrant un espaceur carboné entre le cyclopentadiényle et la fonction phosphazène n'ont donc pas abouti dans les conditions utilisées. Un autre système a alors été envisagé dans lequel le pont carboné a été remplacé par un pont silicié : système **Cp-Si-N=P** (modèle **II**).

## 2.3 Ligands Cp-Si-N=P

Le dernier modèle examiné est le plus proche du CGC CpSiN, l'azote étant ici intégré dans une fonction phosphazène et non pas utilisé comme amidure. On pourra varier ce modèle en agissant sur les substituants R du phosphore ou la nature du dérivé cyclopentadiényle  $R_n$ Cp, en choisissant de conserver les deux méthyles du silicium (Figure 2.29).

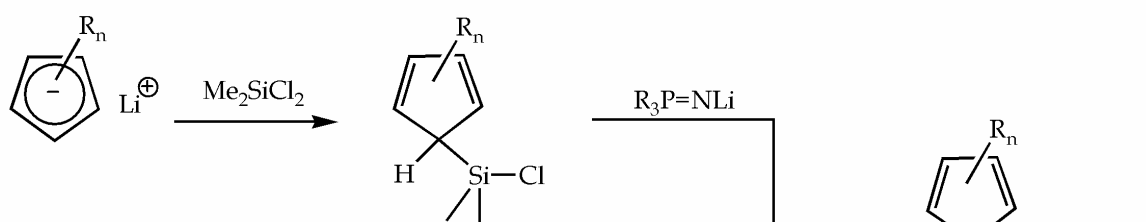


**Figure 2.29** Comparaison des systèmes **Cp-Si-N=P** (N phosphazène) et CGC CpSiN (N amidure).

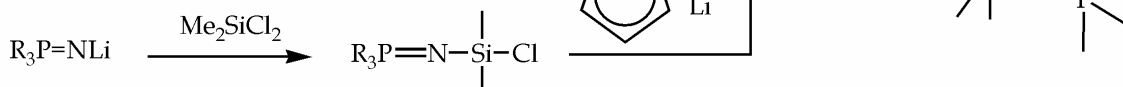
### 2.3.1 Stratégie de synthèse

La synthèse de ces ligands nécessite la création de trois liaisons : P=N, Si-Cp et Si-N. Une réaction de Staudinger permettra de former la liaison P=N. L'ordre de création des liens Si-Cp et Si-N conduit à deux voies de synthèse (représentées *Figure 2.30*), qui utilisent les mêmes réactifs ( $\text{HR}_n\text{Cp}^-$ ,  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$ ,  $\text{R}_3\text{P=NLi}$ ) mais qui passent par des intermédiaires différents. La synthèse du phosphinimidure de lithium  $\text{R}_3\text{P=NLi}$  a été décrite au *Paragraphe 2.2.4a*.

voie A



voie B

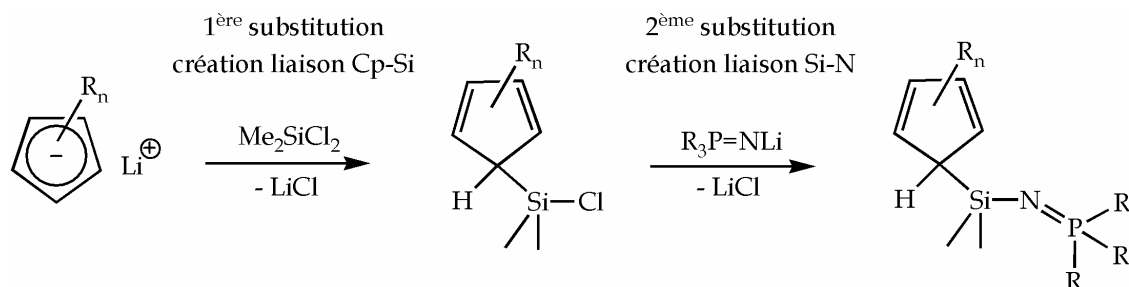


**Figure 2.30** Voies de synthèse des ligands **Cp-Si-N=P**. Voie A : formation de la liaison Si-Cp avant la liaison Si-N, voie B : formation de la liaison Si-N avant la liaison Si-Cp.

### 2.3.2 Deux voies de synthèse en deux étapes

#### a. Voie A : Si-Cp avant Si-N

Dans la première approche envisagée on crée d'abord la liaison Cp-Si puis la liaison Si-N, la fonction P=N ayant été formée par ailleurs (*Figure 2.31*).



**Figure 2.31** Synthèse par la voie A.  $\text{HR}_n\text{Cp}^- = \text{HFlu}$ ,  $\text{HMe}_4\text{Cp}^-$  ;  $\text{R} = \text{Ph}$ ,  $\text{tBu}$ .

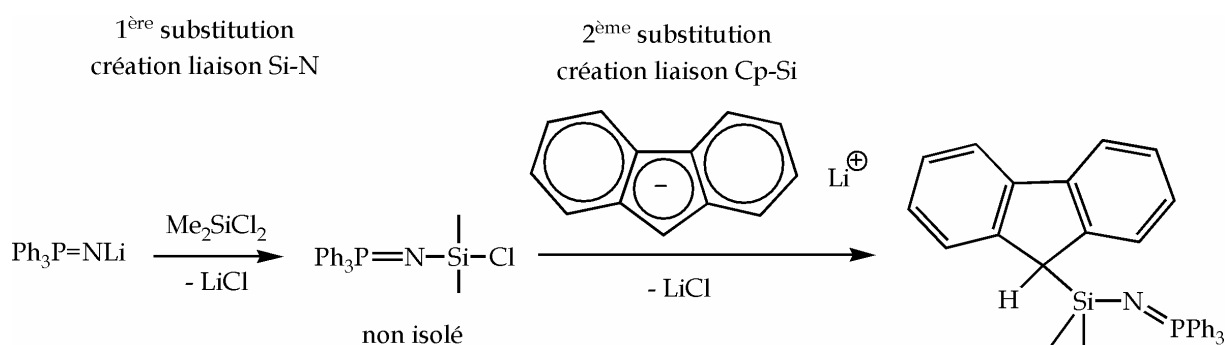
$\text{HMe}_4\text{CpSiMe}_2\text{Cl}$  est commercial, mais l'analogue fluorényle doit être synthétisé. La substitution d'un seul chlorure du dichlorodiméthylsilane par l'anion  $\text{HFlu}^-$  conduit au chlorosilane intermédiaire  $\text{HFluSiMe}_2\text{Cl}$ . Cette réaction n'a qu'une sélectivité moyenne, à cause de la nucléophilie importante du fluorényllithium : on ne peut empêcher la disubstitution<sup>(62, 63)</sup>. Celle-ci peut être limitée en se plaçant à basse température et en opérant avec un très grand excès de dichlorodiméthylsilane (au moins 16 équivalents!!!). Malgré ces précautions il se forme de 8 à 20% de difluorényldiméthylsilane  $(\text{HFlu})_2\text{SiMe}_2$ . Le produit peut être purifié par sublimation<sup>(63)</sup> (100°C/60 mmHg). Une cristallisation sélective permet également de séparer efficacement  $\text{HFluSiMe}_2\text{Cl}$  (cristaux blanc cassé) qui cristallise avant  $(\text{HFlu})_2\text{SiMe}_2$  (cristaux orange) dans le toluène à -10°C.

La substitution du deuxième chlorure par le phosphinimidure de lithium  $\text{R}_3\text{P}=\text{NLi}$  conduit au composé voulu. Comme le phosphinimidure de lithium est également une base, la réaction parasite acide/base avec le proton au pied du noyau cyclopentadiényle a été envisagée, mais elle n'a pas été observée dans les conditions expérimentales utilisées.

Cette voie a permis de préparer les ligands  $\text{HFluSiMe}_2\text{NPPh}_3$  (79%, brut),  $\text{HFluSiMe}_2\text{NPtBu}_3$  (28% recristallisé),  $\text{HMe}_4\text{CpSiMe}_2\text{NPtBu}_3$  (20% recristallisé).

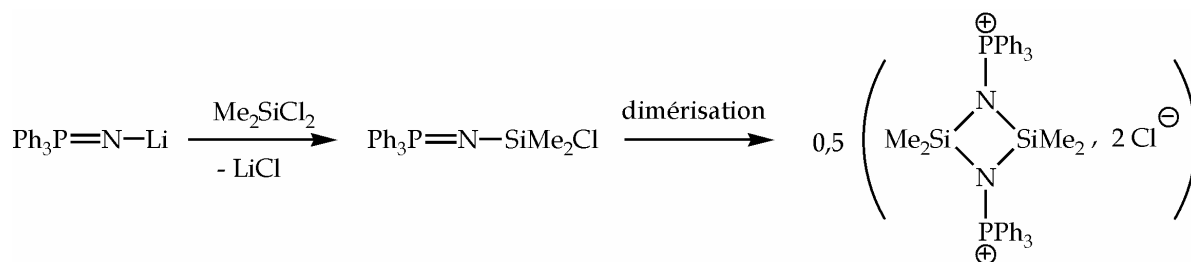
### b. Voie B : Si-N avant Si-Cp

Une seconde approche a été testée parallèlement pour la synthèse de  $\text{HFluSiMe}_2\text{NPPh}_3$  (Figure 2.32). La liaison Si-N est créée ici avant la liaison Si-Cp.



**Figure 2.32** Synthèse du ligand  $\text{HFluSiMe}_2\text{NPPh}_3$  par la voie B.

On opère comme précédemment avec un large excès de  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  pour la première étape. Cette fois les problèmes viennent moins de la sélectivité que de l'instabilité du produit intermédiaire  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{NSiMe}_2\text{Cl}$ , qui s'organise en dimères<sup>(64, 65)</sup> (Figure 2.33).



**Figure 2.33** Réactivité du chlorosilane  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{NSiMe}_2\text{Cl}$  intermédiaire.

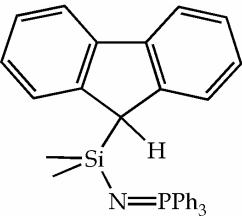
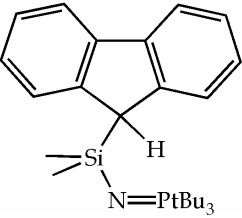
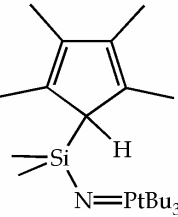
Malgré cette sérieuse limitation, la synthèse a pu être menée à son terme, l'anion fluorényle se substitue ensuite à l'unique chlorure disponible. On obtient le ligand **HFluSiMe<sub>2</sub>NPPh<sub>3</sub>** par cette voie avec un rendement de 18% (après recristallisation).

### c. Bilan

Finalement la voie A reste la meilleure approche pour l'obtention des ligands Cp-Si-N=P, malgré le manque de sélectivité de la première étape. Le produit intermédiaire peut (et doit) être purifié, ce qui permet de réduire les étapes de purification du ligand obtenu après la seconde réaction. Les ligands préparés sont représentés dans le *Tableau 2.6*.

**Tableau 2.6**

Ligands Cp-Si-N=P synthétisés.

ligand	formule	rendement
HFluSiMe <sub>2</sub> NPPh <sub>3</sub>		79% (voie A, brut) 18% (voie B, recristallisé)
HFluSiMe <sub>2</sub> NPtBu <sub>3</sub>		28% (voie A, recristallisé)
HMe <sub>4</sub> CpSiMe <sub>2</sub> NPtBu <sub>3</sub>		20% (voie A, recristallisé)

### 2.3.3 Caractéristiques des ligands $\text{HR}_n\text{CpSiMe}_2\text{NPR}_3$

#### a. En solution

Tous ces ligands sont extrêmement sensibles à l'hydrolyse, et tout particulièrement les dérivés portant des tertiobutyles sur le phosphore. Ainsi la réaction par la voie A est très propre (suivi en RMN  $^{31}\text{P}$ ), mais le produit se dégrade rapidement dès les premiers traitements. Afin de minimiser ces derniers, la réaction est conduite dans le toluène (solvant facile à sécher), ce qui permet en outre d'éliminer les sels de lithium formés par filtration du brut réactionnel, et de mettre directement à cristalliser le filtrat concentré. Même une fois cristallisé, le produit se décompose facilement en présence de traces d'eau, alors qu'il est très stable dans le toluène sec chauffé au reflux plusieurs jours. Il est stocké sous atmosphère inerte en boîte à gants.

**HFluSiMe<sub>2</sub>NPPH<sub>3</sub>** est modérément soluble dans le THF, le toluène, et insoluble dans le pentane. Le remplacement des phényles par des tertiobutyles sur le phosphore augmente considérablement la solubilité de l'analogue **HFluSiMe<sub>2</sub>NPtBu<sub>3</sub>** ; de même le dérivé **HMe<sub>4</sub>CpSiMe<sub>2</sub>NPtBu<sub>3</sub>** est solubilisé facilement dans tous les solvants organiques.

Les trois composés ont été caractérisés en RMN (voir *Partie expérimentale*) ; nous ne commenterons ici les signaux les plus caractéristiques.

En RMN  $^{31}\text{P}$  le composé triphényle **HFluSiMe<sub>2</sub>NPPH<sub>3</sub>** (0,45 ppm) apparaît à champ plus fort que les dérivés tertiobutyle (**HFluSiMe<sub>2</sub>NPtBu<sub>3</sub>** : 34,4 ppm, **HMe<sub>4</sub>CpSiMe<sub>2</sub>NPtBu<sub>3</sub>** : 33,3 ppm). **HFluSiMe<sub>2</sub>NPtBu<sub>3</sub>** et **HMe<sub>4</sub>CpSiMe<sub>2</sub>NPtBu<sub>3</sub>** présentent le même fragment -SiMe<sub>2</sub>NPtBu<sub>3</sub>, il était donc logique d'observer certaines similarités dans leurs spectres. En particulier ils ont la même "signature" en RMN  $^{31}\text{P}$  : un 10-uplet ( $^3J_{\text{PH}} = 12,5$  Hz) vers 34 ppm (couplage entre le phosphore et Me (tBu)). En RMN  $^1\text{H}$  les méthyles des tertiobutyles sortent réciproquement sous la forme d'un doublet ( $^3J_{\text{HP}} = 12,5$  Hz) à 0,86 ppm (**HFluSiMe<sub>2</sub>NPtBu<sub>3</sub>**) et 1,19 ppm (**HMe<sub>4</sub>CpSiMe<sub>2</sub>NPtBu<sub>3</sub>**). Une autre différence notable entre le dérivé triphényle et les dérivés tertiobutyles se situe au niveau des méthyles du silicium : ils apparaissent plus blindés dans **HFluSiMe<sub>2</sub>NPPH<sub>3</sub>** (+ 0,14 ppm) par rapport aux dérivés tBu (+ 0,70 et + 0,62 ppm). Pour le reste du squelette les comparaisons s'appliquent plutôt entre **HFluSiMe<sub>2</sub>NPPH<sub>3</sub>** et **HFluSiMe<sub>2</sub>NPtBu<sub>3</sub>**. Notons pour finir les déplacements chimiques des protons au pied du fluorényle HC<sub>9</sub> : 4,09 (**HFluSiMe<sub>2</sub>NPPH<sub>3</sub>**) et 3,81 ppm (**HFluSiMe<sub>2</sub>NPtBu<sub>3</sub>**), comparables à celui du fluorène (3,80 ppm). Le proton du tétracyclopentadiényle apparaît à champ beaucoup plus fort (2,85 ppm) en singulet large.

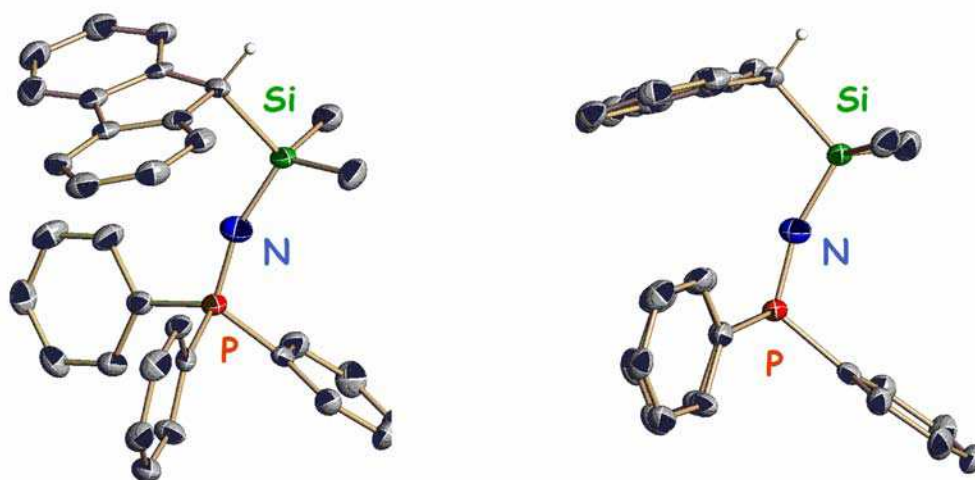
#### b. A l'état solide

Des monocristaux des trois ligands ont été obtenus par refroidissement à -10°C d'une solution saturée dans le toluène et analysés par diffraction des rayons X. Les structures sont représentées *Figures 2.34* et *2.35*. Les données complètes se trouvent dans la *Partie expérimentale*, les principales sont reportées dans le *Tableau 2.7*.

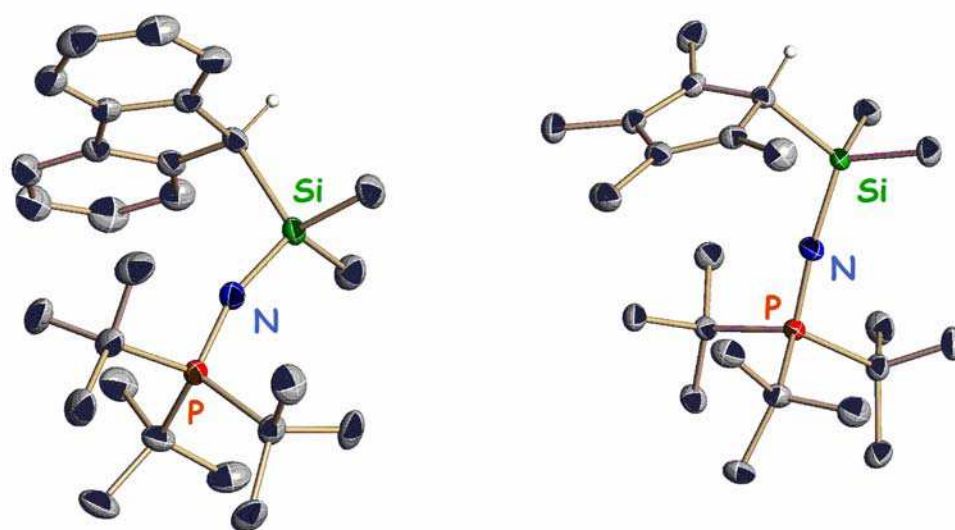
Tableau 2.7

Principales caractéristiques structurales des ligands **Cp-Si-N=P** synthétisés. Longueurs de liaisons en Å et angles de liaisons en °.

ligand	Si-C <sub>Cp</sub>	Si-C <sub>Me</sub>	Si-N	N-P	Si-N-P
HFluSiMe <sub>2</sub> NPh <sub>3</sub>	1,94	1,85 et 1,86	1,65	1,53	164
HFluSiMe <sub>2</sub> NPtBu <sub>3</sub>	1,93	1,87	1,65	1,54	163
HMe <sub>4</sub> CpSiMe <sub>2</sub> NPtBu <sub>3</sub>	1,93	1,88	1,66	1,54	165



**Figure 2.34** Vues élargie (à gauche) et éclipsée (à droite) de la structure RX du ligand HFluSiMe<sub>2</sub>NPh<sub>3</sub>.

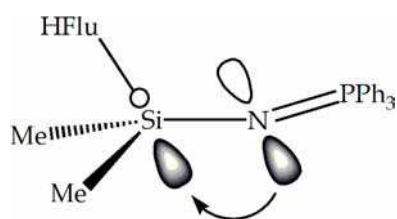


**Figure 2.35** Structure RX des ligands **HFluSiMe<sub>2</sub>NPtBu<sub>3</sub>** (à gauche) et **HMe<sub>4</sub>CpSiMe<sub>2</sub>NPtBu<sub>3</sub>** (à droite).

Les trois ligands présentent des caractéristiques structurales similaires, la discussion qui suit porte sur **HFluSiMe<sub>2</sub>NPPh<sub>3</sub>** (historiquement le premier) mais s'applique aux deux autres.

La longueur de la liaison P-N (1,53 Å) montre sans ambiguïté qu'il s'agit bien d'une double liaison (valeurs habituellement comprises entre 1,54 à 1,64 Å). La fonction phosphazène est caractérisée par une géométrie tétraédrique au niveau du phosphore ( $\text{N-P-C}_{\text{ipso Ph}} = 112, 116, 112, 112^\circ$ ,  $\text{C}_{\text{ipso Ph-P-C}_{\text{ipso Ph}} = 104, 106, 106^\circ$ ). L'environnement de l'azote devrait être trigonal, mais l'angle Si-N-P est anormalement ouvert ( $164^\circ$ ), les trois atomes Si, N et P sont presque alignés. Si l'on examine plus attentivement les longueurs des trois liaisons silicium-carbone, on observe un allongement significatif de la liaison Si-C<sub>Flu</sub> (1,94 Å) par rapport aux deux autres liaisons Si-C<sub>Me</sub> (1,85 et 1,86 Å). Remarquons également la longueur particulièrement courte de la liaison Si-N (1,65 Å) par rapport à la valeur usuelle pour une liaison simple Si-N (1,73 Å). On déduit de ces données qu'un phénomène d'hyperconjugaison se produit, mettant en jeu la paire libre de l'azote  $\pi_{\text{N}}$  et l'orbitale antiliante  $\sigma^*_{\text{Si-C(Flu)}}$  (Figure 2.36).

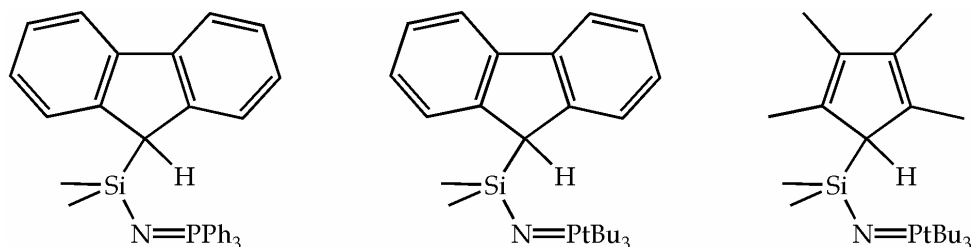




**Figure 2.36** Hyperconjugaison entre la paire libre de l'azote  $\pi_N$  et l'orbitale antiliante  $\sigma^*$  Si-C(Flu).

### 2.3.4 Conclusion

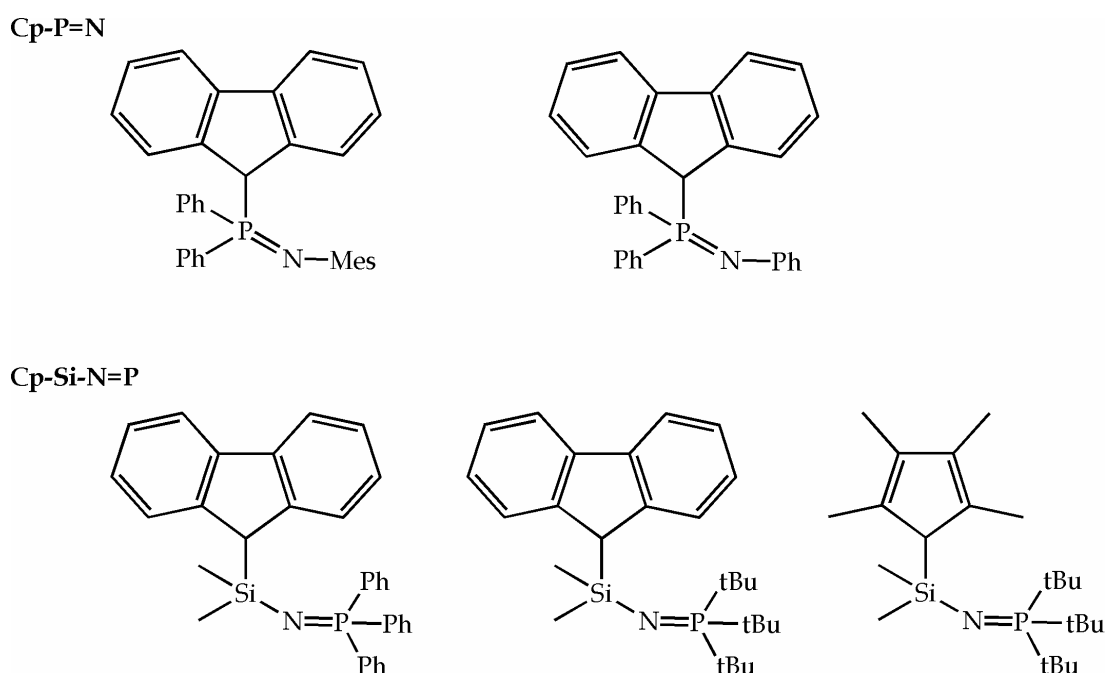
Trois ligands **Cp-Si-N=P** ont été synthétisés, dans lesquels on a fait varier le cyclopentadiényle (fluorényle ou tétraméthylcyclopentadiényle) et les substituants du phosphore (phényle ou tertibutyle) (*Figure 2.37*). La géométrie de ces ligands est très similaire, dans les trois cas la fonction phosphazène est bien identifiée. Une hyperconjugaison se produit, ayant pour conséquence une ouverture substantielle de l'angle Si-N-P et un allongement conséquent de la liaison Si-C<sub>Cp</sub>. Il sera intéressant de suivre l'évolution électronique et géométrique à ce niveau lors de la coordination du ligand sur un métal.



**Figure 2.37** Ligands Cp-Si-N=P synthétisés.

## Conclusion

L'objectif de cette partie était la synthèse de différents types de ligands intégrant tous une fonction phosphazène dans un bras lié à un dérivé cyclopentadiényle (modèle **I** : phosphazène interne, modèle **II** : phosphazène externe). Les cinq ligands préparés sont représentés *Figure 2.38*.



**Figure 2.38** Ligands synthétisés.

Les ligands **Cp-P=N** répondent au modèle **I** ; des calculs ont été réalisés sur le complexe zirconium parent dans le *Chapitre 1, Partie théorique*. La synthèse de ces ligands s'effectue en deux étapes, tout d'abord l'obtention de la phosphine  $\text{HR}_n\text{CpPR}_2$ , puis réaction de Staudinger avec un azoture. Les phosphines du tétraméthylcyclopentadiène sont trop oxydables, c'est pourquoi on a travaillé ensuite avec le fluorène (phosphines moins sensibles). La faible réactivité de l'azoture  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  et le fort encombrement des dialkylaminofluorénylphosphines expliquent sans doute les difficultés rencontrées pour les réactions de Staudinger correspondantes. La réaction entre un azoture aromatique  $\text{ArN}_3$  ( $\text{Ar} = \text{Mes}, \text{Ph}$ ) et la diphenylfluorénylphosphine a permis d'obtenir les ligands **HFluPPH<sub>2</sub>NMes** et **HFluPPH<sub>2</sub>NPh**. Ces derniers sont relativement stables, mais sensibles à l'hydrolyse. Les analyses RMN et RX montrent qu'ils se présentent bien sous la forme phosphazène et non ylure.

La stratégie de synthèse des ligands **Cp-C-P=N** et **Cp-C-N=P** s'appuyait sur la réactivité des fulvènes  $\text{Cp}=\text{CR}^1\text{R}^2$ . Malheureusement les voies de synthèse envisagées n'ont pas conduit aux produits désirés.

Les systèmes **Cp-Si-N=P** ont ensuite été étudiés. Parmi les deux voies proposées, celle créant la liaison Si-C avant la liaison Si-N a donné les meilleurs résultats, malgré un problème de sélectivité lors de la première étape. Trois ligands **HFluSiMe<sub>2</sub>NPPh<sub>3</sub>**, **HFluSiMe<sub>2</sub>NPtBu<sub>3</sub>** et **HMe<sub>4</sub>CpSiMe<sub>2</sub>NPtBu<sub>3</sub>** ont été préparés, dans lesquels le dérivé cyclopentadiényle et les substituants du phosphore varient (*Figure 2.38*). Les ligands de type **Cp-Si-N=P** présentent un phénomène d'hyperconjugaison entre la paire libre de l'azote et l'orbitale antiliante de la liaison Si-C<sub>Cp</sub>. Ils sont extrêmement sensibles à l'hydrolyse, spécialement les dérivés tertibutyle.

Toutes ces caractéristiques auront des conséquences sur les propriétés électroniques des complexes formés à partir de ces ligands, qui seront de plus modulées par les effets des substituants. La complexation de ces ligands est l'objet du chapitre suivant.

## Bibliographie

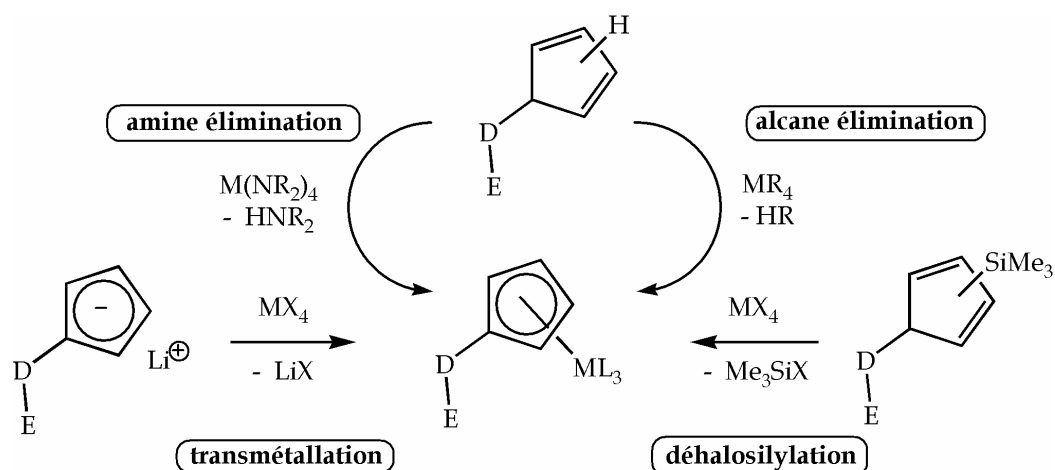
- [1] H. Staudinger, J. Meyer, *Helv. Chim. Acta* **1919**, 2, 635.
- [2] A. V. Kirsanov, *Izv. Akad. Nauk. SSSR* **1950**, 426.
- [3] L. Horner, H. Oediger, *Liebigs Ann. Chem.* **1959**, 627, 142.
- [4] E. W. Abel, S. A. Mucklejohn, *Phosphorus and Sulfur* **1981**, 9, 235.
- [5] Y. G. Gololobov, L. F. Kasukhin, *Tetrahedron* **1992**, 48, 1353.
- [6] A. W. Johnson, W. C. Kaska, K. A. Ostoja Starzewski, *Ylides and imines of phosphorus*, John Wiley & Sons, INC ed., Wiley-Interscience.
- [7] L. Baiget, M. Bouslikhane, J. Escudie, G. Cretiu Nemes, I. Silaghi-Dumitrescu, L. Silaghi-Dumitrescu, *Phosphorus and Sulfur* **2003**, 178, 1949.
- [8] N. Burford, J. A. Clyburne, S. V. Sereda, T. S. Cameron, J. A. Pincock, M. Lumsden, *Organometallics* **1995**, 14, 3762.
- [9] J. Szymoniak, J. Besançon, A. Dormond, C. Moise, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 1429.
- [10] H. Plenio, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 2185.
- [11] H. Schmidbaur, W. Wolfsberger, *Chem. Ber.* **1967**, 100, 1000.
- [12] L. Birkofer, S. M. Kim, *Chem. Ber.* **1964**, 97, 2100.
- [13] W. Buchner, W. Wolfsberger, *Z. Naturforsch* **1974**, 29b, 328.
- [14] W. Wolfsberger, *Z. Naturforsch* **1978**, 33b, 1452.
- [15] L. Birkofer, A. Ritter, P. Richter, *Chem. Ber.* **1963**, 2750.
- [16] E. P. von Flindt, H. Rose, H. C. Marsmann, *Z. anorg. allg. Chem.* **1977**, 430, 155.
- [17] O. von Schlak, W. Stadelmann, O. Stelzer, R. Schmutzler, *Z. anorg. allg. Chem.* **1976**, 419, 275.
- [18] R. Bartsch, R. K. Harris, E. M. Norval, W. Stadelmann, O. Stelzer, R. Schmutzler, *Phosphorus and Sulfur* **1988**, 40, 135.
- [19] S. Murata, S. Abe, H. Tomioka, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 3055.
- [20] G. C. Welch, W. E. Piers, M. Parvez, R. McDonald, *Organometallics* **2004**, 23, 1811.
- [21] C. D. Ritchie, D. J. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 2429.
- [22] C. D. Ritchie, P. O. I. Virtanen, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 4966.
- [23] O. I. Kolodiazhnyi, *J. Gen. Chem.* **1975**, 45, 539.
- [24] K. S. Reddy, L. Sola, A. Moyano, M. A. Pericas, A. Riera, *Synthesis* **2000**, 1, 165.
- [25] T. Lund, M. L. Pedersen, L. A. Frandsen, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 9225.
- [26] J. Douris, A. Mathieu, *Bull. Soc. Chim. France* **1973**, 2, 709.
- [27] E. Ghera, Y. Sprinzak, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 4945.
- [28] D. Rau, U. Behrens, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 387, 219.
- [29] K. J. Stone, R. D. Little, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 1849.
- [30] H. Lee, C. H. Lee, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 214.
- [31] P. Jutzi, T. Heidemann, B. Neumann, H. G. Stammmler, *Synthesis* **1992**, 1096.
- [32] S. Döring, G. Erker, *Synthesis* **2001**, 1, 43.
- [33] M. D. Brickhouse, R. R. Squires, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 2706.
- [34] K. Hirakawa, Y. Tanabiki, *J. Org. Chem.* **1982**, 47, 280.

- [35] T. Nakano, K. Takewaki, T. Yade, Y. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 9182.
- [36] T. Nakano, O. Nakagawa, M. Tsuji, M. Tanikawa, T. Yade, Y. Okamoto, *Chem. Commun.* **2004**, 144.
- [37] T. Nakano, T. Yade, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 15474.
- [38] J. L. Kice, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 348.
- [39] Y. C. Won, H. Y. Kwon, B. Y. Lee, Y. W. Park, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 677, 133.
- [40] W. Kaminsky, A. Hopf, C. Piel, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 684, 200.
- [41] A. Hopf, W. Kaminsky, *Catal. Comm.* **2002**, 3, 459.
- [42] S. Knüppel, G. Erker, R. Fröhlich, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, 38, 1923.
- [43] S. D. Bai, X. H. Wei, J. P. Guo, D. S. Liu, Z. Y. Zhou, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, 38, 1926.
- [44] A. Bertuleit, C. Fritze, G. Erker, R. Fröhlich, *Organometallics* **1997**, 16, 2891.
- [45] J. Pflug, A. Bertuleit, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *Organometallics* **1999**, 18, 3818.
- [46] T. Heidemann, P. Jutzi, *Synthesis* **1994**, 777.
- [47] R. M. Bellabarba, G. P. Clancy, P. T. Gomes, A. M. Martins, L. H. Rees, M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 640, 93.
- [48] B. Bosch, G. Erker, R. Fröhlich, *Inorganica Chimica Acta* **1998**, 270, 446.
- [49] B. Bosch, G. Erker, R. Fröhlich, O. Meyer, *Organometallics* **1997**, 16, 5449.
- [50] D. M. Bensley, E. A. Mintz, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 353, 93.
- [51] N. E. Schore, B. E. LaBelle, *J. Org. Chem.* **1981**, 46, 2306.
- [52] T. L. Amyes, J. P. Richard, M. Novak, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 8032.
- [53] M. Neuenschwander, R. Vögeli, H. P. Fahrni, H. Lehmann, J. P. Ruder, *Helvetica Chimica Acta* **1977**, 60, 1073.
- [54] D. M. Bensley, E. A. Mintz, S. J. Sussangkarn, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 4417.
- [55] T. Höcher, S. Blauroch, E. Hey-Hawkins, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1174.
- [56] R. Kettenbach, W. Bonrath, H. Butenschön, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 1657.
- [57] R. C. Srivastava, *J. Chem. Research (S)* **1985**, 330.
- [58] H. Schmidbaur, G. Blaschke, *Z. Naturforsch* **1978**, 33b, 1556.
- [59] H. Schmidbaur, G. Jonas, *Chem. Ber.* **1967**, 100, 1120.
- [60] H. J. Cristau, L. Chiche, J. Kadoura, E. Torreilles, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 3931.
- [61] H. J. Cristau, J. Kadoura, L. Chiche, E. Torreilles, *Bull. Soc. Chim. France* **1989**, 4, 515.
- [62] J. Okuda, F. J. Schattenmann, S. Wocadlo, W. Massa, *Organometallics* **1995**, 14, 789.
- [63] A. L. McKnight, M. A. Masood, R. M. Waymouth, D. A. Straus, *Organometallics* **1997**, 16, 2879.
- [64] W. Wolfsberger, H. Schmidbaur, *J. Organomet. Chem.* **1971**, 28, 301.
- [65] W. Wolfsberger, H. H. Pickel, H. Schmidbaur, *J. Organomet. Chem.* **1971**, 28, 307.

## CHAPITRE 3 COMPLEXATION

### 3.1 Introduction bibliographique

La voie de coordination la plus ancienne et la plus classique des complexes ansa-métallocènes et CGC est la transmétallation entre le ligand métallé (lithié le plus souvent) et un métal halogéné (*Figure 3.1*). D'autres méthodes ont été ensuite développées, permettant de partir directement du ligand protoné et d'un précurseur métallique dont un des ligands jouera le rôle de base. Une molécule neutre est alors éliminée, une amine par une réaction d'amine élimination, un alcane par une réaction d'alcane élimination.



**Figure 3.1** Les principales voies de coordination d'un ligand bifonctionnel cyclopentadiényle/groupe donneur E, pour former un complexe CGC ou ansa-métallocène (si E = dérivé cyclopentadiényle). L représente, selon le cas, un halogénure X, un amidure  $R_2N^-$  ou un anion alkyle  $R^-$ .

On peut également faire réagir le ligand préalablement silylé (ou stannylé) avec un métal halogéné, l'élimination d'une molécule volatile comme  $Me_3SiX$  favorise la déhalosilylation, par conséquent la formation du complexe recherché.

La diversité des méthodes employées s'explique par les nombreuses difficultés rencontrées lors de la délicate et ultime étape de complexation. La littérature dans ce domaine nous enseigne que chaque complexation est un cas particulier, nécessitant une méthode et des conditions déterminées, qu'il s'avère bien difficile de rationaliser. Après avoir présenté les précurseurs métalliques les plus usuels, on discutera les principales voies de coordination.

### 3.1.1 Choix des précurseurs métalliques

#### a. Critères généraux

Les critères de choix retenus sont la disponibilité à un prix "raisonnable" ou la faisabilité, la stabilité, la réactivité (pour les réactions et les conditions d'utilisation).

D'une manière générale, tous les précurseurs métalliques du groupe 4 sont sensibles à l'air et à l'humidité. De nocifs à extrêmement toxiques, ils sont très corrosifs (acides de Lewis forts), et, lorsqu'ils sont liquides, très inflammables.

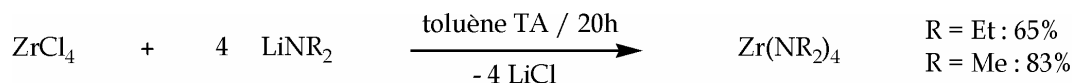
#### b. Dérivés chloro $MCl_4L_n$

On a choisi de ne pas travailler avec  $TiCl_4$ , car sa manipulation est dangereuse, délicate, et le stockage problématique. On préfère utiliser les précurseurs à base de zirconium, moins agressifs et se présentant sous forme solide, donc plus faciles à manipuler.  $ZrCl_4$  est un polymère, utilisé soit directement sous cette forme, soit complexé par un donneur. Ainsi  $ZrCl_4(THF)_2$  (monomérique) est l'un des précurseurs les plus utilisés, car il est aisément accessible<sup>(1)</sup>, relativement soluble dans les solvants usuels, et facile à purifier (recristallisation dans  $CH_2Cl_2$ , alors qu'il faut sublimer  $ZrCl_4$ <sup>(2)</sup>). Sa pureté et sa réactivité sont donc mieux contrôlées. D'autres solvants coordinants L comme le tétrahydrothiophène THT<sup>(3, 4)</sup> ou le diméthylsulfure  $SMe_2$ <sup>(5, 6)</sup> viennent compléter la famille des précurseurs de type  $ZrCl_4L_2$ .

Pour la complexation nous avons retenu les précurseurs suivants :  $ZrCl_4$  (commercial) et  $ZrCl_4(THF)_2$  (synthèse), pour leur accessibilité, leur facilité de manipulation, et la comparaison possible avec d'autres complexes décrits dans la littérature.

#### c. Dérivés amido $M(NR_2)_4$

Les premiers dérivés tétrakisamido  $M(NR_2)_4$  ont été synthétisés par Bradley<sup>(7)</sup> à partir du dérivé tétrachloro  $MCl_4$  et de l'amidure de lithium  $LiNR_2$  (Figure 3.2).



**Figure 3.2** Synthèse d'un tétrakis(dialkylamino)zirconium  $Zr(NR_2)_4$  selon la procédure de Bradley<sup>(7)</sup> modifiée par Diamond<sup>(8)</sup>.



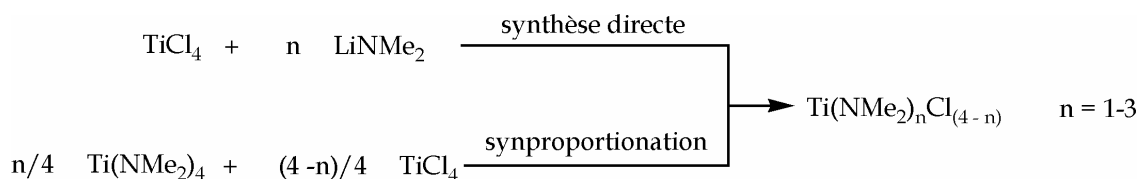
Diamond<sup>(8-10)</sup> a optimisé cette synthèse, en la réalisant dans un solvant non coordinant comme le toluène, ce qui évite la formation d'adduits  $\text{Li}_2(\text{THF}/\text{Et}_2\text{O})_2\text{Zr}(\text{NMe}_2)_6$ , donc conduit à un meilleur rendement.

Dans les précurseurs  $\text{M}(\text{NR}_2)_4$  (où  $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$  et  $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ), la liaison métal-azote M-N apparaît stable thermiquement, puisque tous ces produits supportent la distillation jusqu'à des températures élevées. En revanche, ils sont extrêmement sensibles à l'hydrolyse. Ces composés sont monomériques et liquides à température ambiante, sauf  $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$  qui est dimérique et solide (environnement octaédrique du zirconium), la différence provenant d'effets stériques plus importants pour les dérivés  $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ ,  $\text{Ti}(\text{NEt}_2)_4$  et  $\text{Zr}(\text{NEt}_2)_4$ .

Pour les tests de complexation nous avons retenu les précurseurs suivants :  $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$  et  $\text{Zr}(\text{NEt}_2)_4$  tous les deux commerciaux ;  $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$  parce qu'il est moins encombré que l'analogue diéthyle, et  $\text{Zr}(\text{NEt}_2)_4$  parce qu'il est monomérique et liquide par rapport à l'analogue diméthyle  $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ , dimérique et solide.

#### d. Dérivés mixtes amido/chloro $\text{M}(\text{NR}_2)_{4-x}\text{X}_x\text{L}_n$

Des dérivés mixtes chloro/amido  $\text{M}(\text{NR}_2)_{4-x}\text{X}_x\text{L}_n$  ont été utilisés avec succès dans certaines complexations difficiles. Deux méthodes de synthèse permettent leur obtention. La première est une synthèse directe à partir du précurseur métallique tétrachloro  $\text{MCl}_4$  et de l'amidure de lithium  $\text{LiNR}_2$  dans les proportions adéquates ; la seconde est une synproportionation entre les complexes tétrachloro  $\text{MCl}_4$  et tétraamido  $\text{M}(\text{NR}_2)_4$ . Benzing et Kornicker<sup>(11)</sup> ont décrit la synthèse de dérivés amido mixtes du titane par les deux méthodes (Figure 3.3). Par synproportionation Kempe<sup>(12)</sup> a synthétisé avec de très bons rendements des dérivés mixtes du zirconium  $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_2\text{Cl}_2(\text{THF})_2$  (76%) et  $\text{Zr}(\text{NEt}_2)_2\text{Cl}_2(\text{THF})_2$  (88%). Ces composés sont purifiés par sublimation ou distillation ; ils sont extrêmement sensibles, en particulier vis-à-vis de l'hydrolyse, et ont une stabilité thermique moyenne.



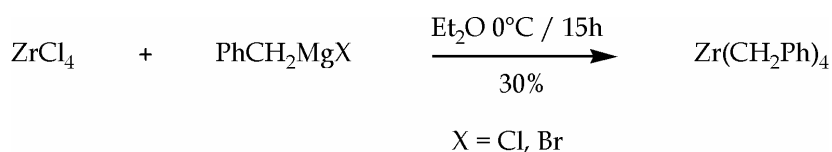
**Figure 3.3** Obtention de  $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_n\text{Cl}_{(4-n)}$  par synthèse directe ou synproportionation.

Les complexes méthylamido présentent une structure dynamique en solution, il existe un équilibre  $\text{THF}_{\text{lié}} / \text{THF}_{\text{libre}}$  qui se déplace en faveur du  $\text{THF}_{\text{libre}}$  lorsque la température augmente<sup>(12)</sup>. C'est pourquoi nous nous sommes davantage intéressés au dérivé éthylamido  $\text{Zr}(\text{NEt}_2)_2\text{Cl}_2(\text{THF})_2$  pour lequel ce phénomène n'est pas observé, et dont la réactivité est par conséquent mieux définie. En outre il est obtenu à partir de  $\text{Zr}(\text{NEt}_2)_4$  par synproportionation avec  $\text{ZrCl}_4$ , précurseurs qui ont déjà été retenus pour la complexation (voir plus haut).



*e. Dérivés alkyles MR<sub>4</sub>*

L'instabilité thermique des dérivés MR<sub>4</sub> a longtemps limité leur utilisation. L'introduction de groupements benzyles (-Bn = -CH<sub>2</sub>Ph) ou méthyltriméthylsilyles (-CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sup>(13)</sup> a permis l'obtention de précurseurs métalliques stables thermiquement. Le tétrabenzylzirconium est le précurseur le plus employé ; la réaction avec un ligand protoné conduit à l'élimination de toluène. Il est obtenu par réaction entre le précurseur tétrachloro et un halogéno-benzylmagnésium (Figure 3.4).



**Figure 3.4** Synthèse type du tétrabenzylzirconium Zr(CH<sub>2</sub>Ph)<sub>4</sub><sup>(14)</sup>.

Zr(CH<sub>2</sub>Ph)<sub>4</sub> et Ti(CH<sub>2</sub>Ph)<sub>4</sub> sont des composés monomères solubles dans les solvants aromatiques et éthers, mais faiblement solubles dans les hydrocarbures aliphatiques, qui peuvent servir de solvants ou cosolvants de cristallisation. Ils possèdent une bonne stabilité thermique à l'état solide, mais moyenne en solution, en particulier pour Ti(CH<sub>2</sub>Ph)<sub>4</sub> (formation de toluène et de composés insolubles de basse valence). Zr(CH<sub>2</sub>Ph)<sub>4</sub> subit une photolyse à la lumière, aggravée dans les solvants aromatiques et éthers, et accélérée par l'augmentation de la température ; le phénomène n'est pas observé avec Ti(CH<sub>2</sub>Ph)<sub>4</sub>.

Des dérivés mixtes chlorobenzyle comme Zr(CH<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub>Cl, Zr(CH<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ont également été synthétisés par Zucchini<sup>(14)</sup> en faisant réagir le nombre adéquat d'équivalents d'HCl sur le précurseur tétrabenzyle, ou directement par action du dibenzylmagnésium Mg(CH<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>(Et<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> sur le tétrachlorozirconium pour former le précurseur Zr(CH<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(Et<sub>2</sub>O)<sub>2</sub><sup>(15)</sup>. Cependant le remplacement des groupes benzyle par un halogène entraîne une diminution de la stabilité du composé formé.

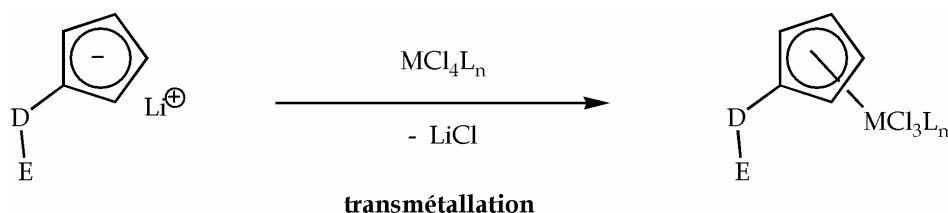
Pour la complexation, nous avons utilisé Zr(CH<sub>2</sub>Ph)<sub>4</sub>, qui possède une meilleure stabilité en solution que l'analogie à base de titane, en prenant soin d'opérer dans l'obscurité.

Après avoir décrit les grandes familles de précurseurs métalliques et discuté de leur choix, on présente dans le paragraphe suivant les principales méthodes de complexation.

### 3.1.2 Les principales voies de complexation

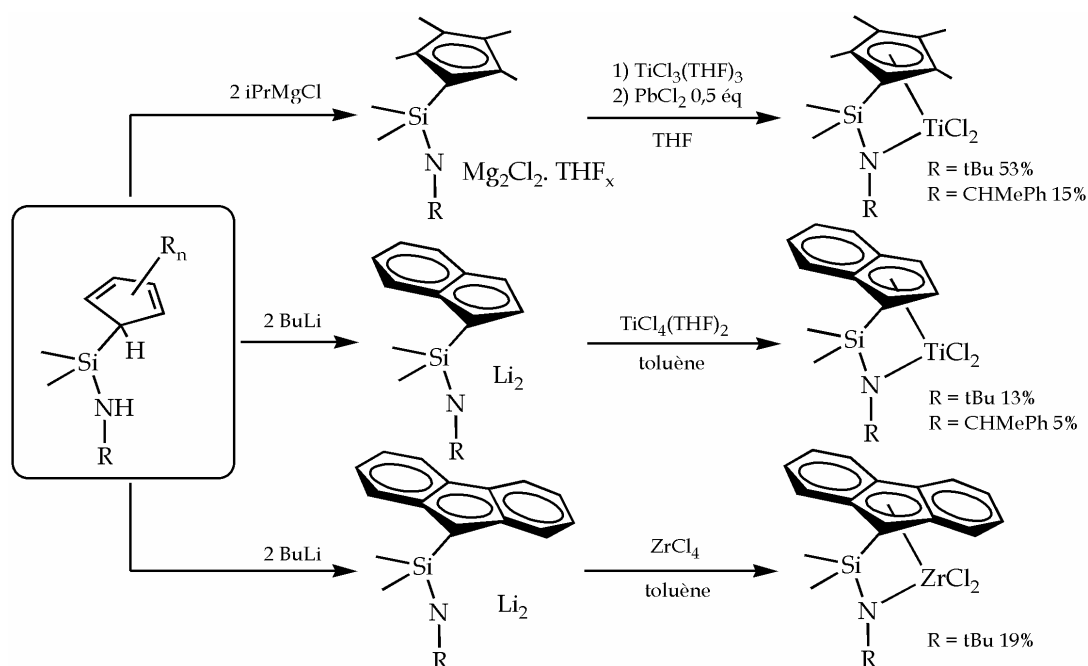
#### a. Transmétallation

La transmétallation entre le ligand sous forme de sel de lithium (ou sodium, potassium, magnésium) ou dilithium et un précurseur métallique halogéné  $MCl_4$  est la plus ancienne voie d'accès aux complexes du groupe 4 (Figure 3.5).



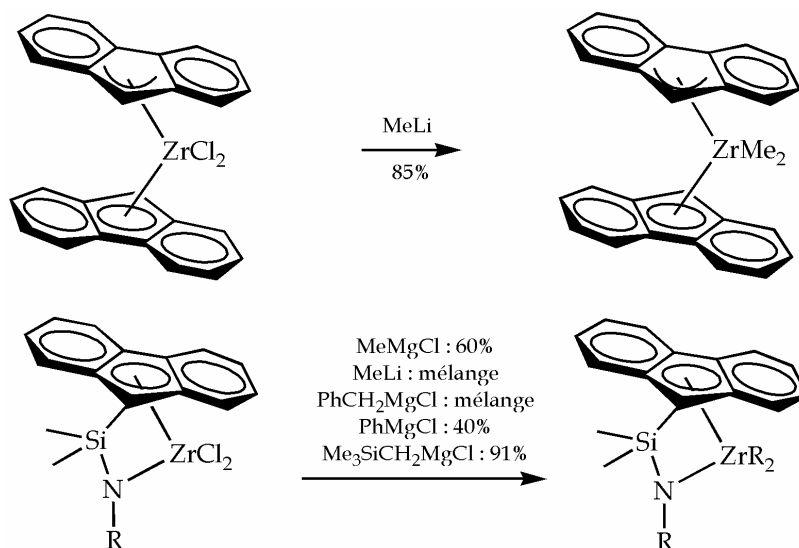
**Figure 3.5** Transmétallation entre le complexe lithium du ligand et un précurseur tétrachloro. L désigne un donneur, le plus souvent le THF.

Utilisée pour la synthèse des métallocènes, elle a été ensuite appliquée pour les CGC<sup>(16, 17)</sup>. Les rendements varient fortement selon le ligand, le précurseur métallique, les conditions de réaction (solvant, température). Par exemple le rendement des CGC CpSiN dépend de façon cruciale de l'encombrement du substituant de l'azote<sup>(18)</sup>. Des exemples de formation de tels complexes CGC sont donnés Figure 3.6.



**Figure 3.6** Exemple de réactions de transmétallation sur différents dérivés cyclopentadiényles pour former des CGC CpSiN. Les rendements indiqués concernent uniquement l'étape de métallation<sup>(19, 20)</sup>.

Pour la polymérisation, les complexes qui donnent les meilleurs résultats sont les complexes alkyles. Des méthodes ont donc été développées afin de transformer les complexes chloro en complexes alkyle (l'action du cocatalyseur MAO sur les dérivés chloro conduit en fait dans un premier temps aux analogues méthyle, avant de former les complexes cationiques actifs). Ces méthodes mettent en jeu un magnésien ou un lithien<sup>(21-26)</sup> (Figure 3.7).



**Figure 3.7** Exemples d'alkylation de complexes métallocène<sup>(25)</sup> et de CGC<sup>(21)</sup>.

Des complexes CGC diméthyle ont été synthétisés *one pot* à partir de  $\text{TiCl}_4$  et d'un ligand indényle  $\text{HInd'SiMe}_2\text{N(H)tBu}$ , en présence de quatre équivalents de  $\text{MeLi}$  (deux équivalents pour déprotoner le ligand  $\text{HInd'SiMe}_2\text{N(H)tBu}$  et deux équivalents pour la conversion en complexe diméthyle)<sup>(27)</sup>.

La grande réactivité des précurseurs tétrachloro  $\text{MCl}_4\text{L}_n$  vis-à-vis des ligands lithiés assure une transmétallation efficace. Malheureusement cette voie présente plusieurs inconvénients majeurs.

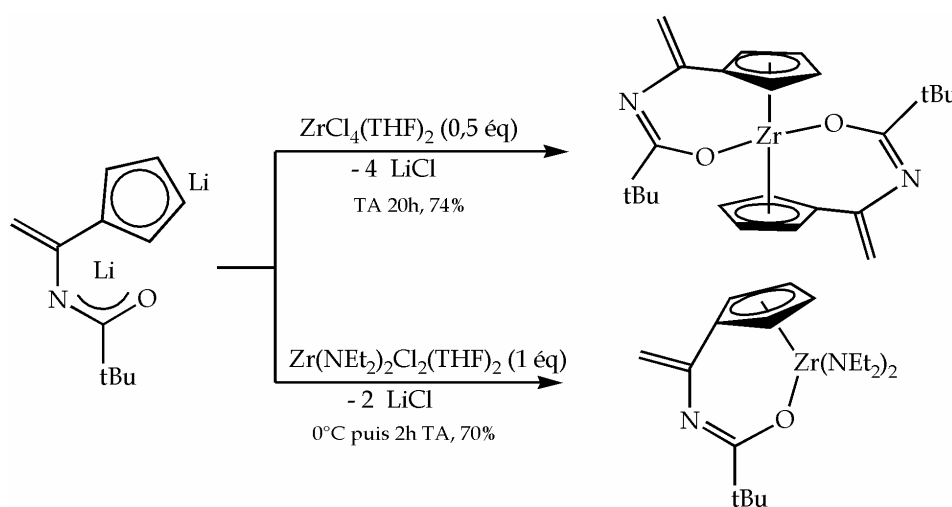
Tout d'abord en ce qui concerne la nature du métal, les rendements sont souvent faibles avec le titane, ce qui s'explique principalement par la forte propension du titane à la réduction. Le cas est particulièrement dramatique avec les dérivés fluorényles. Une solution consiste à utiliser du titane (III) ( $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$  par exemple) pour la transmétallation, puis à oxyder le produit avec un agent tel que  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{AgCl}$ ,  $\text{PbCl}_2$ <sup>(18, 23, 28-30)</sup>. Avec les dérivés du zirconium d'autres problèmes se posent, en particulier la formation d'oligomères (ponts chlorures) en l'absence de solvant donneur. Pour éviter ces complications, on peut modérer l'activité du précurseur par la présence d'un donneur comme le THF<sup>(21, 31)</sup>, avec le risque de ne pas pouvoir éliminer ensuite ce donneur, qui se coordine souvent fortement.

Pour ce qui relève du noyau cyclopentadiényle, les dérivés fluorényles (et dans une moindre mesure indényles) posent des problèmes parfois insurmontables. Ils

sont en effet sujets au phénomène de "ring slippage"<sup>(32-34)</sup> qui consiste en un changement du mode de coordination du noyau cyclopentadiényle :  $\eta^5 \rightarrow \eta^3 \rightarrow \eta^1$  où  $\eta$  désigne l'hapticité du noyau (l'hapticité d'un ligand est le nombre d'atomes par lequel le ligand est lié au métal). Comme la stabilité du complexe décroît avec l'interaction ligand-métal, elle diminue avec l'hapticité. Un solvant donneur (qu'on a vu nécessaire avec le zirconium pour éviter la formation d'oligomères) favorise la diminution de l'hapticité, donc constitue un facteur d'instabilité<sup>(33, 35)</sup>. C'est pourquoi dans les procédures décrites le lithien du ligand est généralement isolé et lavé afin d'éliminer le solvant coordinant utilisé pour sa synthèse. La transmétallation est ensuite effectuée dans le diéthyléther ou le toluène<sup>(21, 24, 36)</sup>. A cause de la forte tendance du titane (IV) à la réduction en titane (III) et (II), et de celle du fluorénylène à former des radicaux, les complexes fluorényltitane se dégradent pour former du titane (III) et du bifluorène<sup>(37, 38)</sup> par réaction rédox, ce qui explique la rareté de tels complexes.

Des problèmes de sélectivité et de rétention des sels coproduits sur le complexe sont souvent rencontrés avec la transmétallation, rendant celle-ci inexploitable. Ainsi la réaction du sel dilithium  $(\text{CpSiMe}_2\text{NtBu})\text{Li}_2$  avec  $\text{TiCl}_4(\text{THF})_2$  conduit au complexe CGC  $(\text{CpSiMe}_2\text{NtBu})\text{TiCl}_2$  avec un rendement de seulement 5% ; avec  $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$  on obtient un mélange de  $[(\text{CpSiMe}_2\text{NtBu})\text{ZrCl}(\mu\text{-Cl})]_2$  et de  $[(\text{CpSiMe}_2\text{NtBu})\text{ZrCl}_3]\text{Li}(\text{THF})_n$  (tandis que la même réaction avec le dérivé tétraméthylcyclopentadiényle fournit avec un rendement de plus de 80% le complexe  $(\text{Me}_4\text{CpSiMe}_2\text{NtBu})\text{ZrCl}_2$ <sup>(39)</sup>).

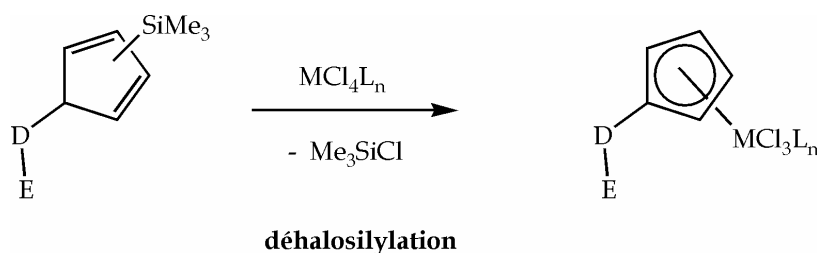
Une meilleure sélectivité est obtenue avec des précurseurs mixtes amido/chloro, moins réactifs que les précurseurs tétrachloro  $\text{MCl}_4$  à cause d'effets électroniques (nature des liaisons métal-ligand) et stériques (encombrement plus important), par conséquent plus sélectifs. Erker<sup>(40, 41)</sup> a démontré l'utilité de ces précurseurs mixtes avec des sels dilithium, qui substituent les quatre chlorures du précurseur tétrachloro  $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$ , et les deux seuls chlorures du précurseur mixte  $\text{Zr}(\text{NEt}_2)_2\text{Cl}_2(\text{THF})_2$ , donnant accès à deux complexes différents (Figure 3.8).



**Figure 3.8** Exemple d'utilisation des précurseurs mixtes chloro/amido pour la transmétallation<sup>(40)</sup>.

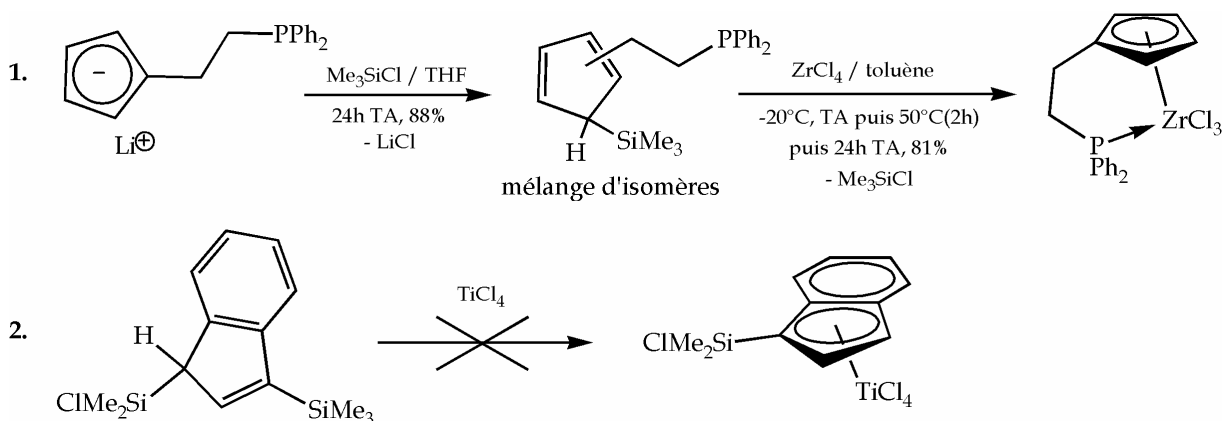
### b. Déhalosilylation

Le problème de la sélectivité peut également être résolu en faisant réagir le ligand préalablement silylé avec un précurseur tétrachloro  $MCl_4L_n$  : c'est la déhalosilylation (Figure 3.9). On s'affranchit aussi par cette méthode des problèmes de rétention de sels, puisque la réaction produit un chlorosilane volatil, facile à éliminer.



**Figure 3.9** Déhalosilylation avec un précurseur tétrachloro  $MCl_4L_n$ .

Il faut néanmoins premièrement silyler le ligand<sup>(6, 31, 42)</sup> (des conditions dures sont parfois nécessaires pour une silylation complète<sup>(31)</sup>), et deuxièmement que la réaction de déhalosilylation s'opère, ce qui n'est pas toujours le cas<sup>(20)</sup>. La Figure 3.10 donne deux exemples d'utilisation de cette voie.

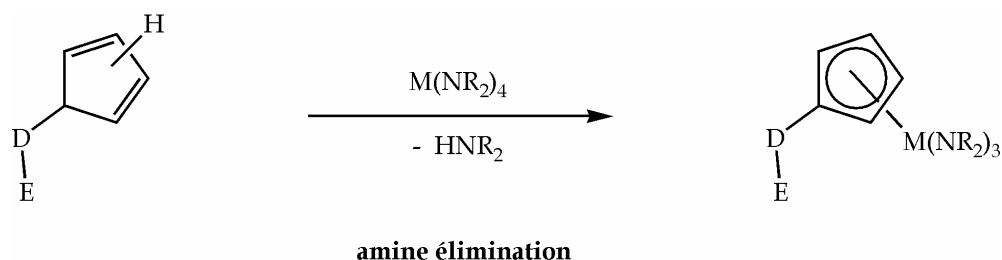


**Figure 3.10** Exemples de déhalosilylation<sup>(42)</sup> et de non-déhalosilylation<sup>(20)</sup>.

Dans le premier exemple, la déhalosilylation constitue une méthode de synthèse de choix. Dans le second, l'étape de déhalosilylation ne conduit pas au complexe attendu.

### c. Amine élimination

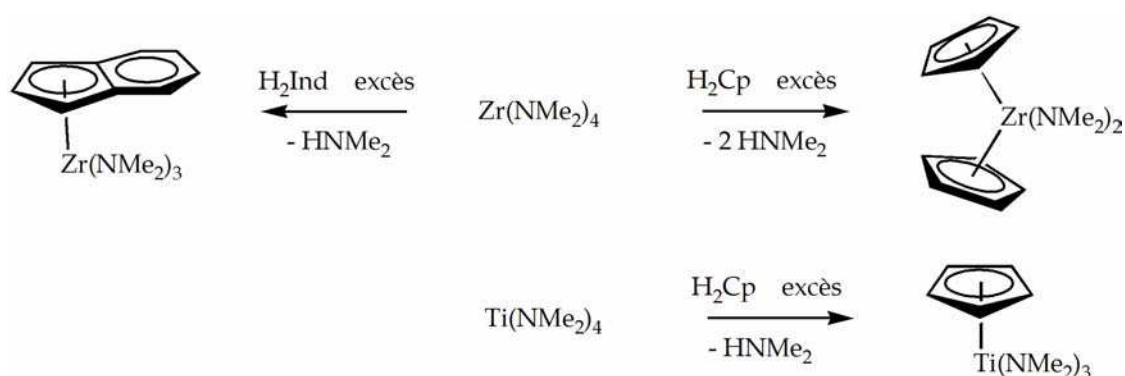
En 1968 une petite révolution a lieu avec l'amine élimination proposée par Lappert<sup>(43)</sup> ; elle ouvre une nouvelle voie de synthèse de complexes métalliques amido (*Figure 3.11*).



**Figure 3.11** Amine élimination.

Cette méthode présente de nombreux avantages. En premier lieu elle met en jeu cette fois le ligand neutre, ce qui permet d'éviter l'étape délicate de lithiation. La base est apportée par le précurseur métallique lui-même (amidure). La réaction forme comme sous-produit une amine. Les problèmes de rétention de sels rencontrés avec la transmétallation ne se posent donc pas ici.

L'encombrement stérique joue un rôle crucial dans l'amine élimination, il est responsable du manque de réactivité, assurant en contre-partie une certaine sélectivité. Les premiers résultats de Lappert<sup>(43)</sup> sur des métallocènes illustrent cet aspect (*Figure 3.12*).

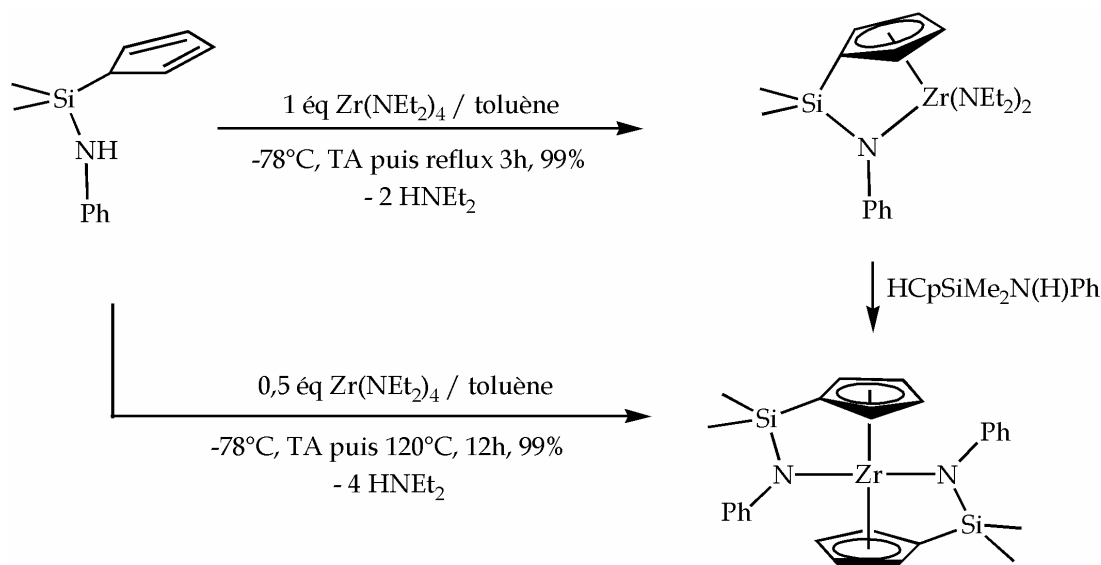


**Figure 3.12** Rôle de l'encombrement stérique du précurseur métallique et du noyau cyclopentadiényl lors des réactions d'amine élimination<sup>(43)</sup>.

En présence d'un excès de cyclopentadiène  $H_2Cp$  à reflux du benzène,  $Zr(NMe_2)_4$  fournit le dérivé disubstitué  $(HCp)_2Zr(NMe_2)_2$ , tandis que  $Ti(NMe_2)_4$  ne conduit qu'au produit monosubstitué  $(HCp)Ti(NMe_2)_3$ . Cette différence de réactivité peut s'expliquer par un encombrement plus important du centre métallique dans le

cas du titane. Celui-ci possède en effet un plus petit rayon ionique que le zirconium (rayon ionique effectif dans un environnement octaédrique :  $\text{Ti}^{4+}$  0,74Å /  $\text{Zr}^{4+}$  0,84Å), d'où des longueurs de liaisons métal-azote M-N plus courtes (longueur des liaisons M-NMe<sub>2</sub> : Ti 1,91-1,92Å / Zr 2,03-2,11Å), et un encombrement plus fort pour le titane. De même, seule la monosubstitution est observée avec  $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$  lorsqu'on change  $\text{H}_2\text{Cp}$  par l'indène  $\text{H}_2\text{Ind}$  (voir *Figure 3.12*). Dans ce cas c'est l'encombrement stérique du ligand indényle comparé au cyclopentadiényle qui est mis en cause, auquel s'ajoute la différence d'acidité des protons mis en jeu ( $\text{pK}_a$   $\text{H}_2\text{Ind} / \text{HInd}^- = 20,1$  et  $\text{H}_2\text{Cp} / \text{HCp}^- = 18,0$  dans le DMSO).

Herrmann<sup>(44, 45)</sup> a étendu le domaine d'application de l'amine élimination à la synthèse de plusieurs complexes CGC et ansa-métallocènes à pont silylé, en faisant varier le noyau cyclopentadiényle et les groupes amido du métal. L'encombrement du précurseur  $\text{Zr}(\text{NEt}_2)_4$  permet de s'arrêter sélectivement au stade du complexe demi-sandwich dans lequel il reste deux groupes amido, ou bien de poursuivre jusqu'à élimination complète des ligands amido (*Figure 3.13*).



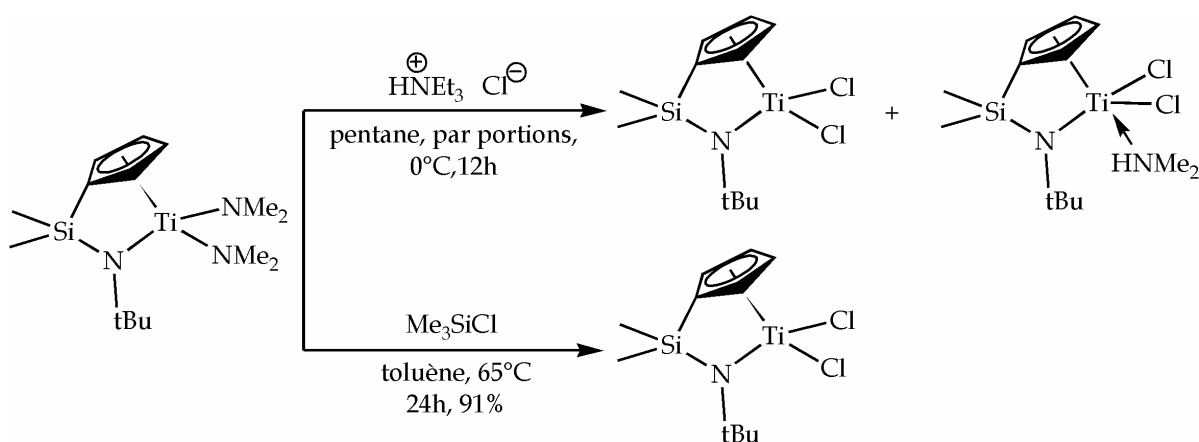
**Figure 3.13** Exemple de contrôle de la réactivité d'un précurseur métallique tétrakisamido<sup>(45)</sup>.

Jordan<sup>(8-10, 46, 47)</sup> puis Waymouth<sup>(19)</sup> ont montré tous les attraits de cette technique pour la synthèse de dérivés indényles, jusque-là peu accessibles (rendements modérés voire faibles, problèmes de séparation du produit des sels de lithium formés lors d'une transmétallation). L'amine élimination est désormais très largement utilisée, en particulier pour les nouvelles générations de catalyseur post-métallocènes : (N<sub>4</sub>-macrocycle)Zr(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>(48, 49)</sup>, complexes bisphosphinimido<sup>(50)</sup> mono(salicylaldiminato)<sup>(51)</sup>, iminophosphonamido<sup>(52, 53)</sup>.

Les réactions d'amine élimination nécessitent le plus souvent une activation thermique (reflux du toluène, ou sans solvant à  $120^\circ\text{C}$ <sup>(39)</sup>) et des temps de réaction

prolongés (de plusieurs heures à plusieurs dizaines d'heures), en accord avec la faible réactivité des précurseurs amido.

Pour la polymérisation, les complexes amido présentent en général une activité catalytique médiocre, c'est pourquoi ils sont convertis en leurs analogues chloro par protonolyse (halogénure d'acide HX anhydre, sel d'ammonium  $\text{NR}_2\text{H}\cdot\text{HX}$ )<sup>(9, 39, 48, 54-56)</sup>. Avec les halogénures d'ammonium, l'amine formée est parfois difficile à éliminer car elle se coordine fortement au métal (*Figure 3.14*). La réaction d'échange amidure-halogénure avec un chlorosilane ( $\text{Me}_3\text{SiCl}$  ou  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$ )<sup>(4, 10, 39, 47, 50, 53, 56-61)</sup> est donc préférable dans certains cas.

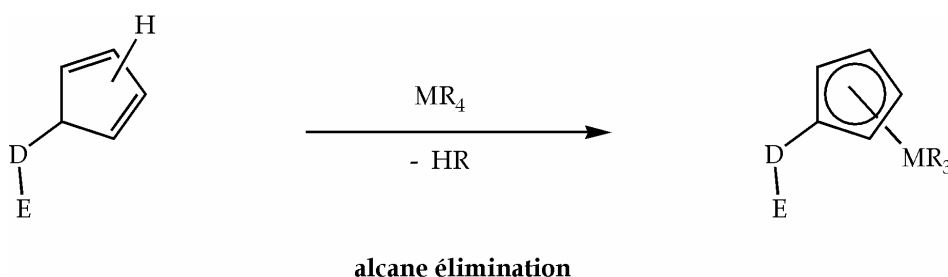


**Figure 3.14** Transformation d'un complexe amido en un complexe chloro<sup>(39)</sup>.

Les complexes chloro ainsi obtenus sont ensuite transformés en leurs analogues alkylés plus réactifs (voir *paragraphe 3.1.2.a*, *Figure 3.7*). Les complexes amido peuvent être aussi directement transformés en complexes alkyles avec des réactifs du type alkylaluminium  $\text{AlR}_3$ <sup>(10, 62)</sup>.

#### d. Alcane élimination

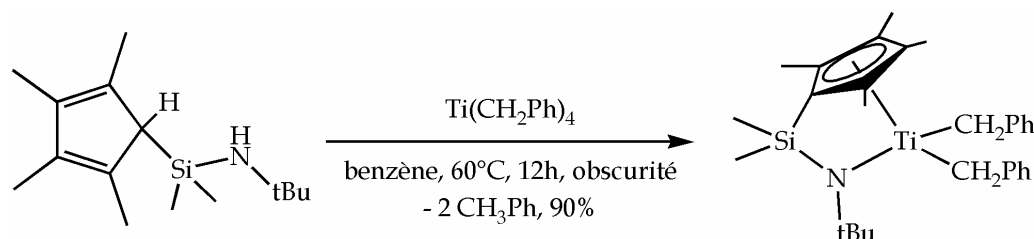
Comme l'amine élimination, l'alcane élimination met en jeu le ligand protoné, la base étant apportée par le précurseur métallique (ici un anion alkyle). Parallèlement au complexe la réaction produit un alcane (*Figure 3.15*).



**Figure 3.15** Alcane élimination.



L'alcane élimination est une méthode particulièrement attrayante, car elle conduit au précatalyseur alkyle directement utilisable pour la polymérisation. Elle s'est révélée performante pour la synthèse de complexes qui avait échoué par transmétallation et amine élimination. Marks<sup>(63)</sup> a pu obtenir le CGC  $(\text{Me}_4\text{CpSiNtBu})\text{Ti}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$  par cette voie (Figure 3.16). L'analogue de ce complexe à base de zirconium a été également synthétisé<sup>(63)</sup>, après optimisation des conditions.



**Figure 3.16** Exemple d'alcane élimination<sup>(63)</sup>.

Les exemples décrits dans la littérature montrent que, comme pour l'amine élimination, la réaction nécessite généralement une activation thermique. L'alcane élimination a été plus récemment étendue avec succès à la synthèse des complexes post-métallocènes diaminobisphénolate tétradentates<sup>(64)</sup>,  $(\text{N}_4\text{-macrocycle})\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$ <sup>(48, 65)</sup>. Finalement, la plus sérieuse limitation de cette voie de synthèse réside dans l'instabilité des complexes alkyles, que ce soit le précurseur métallique ou même le complexe formé (voir *paragraphe 3.1.1.e*).

### e. Bilan des différentes méthodes

Le tableau suivant (Tableau 3.1) reprend les différentes méthodes avec leurs avantages et inconvénients.

**Tableau 3.1**

Avantages et inconvénients des différentes méthodes.

méthode	sous-produit	avantages	inconvénients
transmétallation	sels LiCl	réactivité	sélectivité médiocre rétention des sels réactions rédox Ti/Flu conversion en alkyle
déhalosilylation	$\text{Me}_3\text{SiCl}$	élimination molécule neutre et volatile	silylation préalable réactivité conversion en alkyle
amine élimination	$\text{HNR}_2$	élimination molécule neutre et volatile base apportée par le précurseur économie d'une étape sélectivité	réactivité moyenne rétention d'amine conversion en alkyle activation thermique

alcane élimination	HR	élimination molécule neutre et volatile base apportée par le précurseur économie d'une étape directement utilisable pour la polymérisation	sensibilité précurseur sensibilité complexe
-----------------------	----	--	--

### 3.1.3 Bilan : choix des précurseurs et des méthodes

Dans le *Tableau 3.2* on présente les précurseurs métalliques choisis pour l'étape de complexation, leur origine et les voies de coordination associées.

**Tableau 3.2**

Choix des précurseurs et des méthodes de complexation.

précurseur	origine	description	utilisation
ZrCl <sub>4</sub>	commerciale (100g 35€)	poudre blanche	transmétallation déhalosilylation
ZrCl <sub>4</sub> (THF) <sub>2</sub>	synthèse (existe commercialement)	solide	transmétallation déhalosilylation
Zr(NEt <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	commerciale (5 mL 130€) (synthèse décrite)	liquide jaune	amine élimination
Zr(NEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (THF) <sub>2</sub>	synthèse	cristaux incolores	transmétallation amine élimination
Zr(CH <sub>2</sub> Ph) <sub>4</sub>	commerciale (1g 127€) (synthèse décrite)	poudre orange	alcane élimination
Ti(NMe <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	commerciale (5g 50€) (synthèse décrite)	liquide jaune	amine élimination

## 3.2 Synthèse des complexes

Les différents ligands synthétisés sont rappelés sur la *Figure 3.17* ci-dessous (voir *Chapitre 2, Synthèse des ligands*).

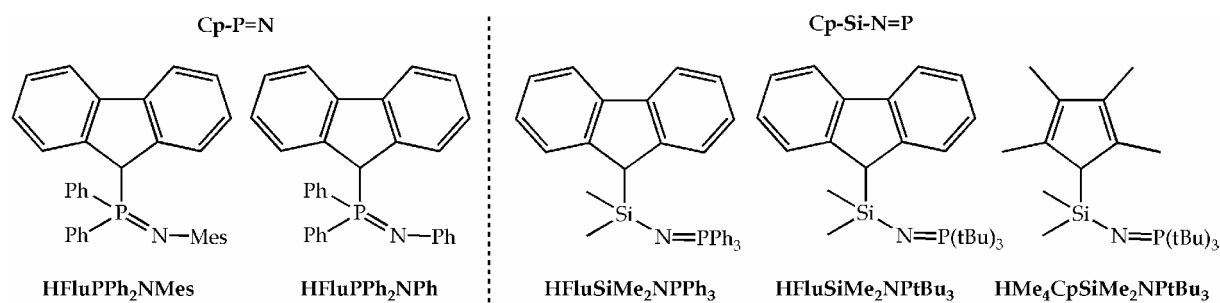


Figure 3.17 Ligands synthésisés.

La stratégie de complexation de ces ligands avec les précurseurs métalliques du groupe 4 (titane et zirconium) est la suivante : tester la réactivité de ces ligands tout d'abord en transmétallation à partir du complexe lithium intermédiaire (qui pourra donner des premières indications sur la coordination) ; puis par amine et alcane éliminations à partir du ligand protoné.

### 3.2.1 Transmétallation

#### a. *Lithiation des ligands Cp-Si-N=P*

En faisant réagir le premier ligand **Cp-Si-N=P** obtenu, **HFluSiMe<sub>2</sub>NPPh<sub>3</sub>**, avec un équivalent de butyllithium, on observe seulement 50% de conversion en RMN <sup>31</sup>P (signal du ligand à 1,1 ppm, signal de l'unique produit formé à 7,8 ppm). La réaction est complétée à 100% avec l'ajout d'un second équivalent de butyllithium (Figure 3.18).

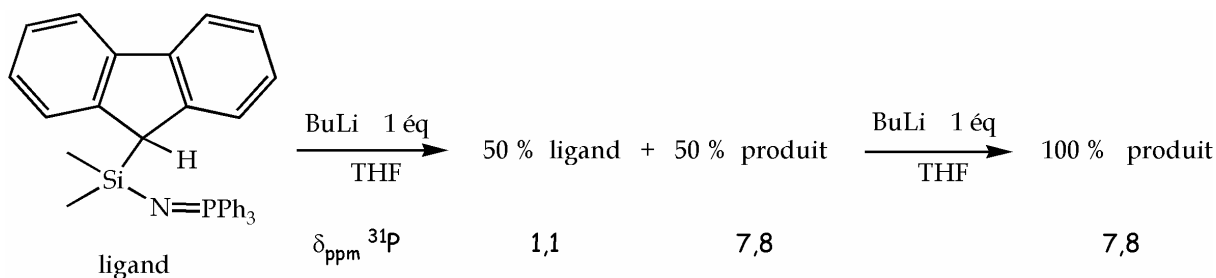
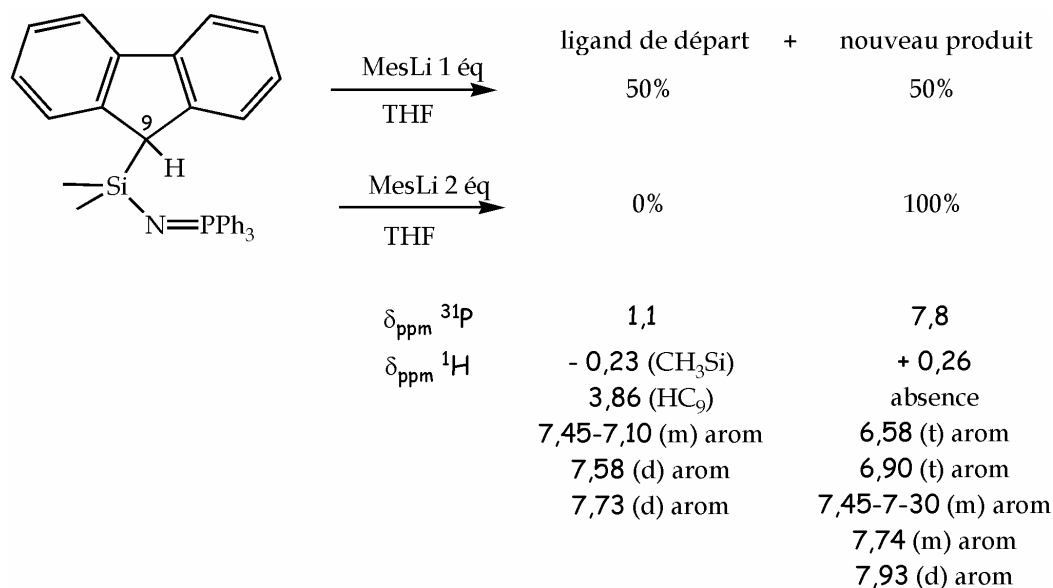


Figure 3.18 Lithiation du ligand **HFluSiMe<sub>2</sub>NPPh<sub>3</sub>**.

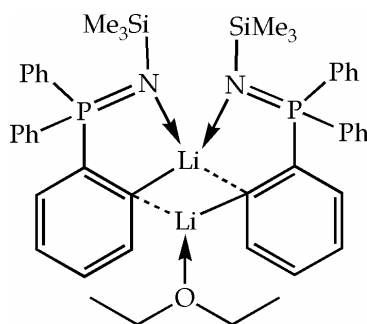
En se plaçant dans le THF deutéré avec du mésityllithium (MesLi) comme base, la réaction a pu être suivie en RMN <sup>1</sup>H en parallèle (Figure 3.19). Dans le produit formé, on constate la disparition du proton au pied du fluorène, HC<sub>9</sub>. On a donc bien déprotoné à ce niveau. Qu'on mette un ou deux équivalents de base, celle-ci est entièrement consommée (conversion totale de MesLi en MesH vérifiée en RMN <sup>1</sup>H).

Avec un équivalent de base il reste 50% du ligand protoné, on en déduit qu'un second proton a été arraché pour former un produit, par conséquent doublement déprotoné. Ceci est confirmé par la consommation de deux équivalents de base pour convertir complètement le ligand. Les observations expérimentales montrent donc, de façon un peu surprenante, que la double déprotonation est plus favorable que la monodéprotonation.



**Figure 3.19** Déprotonation du ligand **HFluSiMe<sub>2</sub>NPPh<sub>3</sub>**.

Restait alors \u00e0 identifier le second proton mis en jeu. Des exemples d'ortholithiation<sup>(66-69)</sup> lorsque les trois substituants du phosphore sont des ph\u00e9nyles ont \u00e9t\u00e9 d\u00e9crits dans la litt\u00e9rature de lithiation des phosphaz\u00e8nes. Stalke<sup>(69)</sup> a ainsi isol\u00e9 le compos\u00e9 repr\u00e9sent\u00e9 *Figure 3.20*, qui s'organise en dim\u00e8re \u00e0 l'\u00e9tat solide. La r\u00e9activit\u00e9 de ce complexe a m\u00eame \u00e9t\u00e9 \u00e9tudi\u00e9e<sup>(70)</sup>.



**Figure 3.20** Ph\u00e9nom\u00e8ne d'orthom\u00e9tallation d'un phosphaz\u00e8ne \u00e0 substituant ph\u00e9nyle<sup>(69)</sup>.

La formation de tels complexes lithium dépend de la nature du substituant de l'azote, des substituants du phosphore et de la nature du solvant. La plupart des organisations mettent en jeu la formation d'un cycle à 4 ou 5 chaînons et un environnement tétraédrique du lithium.

Par analogie on peut penser que dans notre cas, outre le proton situé au pied du fluorényle, un des hydrogènes en *ortho* d'un phényle intervient (Figure 3.21).

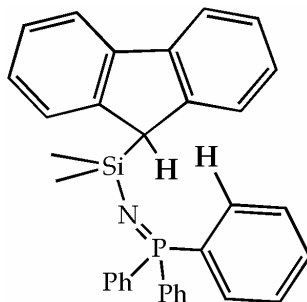


Figure 3.21 Protons acides du ligand **HFluSiMe<sub>2</sub>NPPh<sub>3</sub>**.

En conservant un dérivé lithié comme agent de déprotonation, l'orthoméallation peut être évitée si les substituants phényles sont remplacés par d'autres groupements comme des tertibutyles (tBu). C'est dans ce but qu'ont été synthétisés les ligands **HFluSiMe<sub>2</sub>NPtBu<sub>3</sub>** et **HMe<sub>4</sub>CpSiMe<sub>2</sub>NPtBu<sub>3</sub>**. Ces deux ligands sont extrêmement sensibles à l'hydrolyse (voir *Partie expérimentale*). Les essais de déprotonation qui suivent ont été réalisés sur le ligand **HMe<sub>4</sub>CpSiMe<sub>2</sub>NPtBu<sub>3</sub>** (obtenu le plus pur et en plus grande quantité). La réaction de **HMe<sub>4</sub>CpSiMe<sub>2</sub>NPtBu<sub>3</sub>** avec un équivalent de mésityllithium MesLi a été suivie dans le THF deutéré. La réaction n'est pas immédiate (30 min à température ambiante) mais un seul équivalent suffit pour convertir totalement le ligand (Figure 3.22).

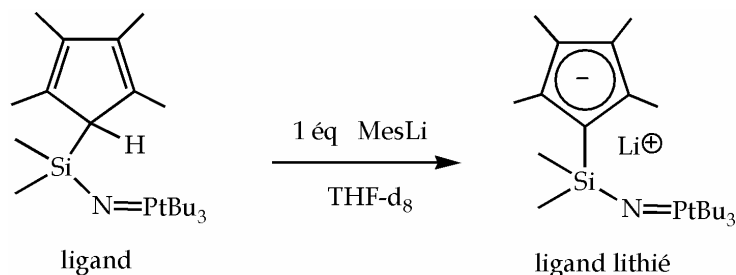


Figure 3.22 Lithiation du ligand **HMe<sub>4</sub>CpSiMe<sub>2</sub>NPtBu<sub>3</sub>**.

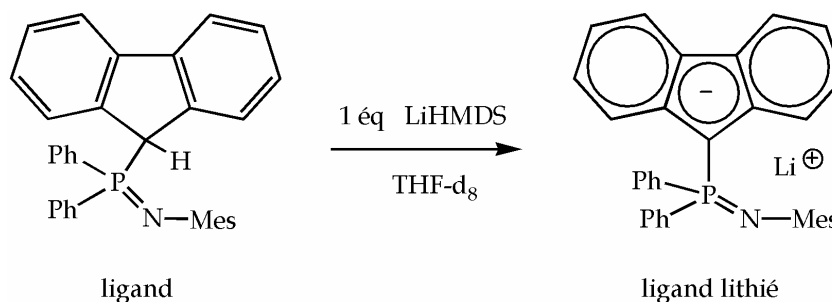
En RMN <sup>31</sup>P on observe la formation progressive d'un unique produit à 27,3 ppm, et la disparition du ligand à 32,7 ppm, qui est totale après 30 minutes environ. En RMN <sup>1</sup>H on constate l'absence du proton H-Cp à 2,52 ppm, prouvant la

déprotonation à ce niveau. Les autres signaux sont peu affectés, à part ceux correspondant aux méthyles liés au noyau cyclopentadiényle (Me-Cp) qui apparaissent à champ plus faible (2,10 ppm et 1,85 ppm au lieu de 1,88 et 1,64 ppm).

L'intégration des signaux des méthyles est gênée par le signal correspondant aux méthyles du mésityle (Me-MesH), qui se situe dans la même zone. La réaction a donc été ensuite conduite avec le lithium d'hexaméthylsilazane LiHMDS dans les mêmes conditions (THF- $d_8$ ). Mais cette fois aucune déprotonation ne se produit, même après plusieurs heures à température ambiante. Dans un solvant non coordinant comme le toluène le signal du ligand en RMN  $^{31}\text{P}$  ne change pas de déplacement (33,8 ppm), mais s'élargit quand on ajoute 1 équivalent de butyllithium ; l'ajout de THF conduit immédiatement à la coloration de la solution (jusque-là incolore) et au déplacement du signal à champ à peine plus fort 29,1 ppm : la déprotonation s'est effectuée. De toutes ces observations on déduit que la lithiation du ligand **HMe<sub>4</sub>CpSiMe<sub>2</sub>NPtBu<sub>3</sub>** a lieu, et qu'il n'y a pas d'activation de liaison C-H sur les tertiobutyles. On remarque en outre que la déprotonation n'est pas "facile", lente avec MesLi, elle ne se produit pas avec LiHMDS. Une première explication pour la non déprotonation avec LiHMDS réside donc sûrement dans les valeurs très proches des pKa (valeurs dans le DMSO) du couple LiHMDS/HMDS (26,0) et du couple HMe<sub>4</sub>Cp<sup>-</sup>/H<sub>2</sub>Me<sub>4</sub>Cp (26,1). Cependant on aurait pu s'attendre à une acidité plus importante du ligand **HMe<sub>4</sub>CpSiMe<sub>2</sub>NPtBu<sub>3</sub>** par rapport à son précurseur H<sub>2</sub>Me<sub>4</sub>Cp grâce à la présence du silicium, qui stabilise les charges négatives en  $\alpha$  par hyperconjugaison négative. Cet effet est sans doute contrarié par le fort encombrement stérique à ce niveau (l'anion tétraméthylcyclopentadiényle est connu pour ses excellentes propriétés basiques et sa médiocre nucléophilie).

### b. Lithiation du ligand HFluPPh<sub>2</sub>NMes

Pour l'autre modèle de ligand (Cp-P=N), les essais de déprotonation ont été conduits avec **HFluPPh<sub>2</sub>NMes**. Contrairement à **HMe<sub>4</sub>CpSiMe<sub>2</sub>NPtBu<sub>3</sub>**, **HFluPPh<sub>2</sub>NMes** réagit immédiatement avec LiHMDS dans le THF deutéré pour former un unique produit identifié en RMN  $^{31}\text{P}$  à + 1,74 ppm (ligand à - 1,62 ppm) (Figure 3.23).

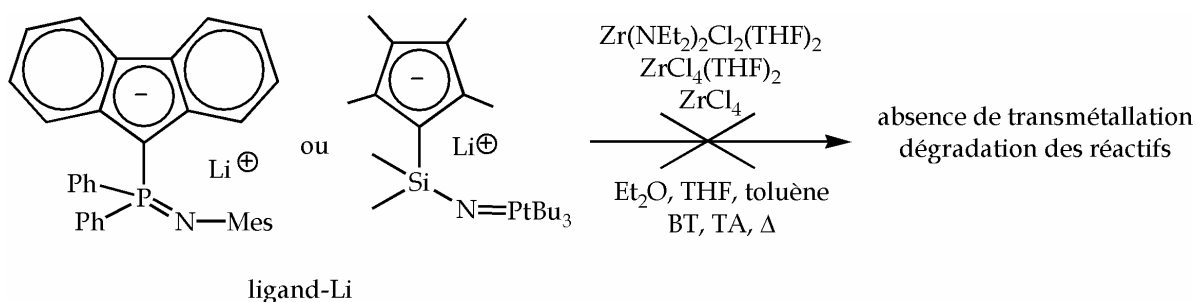


**Figure 3.23** Lithiation du ligand **HFluPPh<sub>2</sub>NMes**.

La déprotonation est mise en évidence par la disparition du doublet du proton au pied du fluorène à 5,33 ppm en RMN  $^1\text{H}$ . Les signaux des méthyles du mésityle, qui n'étaient pas différenciés dans le THF pour le ligand (1,99 ppm), sont désormais séparés : 1,77 ppm (Me *o*-Mes) et 2,05 ppm (Me *p*-Mes). Dans la zone des protons aromatiques on note l'apparition d'un doublet à champ faible à 7,95 ppm et le blindage de certains protons aromatiques en-dessous de 6,8 ppm.

### c. Réaction des complexes lithium avec des précurseurs chloro ou mixtes amido/chloro

Les ligands lithiés **LiMe<sub>4</sub>CpSiMe<sub>2</sub>PtBu<sub>3</sub>** et **LiFluPPh<sub>2</sub>NMes** ont ensuite été traités par transmétallation avec un métal du groupe 4. Les précurseurs métalliques utilisés sont le tétrachlorozirconium ( $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$  et  $\text{ZrCl}_4$ ) et le dérivé mixte dichlorobisdiéthylaminozirconium ( $\text{Zr}(\text{NEt}_2)_2\text{Cl}_2(\text{THF})_2$ ). Malgré de nombreuses expériences dans des conditions variées (température, solvant, concentration) aucun complexe n'a pu être mis en évidence (*Figure 3.24*).



**Figure 3.24** Absence de transmétallation entre les ligands lithiés **LiMe<sub>4</sub>CpSiMe<sub>2</sub>PtBu<sub>3</sub>** et **LiFluPPh<sub>2</sub>NMes** et les précurseurs  $\text{ZrCl}_4$ ,  $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$  et  $\text{Zr}(\text{NEt}_2)_2\text{Cl}_2(\text{THF})_2$ .

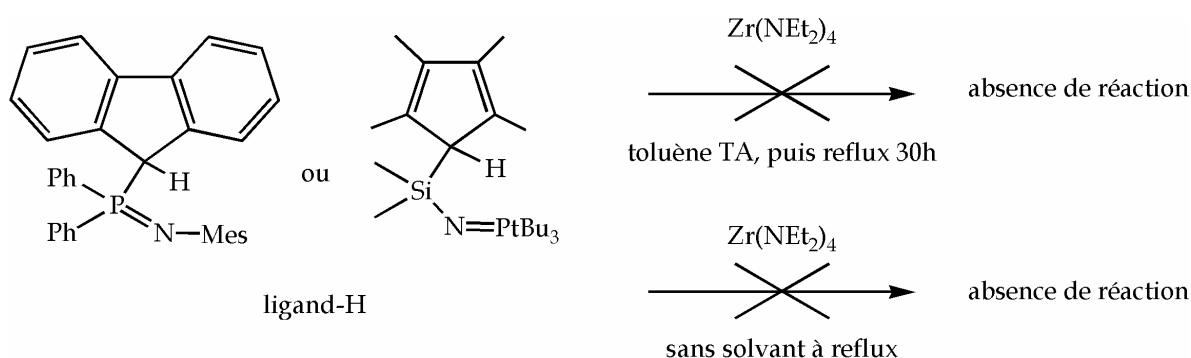
### d. Conclusion

La transmétallation apparaît donc délicate pour les ligands synthétisés. Avec **HFluSiMe<sub>2</sub>NPPh<sub>3</sub>** un phénomène d'orthométallation d'un des substituants phényles du phosphore semble se produire lors de la première étape de lithiation. Même si la lithiation s'opère "normalement" avec les autres ligands, pour lesquels ce problème est évité (**LiMe<sub>4</sub>CpSiMe<sub>2</sub>PtBu<sub>3</sub>** et **LiFluPPh<sub>2</sub>NMes**), aucune réaction n'est observée avec des précurseurs chloro ou mixtes amido/chloro dans les conditions utilisées. D'après ce qui a été discuté au *paragraphe 3.1.2* sur la transmétallation, cette réaction dépend de nombreux facteurs dont la structure du ligand, et elle est notamment difficile à réaliser avec les dérivés fluorényles. Nous nous sommes donc tournés vers une autre voie, l'amine élimination, qui a souvent apporté une solution d'après les données de la littérature.

### 3.2.2 Amine élimination

Comme la métallation s'effectue directement ici à partir du ligand protoné, cette méthode est applicable a priori à tous les ligands synthétisés, y compris **HFluSiMe<sub>2</sub>NPPh<sub>3</sub>** qui pose, comme on vient de le voir, un problème lors de la lithiation.

Les mêmes conditions ont été utilisées pour les deux modèles de ligands. Avec le précurseur tétraamido  $Zr(NEt_2)_4$  et pour tous les ligands, aucune conversion ne se produit à température ambiante. Les réactions ont été ensuite conduites à reflux du toluène<sup>(44)</sup> pendant 30 h, mais sans succès. Une expérience sans solvant à reflux du précurseur a même été réalisée, s'inspirant de Petersen qui avait vu le complexe formé sublimer sur les parois du schlenck<sup>(39)</sup>, sans résultat (*Figure 3.25*). On peut mettre en cause à la fois l'encombrement stérique du ligand et du précurseur pour expliquer ce manque de réactivité (voir *paragraphe 3.1.2.c*). L'acidité du H-Cp aurait due en effet être suffisante.



**Figure 3.25** Absence d'amine élimination avec le précurseur tétraamido  $Zr(NEt_2)_4$ .

Si le problème est essentiellement stérique, alors le dérivé mixte amido/chloro  $Zr(NEt_2)_2Cl_2(THF)_2$ , qui est moins encombré que le tétraamido  $Zr(NEt_2)_4$ , devrait apporter une solution. En fait aucune réaction ne se produit ni à basse température, ni à température ambiante avec ce précurseur mixte. A des températures plus élevées il se dégrade, ce qui limite l'activation thermique que l'on peut fournir.

### 3.2.3 Alcane élimination

Pour réaliser des premiers tests en alcane élimination, nous avons utilisé le tétrabenzylzirconium  $Zr(CH_2Ph)_4$ . Les conditions utilisées sont celles de Marks<sup>(63)</sup> sur un système CGC proche de notre ligand **HMe<sub>4</sub>CpSiMe<sub>2</sub>NPtBu<sub>3</sub>** (*Figure 3.26*).



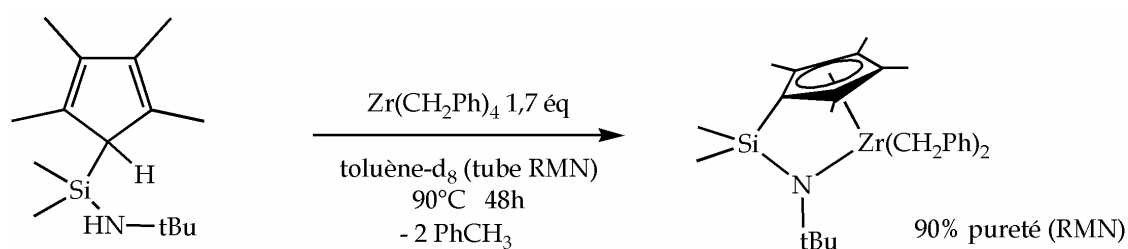


Figure 3.26 Conditions de réaction de Marks<sup>(63)</sup>.

Marks mentionne les difficultés rencontrées pour trouver les meilleures conditions opératoires, compte tenu de la sensibilité thermique et photochimique du précurseur : à 110°C pendant 12h,  $Zr(CH_2Ph)_4$  est entièrement consommé (décomposition), et le ligand CGCH<sub>2</sub> conservé intégralement ; à 80°C pendant 15h une réaction négligeable se produit ; à 60 - 65°C pendant 1 semaine 30% du réactif est converti en produit ; finalement, à 90°C pendant 48h avec un rapport métal/ligand égal à 1,7/1, tout le ligand est transformé en produit désiré.

### a. Ligands Cp-Si-N=P

#### *HMe<sub>4</sub>CpSiMe<sub>2</sub>NPtBu<sub>3</sub>*

La réaction entre le ligand **HMe<sub>4</sub>CpSiMe<sub>2</sub>NPtBu<sub>3</sub>** et le précurseur métallique  $Zr(CH_2Ph)_4$  est schématisée Figure 3.27.

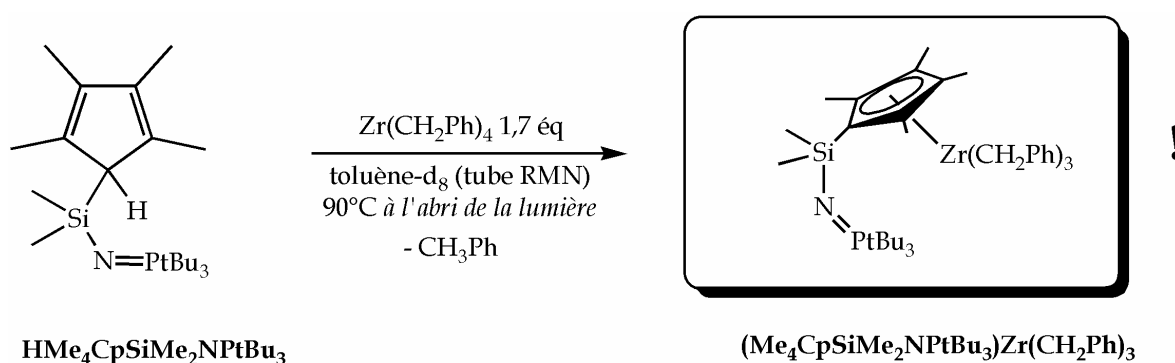


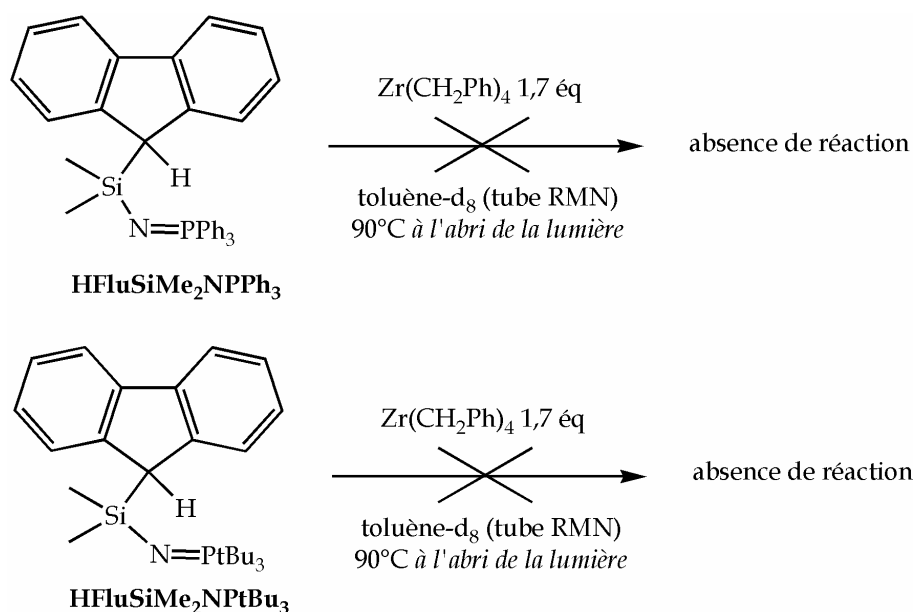
Figure 3.27 Formation du complexe **(Me<sub>4</sub>CpSiMe<sub>2</sub>NPtBu<sub>3</sub>)Zr(CH<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub>** par alcane élimination.

L'avancement de la réaction est suivi par RMN <sup>31</sup>P et <sup>1</sup>H. On observe la conversion progressive du ligand en un unique produit en RMN <sup>31</sup>P : ligand à 33,4 et produit à 34,1 ppm. La conversion est totale après 100h de chauffage à 90°C. La réaction est donc lente et nécessite une activation thermique. En élevant la température, la réaction est plus rapide, mais le précurseur métallique se dégrade, ce qui ne permet pas d'achever la réaction.

On observe bien la disparition du proton au pied du cyclopentadiényle H-Cp (2,85 ppm) en RMN  $^1\text{H}$ , confirmée par la transformation en RMN  $^{13}\text{C}$  du HCp du ligand à 60,6 ppm en carbone quaternaire  $\text{Cp}^{\text{IV}}$  à 126,5 ppm dans le complexe. L'intégration des signaux en RMN  $^1\text{H}$  montre que trois benzyles sont conservés sur le métal (6H benzyls à 1,94 ppm). Les analyses RMN 2D (COSY, HSQC, HMBC) permettent de proposer la structure représentée *Figure 3.27* pour le complexe formé. Le complexe est représenté "par défaut"  $\eta^5$  pour le tétraméthylcyclopentadiényle et  $\eta^1$  pour les benzyles (les modes de coordination sont discutés au *paragraphe 3.3* lors de la caractérisation du complexe).

### *Autres ligands Cp-Si-N=P*

Ces premiers résultats nous ont encouragés à tester les autres ligands du modèle **II**, pour lesquels le noyau cyclopentadiényle et les substituants du phosphore varient (*Figure 3.28*). Aucune réaction ne se produit avec les ligands **Cp-Si-N=P** à motif fluorényle ; après un temps de réaction prolongé, tout le précurseur est décomposé, tandis que le ligand est entièrement conservé (d'après les données RMN  $^{31}\text{P}$  et  $^1\text{H}$ ).



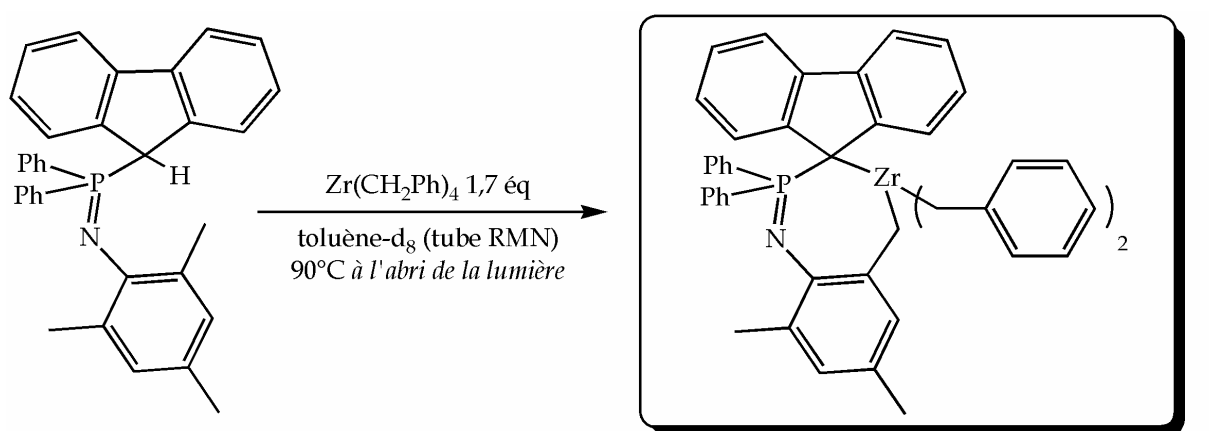
**Figure 3.28** Absence de réaction des ligands fluorényle **HFluSiMe<sub>2</sub>NPPh<sub>3</sub>** et **HFluSiMe<sub>2</sub>NPtBu<sub>3</sub>** avec  $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$ .

### b. Ligands Cp-P=N

Les mêmes conditions d'alcane élimination ont été appliquées aux ligands de l'autre modèle, les ligands **Cp-P=N**.

### Ligand HFluPPh<sub>2</sub>NMes

La réaction entre le ligand **HFluPPh<sub>2</sub>NMes** et le précurseur métallique  $Zr(CH_2Ph)_4$  est schématisée *Figure 3.29*. Comme pour le ligand **HMe<sub>4</sub>CpSiMe<sub>2</sub>NPtBu<sub>3</sub>**, la réaction est lente (100h) et nécessite une activation thermique (température optimale : 90°C). La réaction est suivie par RMN <sup>31</sup>P et <sup>1</sup>H. On observe la formation d'un unique produit dont le signal se situe à + 15,1 ppm en RMN <sup>31</sup>P (signal du ligand à - 1,7 ppm). La déprotonation du fluorényle est mise en évidence en RMN <sup>1</sup>H (disparition du doublet correspondant à 5,12 ppm) et RMN <sup>13</sup>C (quaternisation du C<sub>9</sub>).



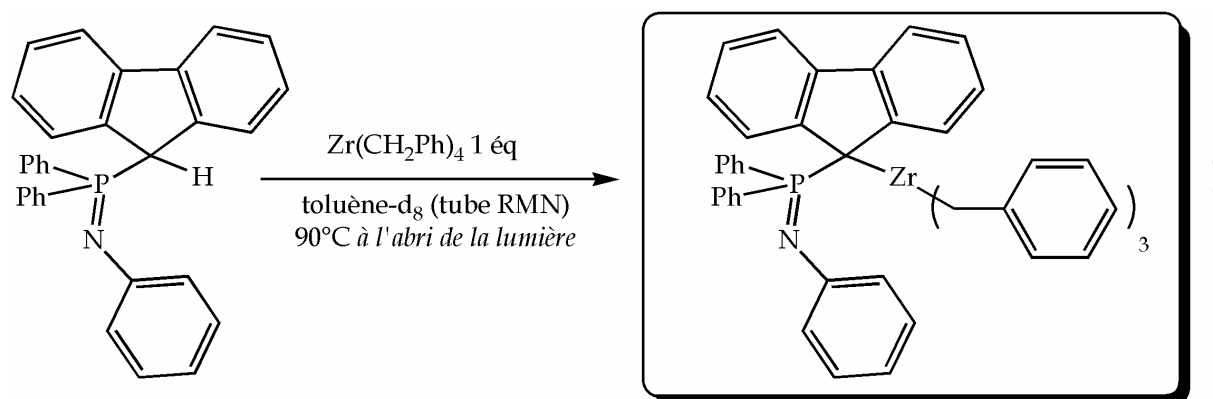
**Figure 3.29** Formation du complexe  $(FluPPh_2NAr)Zr(CH_2Ph)_2$  par alcane élimination.

L'intégration montre que seuls deux benzyles (4H pour les CH<sub>2</sub> benzyliques) ont été conservés dans le complexe formé. Il y a donc eu une deuxième déprotonation conduisant à l'élimination d'une autre molécule de toluène. Or on constate une anomalie au niveau des signaux des méthyles du mésityle en RMN <sup>1</sup>H : 3 signaux à 2,30, 2,08 et 1,80 ppm qui intègrent pour 3, 3 et 2H respectivement. Parallèlement, on remarque en RMN <sup>13</sup>C l'apparition d'un signal supplémentaire correspondant à un CH<sub>2</sub> benzylique à 68,7 ppm (CH<sub>2</sub> Bn à 74,5 ppm). Ces observations et l'analyse des corrélations H,H et C,H ont permis d'établir qu'une liaison C-H d'un méthyle en *ortho* du mésityle a été activée. La structure du complexe est représentée *Figure 3.29*. Sans présumer des modes de coordination à ce stade, le complexe est représenté "par défaut" avec un fluorényle et des benzyles η<sup>1</sup>.

### Ligand HFluPPh<sub>2</sub>NPh

La réaction entre le ligand **HFluPPh<sub>2</sub>NPh** et le précurseur métallique  $Zr(CH_2Ph)_4$  est schématisée *Figure 3.30*. La réaction est beaucoup plus rapide (moins de 5h) qu'avec l'analogue mésityle **HFluPPh<sub>2</sub>NMes** dans les mêmes conditions. Par conséquent l'excès de précurseur métallique introduit pour compenser sa perte

durant la réaction n'est plus nécessaire. La réaction a donc ensuite été conduite, avec succès, avec un seul équivalent de précurseur  $Zr(CH_2Ph)_4$ .



**Figure 3.30** Réaction du ligand **HFluPPh<sub>2</sub>NPh** avec le précurseur  $Zr(CH_2Ph)_4$  par alcane élimination.

Le suivi par RMN  $^{31}P$  montre la disparition totale du signal du ligand à 7,8 ppm, avec l'apparition d'un unique produit à 21,3 ppm. Ce déplacement vers les champs faibles est du même ordre, environ + 15 ppm, que celui se produisant avec le ligand **HFluPPh<sub>2</sub>NMes**. Les données RMN  $^1H$  et  $^{13}C$  confirment la déprotonation du fluorényle. En RMN  $^1H$  l'intégration montre que cette fois trois benzyles sont conservés. Les résultats des différentes analyses permettent de proposer la structure représentée *Figure 3.30* pour le complexe, qui est décrit, toujours "par défaut", avec une coordination de type  $\eta^1$  pour le fluorényle et pour les benzyles.

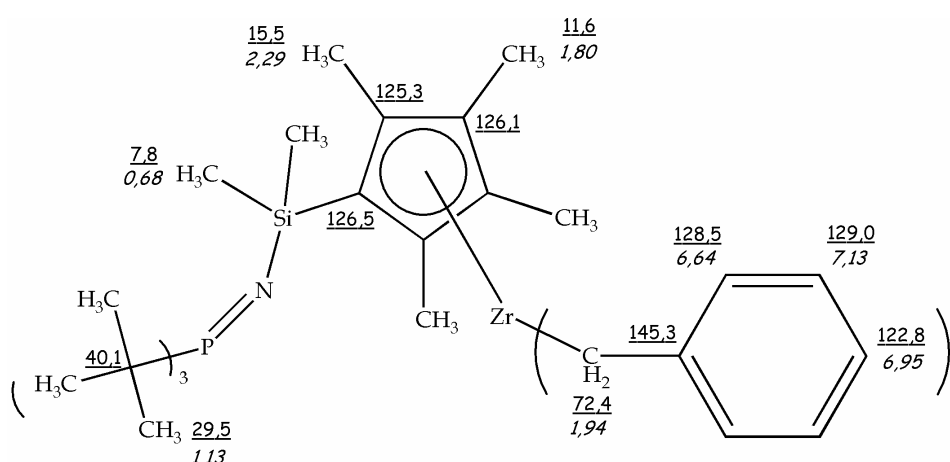
### 3.3 Caractérisation des complexes

Les complexes ont été caractérisés en solution par RMN (1D :  $^1H$ ,  $^{13}C$ ,  $^{31}P$ , et 2D : COSY H,H, HSQC H,C, HMBC H,C). La description des complexes commence chaque fois par l'analyse des données RMN, seule disponible pendant longtemps. Elle est complétée par les données RX des monocristaux des complexes **(Me<sub>4</sub>CpSiMe<sub>2</sub>NPtBu<sub>3</sub>)Zr(CH<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub>** et **(FluPPh<sub>2</sub>NAr)Zr(CH<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub>**, obtenus plus tard. La caractérisation des complexes s'attache à répondre aux questions essentielles suivantes : modes de coordination adoptés par le noyau cyclopentadiényle et par les benzyles, existence ou non d'une interaction entre le phosphazène et le métal, ces points étant liés.

### 3.3.1 Complexe $(\text{Me}_4\text{CpSiMe}_2\text{NPtBu}_3)\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3$

#### a. Données RMN

Les valeurs des déplacements chimiques  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  dans le toluène- $d_8$  sont indiquées sur la *Figure 3.31*.

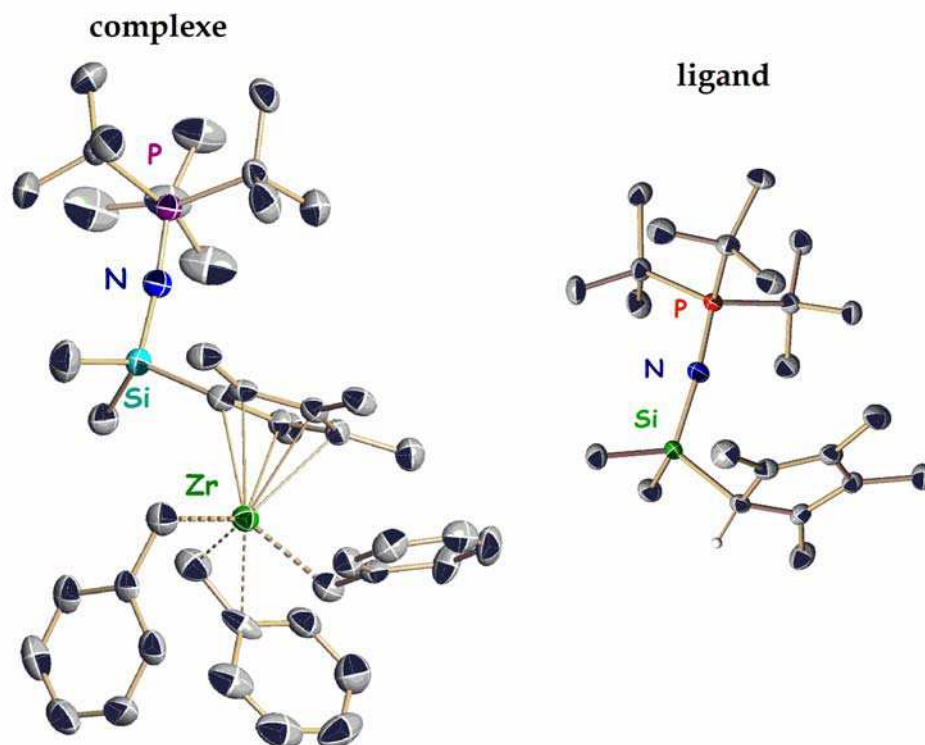


**Figure 3.31** Déplacements chimiques (en ppm) en RMN  $^1\text{H}$  (italique) et  $^{13}\text{C}$  (souligné) du complexe  $(\text{Me}_4\text{CpSiMe}_2\text{NPtBu}_3)\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3$  dans le toluène- $d_8$ .

#### b. Données RX

Des monocristaux du complexe  $(\text{Me}_4\text{CpSiMe}_2\text{NPtBu}_3)\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3$  ont été obtenus par refroidissement à  $-35^\circ\text{C}$  du milieu réactionnel préalablement filtré (solvant toluène- $d_8$ ). La structure obtenue par diffraction des rayons X est représentée à gauche de la *Figure 3.32*. Pour comparaison la structure du ligand protoné non complexé est rappelée à droite de la *Figure 3.32*.

Les caractéristiques structurales permettant la comparaison avec le ligand de départ sont rassemblées dans le *Tableau 3.3*. Les données spécifiques au complexe seront explicitées plus loin, concernant notamment les modes de coordination des différents ligands et l'interaction phosphazène-métal. L'ensemble des valeurs se trouve dans la *Partie expérimentale*.



**Figure 3.32** Structure RX du complexe  $(\text{Me}_4\text{CpSiMe}_2\text{NPtBu}_3)\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3$  (à gauche), comparaison avec le ligand non complexé  $\text{HMe}_4\text{CpSiMe}_2\text{NPtBu}_3$  (à droite).

**Tableau 3.3**

Comparaison des principales caractéristiques structurales du complexe  $(\text{Me}_4\text{CpSiMe}_2\text{NPtBu}_3)\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3$  et du ligand  $\text{HMe}_4\text{CpSiMe}_2\text{NPtBu}_3$ . Longueurs de liaisons en Å et angle de liaison en °.

	Si-C <sub>Cp</sub>	Si-C <sub>Me</sub>	Si-N	N-P	Si-N-P	(C-C) <sub>Cp</sub>
<b>complexe</b>	1,90	1,87 et 1,88	1,65	1,54	174	1,42-1,43
<b>ligand</b>	1,93	1,88	1,66	1,54	165	1,35, 1,46, 1,50

### c. Mode de coordination du noyau cyclopentadiényle

En RMN  $^{13}\text{C}$ , l'atome de carbone siège de la déprotonation voit son signal se déplacer de 60,6 ppm (carbone aliphatique) à 126,5 ppm (carbone aromatique). Les autres carbones du cycle, équivalents deux à deux, avaient dans le ligand un déplacement chimique caractéristique des carbones éthyléniques conjugués ( $\approx 134$  ppm) ; dans le complexe ils deviennent aromatiques (125 - 126 ppm). Finalement

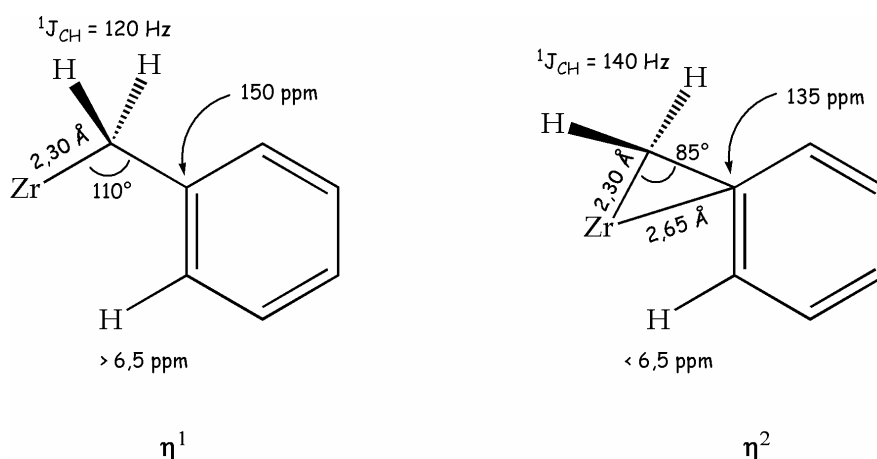
dans le complexe tous les carbones du cycle ont des déplacements chimiques équivalents ( $\approx 126$  ppm), le cycle est aromatique. On déduit que le tétraméthylcyclopentadiényle adopte un mode de coordination  $\eta^5$  (ce qui est généralement observé avec ce type de noyau cyclopentadiényle).

Les données RX confirment ce mode de coordination  $\eta^5$ , avec des distances Zr- $C_{Cp}$  équivalentes, comprises entre 2,51 et 2,54 Å (donc un écart de 0,03 Å). Les distances  $C_{Cp}$ - $C_{Cp}$ , comprises entre 1,42 et 1,43 Å, sont également en accord avec l'aromatisation du noyau cyclopentadiényle (comparer avec les données du ligand dans lequel les doubles liaisons sont localisées, *Tableau 3.3*).

#### d. Mode de coordination des benzyles

##### Généralités

On rencontre principalement deux modes de coordination pour les benzyles :  $\eta^1$  et  $\eta^2$  (*Figure 3.33*)<sup>(63, 71-82)</sup>.



**Figure 3.33** Données géométriques et spectrales caractéristiques des deux modes de coordination  $\eta^1$  et  $\eta^2$  du ligand benzyle sur un complexe zirconium.

L'interaction entre le métal et le  $C_{ipso}$  (mode  $\eta^2$ ) est mise en évidence à l'état solide par la faible distance mesurée entre ces deux atomes (2,65 Å au lieu de 3,30 Å). Cette liaison a pour conséquence une contrainte importante au niveau du carbone benzylique  $CH_2$ , avec une réduction considérable de l'angle Zr- $CH_2$ - $C_{ipso}$  (85° dans  $\eta^2$  au lieu de 110° dans  $\eta^1$ ). En solution, le passage de  $\eta^1$  à  $\eta^2$  se manifeste en RMN par l'augmentation de la constante de couplage  $^1J_{CH}(CH_2)$  (140 au lieu de 120 Hz), le déplacement du signal du  $C_{ipso}$  vers un champ plus fort (135 au lieu de 150 ppm), ainsi que le blindage des protons en *ortho* du phényle (en-dessous de 6,5 ppm). A l'état solide, les deux modes de coordination coexistent le plus souvent lorsqu'il y a plusieurs ligands benzyles, avec des situations intermédiaires. En solution, on observe généralement l'équivalence des ligands benzyles, avec des valeurs



intermédiaires de  $^1J_{\text{CH}}(\text{CH}_2)$  et  $\delta(\text{C}_{\text{ipso}})$  qui peuvent correspondre effectivement à des coordinations intermédiaires entre  $\eta^1$  et  $\eta^2$ , mais plus probablement à des valeurs moyennes dues à un échange rapide (en accord avec des signaux relativement larges en RMN). Le type de coordination dépend directement des propriétés électroniques et stériques du complexe. Une coordination  $\eta^2$  sera par exemple favorisée par un centre métallique électroniquement déficient et peu encombré. Prenons l'exemple du précurseur métallique utilisé pour la réaction de complexation :  $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$ . Les données RX montrent clairement un benzyle coordonné  $\eta^1$ , un benzyle coordonné  $\eta^2$  et deux benzyles de coordination intermédiaire<sup>(73, 83)</sup>. En solution les quatre benzyles sont équivalents d'après les données RMN. Les valeurs caractéristiques  $\delta(\text{C}_{\text{ipso}}) = 139,1$  ppm,  $\delta(\text{H}_{\text{ortho}}) = 6,31$  ppm et  $^1J_{\text{CH}}(\text{CH}_2) = 134$  Hz sont intermédiaires, plutôt proches de celles correspondant au mode  $\eta^2$ .

#### Complexe $(\text{Me}_4\text{CpSiMe}_2\text{NPtBu}_3)\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3$

Compte tenu des valeurs des données RMN des grandeurs d'intérêt :  $\delta(\text{C}_{\text{ipso}}) = 145,3$  ppm,  $\delta(\text{H}_{\text{ortho}}) = 6,64$  ppm,  $^1J_{\text{CH}}(\text{CH}_2) = 122$  Hz (Tableau 3.4), et d'après les critères établis, la coordination  $\eta^1$  semblait très probable pour chacun des trois benzyles du complexe.

Les données RX relatives aux ligands benzyles sont résumées dans le Tableau 3.4. On observe trois coordinations différentes, deux de type  $\eta^1$  ( $\text{Zr}-\text{C}_{\text{ipso}} = 3,43$  et  $3,00$  Å ;  $\text{Zr}-\text{CH}_2-\text{C}_{\text{ipso}} = 129$  et  $105^\circ$ , benzyles 1 et 2, Tableau 3.4) mais aussi une de type  $\eta^2$  ( $\text{Zr}-\text{C}_{\text{ipso}} = 2,75$  Å ;  $\text{Zr}-\text{CH}_2-\text{C}_{\text{ipso}} = 92^\circ$ , benzyle 3, Tableau 3.4).

Alors qu'en RMN les trois benzyles sont équivalents et présentent des valeurs s'accordant avec un mode de coordination  $\eta^1$  pour les trois ligands benzyles, la structure à l'état solide met en évidence des coordinations différentes pour les trois benzyles, dont deux peuvent être assimilés  $\eta^1$  et le dernier  $\eta^2$ . En solution les benzyles peuvent échanger rapidement leur état de coordination, et donc apparaître équivalents. Les valeurs observées sont par conséquent moyennées. Par contraste les RX caractérisent une structure figée, ce qui permet d'expliquer les divergences entre les données RMN et RX pour le mode de coordination des benzyles.

**Tableau 3.4**

Données RMN et RX relatives aux benzyles du complexe  $(\text{Me}_4\text{CpSiMe}_2\text{NPtBu}_3)\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3$ .

données RMN et RX	benzyle 1	benzyle 2	benzyle 3	coordination $\eta^1$ (référence)	coordination $\eta^2$ (référence)
$\delta(\text{C}_{\text{ipso}})$ (ppm)		145,3		150	140
$\delta(\text{H}_{\text{ortho}})$ (ppm)		6,64		> 6,5	< 6,5
$^1J_{\text{CH}}(\text{CH}_2)$ (Hz)		122		120	135
$\text{Zr}-\text{CH}_2$ (Å)	2,29	2,29	2,29	2,30	2,30
$\text{Zr}-\text{C}_{\text{ipso}}$ (Å)	3,43	3,00	2,75	-	2,65
$\text{Zr}-\text{CH}_2-\text{C}_{\text{ipso}}$ (°)	129	105	92	110	85



### e. Interaction phosphazène-métal

Si cette interaction existe, elle doit être faible, pour permettre l'échange des benzyles, puisque ceux-ci apparaissent équivalents en RMN. L'interaction phosphazène-métal doit aussi avoir des conséquences sur la liaison P=N, notamment sur les propriétés spectroscopiques associées. Même s'il est difficile de conclure sur la seule base des données RMN, on peut remarquer que le ligand et le complexe présentent des valeurs de déplacement chimique quasi identiques en RMN  $^{31}\text{P}$  : 33,4 et 34,1 ppm respectivement. Cela pourrait être interprété comme un environnement équivalent pour l'atome de phosphore dans le ligand et le complexe, donc comme l'absence d'interaction phosphazène-métal.

La structure RX a permis de lever le voile sur ce point (*Figure 3.32*) : dans le complexe formé il n'y a pas d'interaction phosphazène-métal. La fonction phosphazène est même tournée de l'autre côté. Cela se traduit d'un point de vue géométrique par la conservation des caractéristiques de la fonction phosphazène par rapport au ligand (*Tableau 3.3*). La seule différence notable se situe au niveau de l'angle de liaison Si-N-P, encore plus ouvert que dans le ligand (174 au lieu de 165°). L'hyperconjugaison est donc renforcée entre le doublet libre de l'azote et l'orbitale antiliante  $\sigma^*_{\text{Si-C}(\text{Cp})}$ , l'énergie de cette dernière étant en effet abaissée par la coordination du carbone impliqué avec le métal.

### 3.3.2. Caractérisation des complexes $(\text{FluPPh}_2\text{NAr})\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$ et $(\text{FluPPh}_2\text{NPh})\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3$

#### a. Données RMN

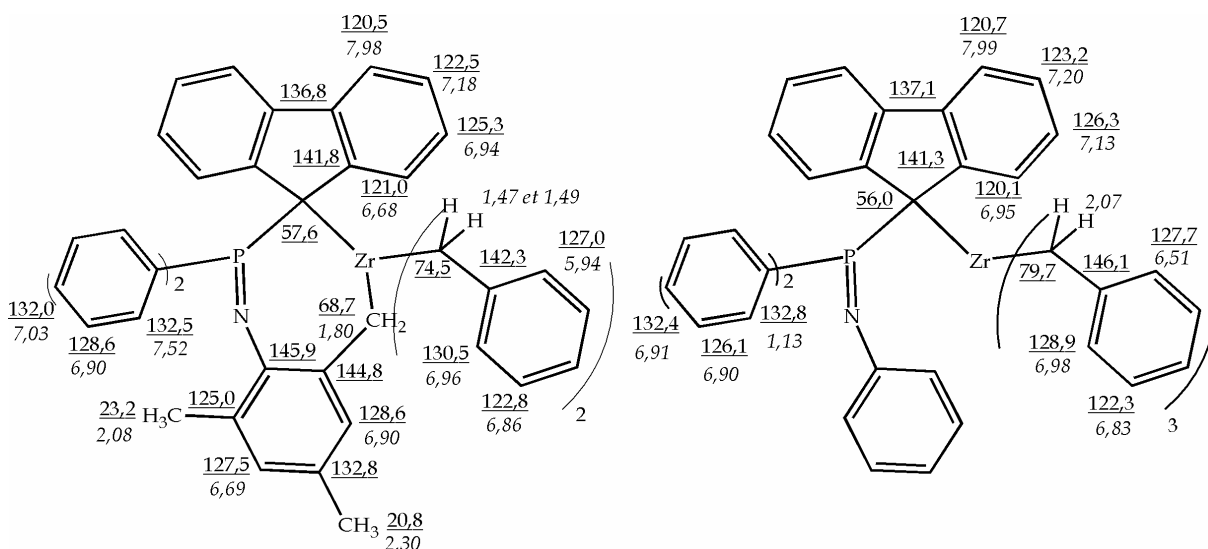
Les valeurs des déplacements chimiques  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  dans le toluène- $d_8$  des complexes  $(\text{FluPPh}_2\text{NAr})\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$  et  $(\text{FluPPh}_2\text{NPh})\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3$  sont indiquées sur la *Figure 3.34*.

On observe une similarité dans les valeurs des déplacements chimiques des deux complexes. Ainsi les signaux en RMN  $^{31}\text{P}$  varient dans les deux cas d'environ + 15 ppm (on passe de - 1,7 ppm pour le ligand à + 15,1 ppm pour le complexe lorsque Ar = Mes, et de 7,8 à 21,3 ppm pour Ar = Ph).

Parmi les déplacements chimiques du complexe  $(\text{FluPPh}_2\text{NAr})\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$  qui varient de façon significative, il faut noter le net déblindage des  $\text{HC}_{4,5}$  (7,98 ppm), et le blindage au contraire des  $\text{HC}_{1,8}$  (6,68 ppm) par rapport au ligand de départ (7,37 et 7,65 ppm respectivement). Les  $\text{C}_{12,13}$  sont également légèrement blindés (136,8 ppm) par rapport au ligand de départ (140,2 ppm). Ces constatations sont valables pour le dérivé en phényle.

La différence entre les deux complexes se situe au niveau du groupement aryle. Comme on l'a mentionné au *paragraphe 3.2.3.b*, lorsque Ar = Mes les analyses montrent l'activation d'un méthyle en *ortho* du mésityle, conduisant à un pont benzylique et à l'élimination d'un second équivalent de toluène. Ceci ne se produit

pas avec le dérivé avec Ar = Ph. Pour ce dernier la zone des protons aromatiques est extrêmement complexe.



**Figure 3.34** Déplacements chimiques dans le toluène- $d_8$  (en ppm) en RMN  $^1\text{H}$  (italique) et  $^{13}\text{C}$  (souligné) des complexes  $(\text{FluPPh}_2\text{NAr})\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$  (à gauche) et  $(\text{FluPPh}_2\text{NPh})\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3$  (à droite).

### b. Données RX

Aucun monocristal du complexe  $(\text{FluPPh}_2\text{NAr})\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$  n'a pas pu être obtenu. En revanche, des monocristaux du complexe  $(\text{FluPPh}_2\text{NPh})\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3$  ont été obtenus à température ambiante, à partir d'un échantillon RMN du milieu réactionnel (toluène- $d_8$ ) additionné de pentane. La structure obtenue par diffraction des rayons X est représentée sur la Figure 3.35. Quelques caractéristiques du complexe  $(\text{FluPPh}_2\text{NPh})\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3$  sont présentées dans le Tableau 3.5 (l'ensemble des données est rassemblé dans la Partie expérimentale). Pour comparaison, les grandeurs correspondantes du ligand  $\text{HFluPPh}_2\text{NMe}$ s sont également indiquées (à défaut de celle du ligand  $\text{HFluPPh}_2\text{NPh}$  dont on n'a pas obtenu de monocristaux de qualité suffisante pour la diffraction des rayons X, et en supposant que les deux ligands de type  $\text{HFluPPh}_2\text{NAr}$  adoptent une structure similaire).

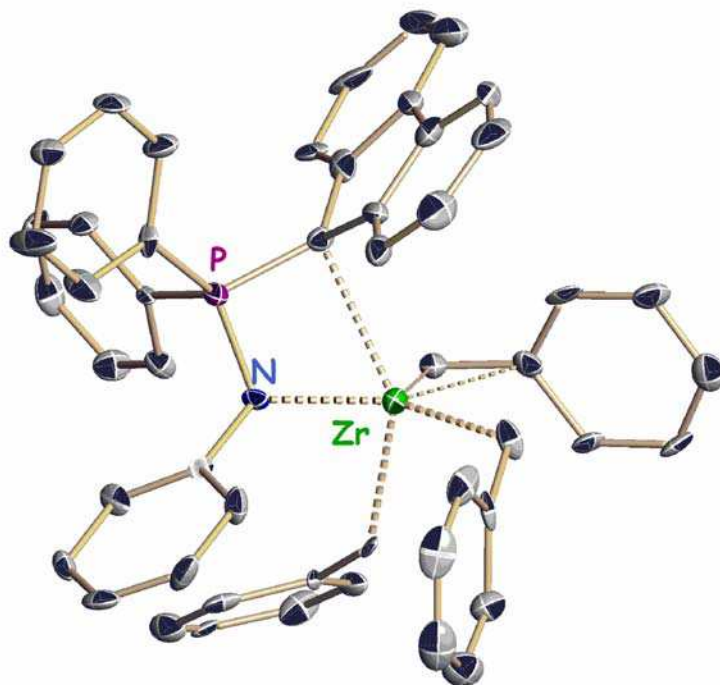


Figure 3.35 Structure RX du complexe  $(\text{FluPPh}_2\text{NPh})\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3$ .

Tableau 3.5

Comparaison des principales caractéristiques structurales du complexe  $(\text{FluPPh}_2\text{NPh})\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3$  et du ligand  $\text{HFluPPh}_2\text{NMes}$  (longueurs de liaisons en Å et angle de liaison en °).

	P-C <sub>Flu</sub>	P-C <sub>Ph</sub>	P-N	N-C <sub>Ar</sub>	P-N-C <sub>Ar</sub>	N-P-C <sub>Flu</sub>
complexe $(\text{FluPPh}_2\text{NPh})\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3$	1,72	1,78 et 1,81	1,66	1,54	123	99
ligand $\text{HFluPPh}_2\text{NMes}$	1,85	1,81 et 1,82	1,54	1,41	135	112

### c. Mode de coordination des benzyles

Au paragraphe 3.3.1d, on a établi des critères géométriques (distance  $\text{Zr-C}_{\text{ipso}}$ , angle  $\text{Zr-CH}_2\text{-C}_{\text{ipso}}$ ) et spectroscopiques ( $^1\text{J}_{\text{CH}}(\text{CH}_2)$ ,  $\delta(\text{H } o\text{-Ph})$ ,  $\delta(\text{C}_{\text{ipso}})$ ) permettant la reconnaissance du mode de coordination  $\eta^1$  ou  $\eta^2$  des ligands benzyles. Les valeurs des paramètres RMN et RX concernant les benzyles des deux complexes  $\text{Cp-P=N}$  sont reportées dans le Tableau 3.6 ci-dessous.

**Tableau 3.6**

Données RMN caractéristiques du mode de coordination des ligands benzyles. Valeurs dans le toluène-d<sub>8</sub>.

complexe	(FluPPh <sub>2</sub> NAr)Zr(CH <sub>2</sub> Ph) <sub>2</sub>		(FluPPh <sub>2</sub> NPh)Zr(CH <sub>2</sub> Ph) <sub>3</sub>			
	1 et 2	1	2	3	η <sup>1</sup>	η <sup>2</sup>
benzyle	1 et 2	1	2	3	η <sup>1</sup>	η <sup>2</sup>
δ(C <sub>ipso</sub> ) (ppm)	142,3	146,1	146,1	146,1	150	140
δ(H <sub>ortho</sub> ) (ppm)	5,94	6,51	6,51	6,51	> 6,5	< 6,5
<sup>1</sup> J <sub>CH</sub> (CH <sub>2</sub> ) (Hz)	130	124	124	124	120	135
Zr-CH <sub>2</sub> (Å)		2,29	2,26	2,27	2,30	2,30
Zr-C <sub>ipso</sub> (Å)		3,26	3,41	2,62	-	2,65
Zr-CH <sub>2</sub> -C <sub>ipso</sub> (°)		118	130	88	110	85

Pour chacun des deux complexes on trouve des valeurs <sup>1</sup>J<sub>CH</sub>(CH<sub>2</sub>) et δ(C<sub>ipso</sub> Bn) intermédiaires entre un état η<sup>1</sup> et un état η<sup>2</sup>. On a donc, soit une situation intermédiaire pour chaque benzyle, soit, plus probablement, une moyenne des différents modes de coordination adoptés (les signaux larges en RMN <sup>1</sup>H pourraient traduire cet échange dynamique). En prenant <sup>1</sup>J<sub>CH</sub>(CH<sub>2</sub>) = 140 Hz et <sup>1</sup>J<sub>CH</sub>(CH<sub>2</sub>) = 120 Hz comme valeurs de référence pour les modes η<sup>2</sup> et η<sup>1</sup> respectivement, on peut écrire, de manière simpliste :

$$\eta^x((\text{FluPPh}_2\text{NAr})\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2) \approx (\eta^1 + \eta^2)/2$$

$$\eta^x((\text{FluPPh}_2\text{NPh})\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3) \approx (2\eta^1 + \eta^2)/3$$

Il semblerait donc qu'en moyenne, dans le complexe (FluPPh<sub>2</sub>NAr)Zr(CH<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>, un benzyle est coordonné η<sup>1</sup> et l'autre η<sup>2</sup>, et dans le complexe (FluPPh<sub>2</sub>NPh)Zr(CH<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub> deux benzyles sont coordonnés η<sup>1</sup> et le troisième η<sup>2</sup>.

Les données RX pour le complexe (FluPPh<sub>2</sub>NPh)Zr(CH<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub> confirment cette dernière hypothèse sur ce composé, avec un benzyle clairement η<sup>2</sup> (Zr-C<sub>ipso</sub> = 2,62 et Zr-CH<sub>2</sub>-C<sub>ipso</sub> = 88°), et deux benzyles η<sup>1</sup> (Zr-C<sub>ipso</sub> > 3,2 et Zr-CH<sub>2</sub>-C<sub>ipso</sub> = 118 et 130°). On peut donc supposer que les hypothèses faites concernant le complexe FluPPh<sub>2</sub>NAr)Zr(CH<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub> d'après les données RMN sont également correctes, et dans ce cas proposer un benzyle de type η<sup>1</sup> et un benzyle de type η<sup>2</sup>.

#### d. Mode de coordination du fluorényle

Une recherche bibliographique non exhaustive a été réalisée sur les complexes fluorénylzirconium afin de pouvoir établir par comparaison le mode de coordination adopté par les fluorényles dans les complexes synthétisés.

### Les ligands fluorényles dans la littérature

Si un très grand nombre d'articles et de revues sont consacrées aux complexes du groupe 4 cyclopentadiényles, et dans une moindre mesure indényles, on en recense très peu sur les complexes fluorényles. Leur histoire commence en 1965 avec la synthèse du métallocène (HFlu)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub><sup>(84)</sup> dont la structure RX sera établie quelques années plus tard<sup>(85)</sup>. D'autres métallocènes zirconium ont ensuite été obtenus<sup>(25, 35, 86)</sup>, en observant que les dérivés alkyles sont plus stables que leurs analogues chlorures<sup>(87-89)</sup>. Lorsque la structure est "fixée", par un pont entre les dérivés cyclopentadiényles (ansa-métallocènes)<sup>(90-92)</sup>, ou dans un système comme les CGC<sup>(21, 23, 24, 36, 93)</sup>, les complexes correspondants sont en général beaucoup plus stables. Les difficultés rencontrées pour isoler les dérivés fluorényles sont souvent expliquées par leur aptitude au "ring slippage" (voir *paragraphe 3.1.2.a*), bien plus fréquent que pour les dérivés du cyclopentadiényle et de l'indényle. La coordination  $\eta^1$  est la plus fragile, et la rupture de ce lien  $\sigma$  conduit à la libération du fragment fluorényle, donc à la destruction du complexe. S'il est la source de problèmes de stabilité, le phénomène de ring slippage confère en retour des propriétés originales aux complexes fluorényles et une chimie de coordination riche. Le changement d'haptacité permet la libération de sites de coordination, ce qui augmente l'activité catalytique. L'espèce active reconnue est cationique (abstraction d'un ligand X), l'encombrement du ligand fluorényle permet de mettre à distance le contre-anion, mettant "à nu" le site catalytique, qui voit son activité ainsi renforcée. Des complexes à motif fluorényle ont déjà été brevetés<sup>(94)</sup>.

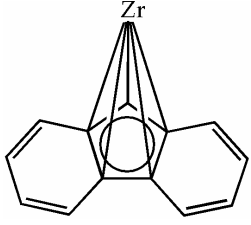
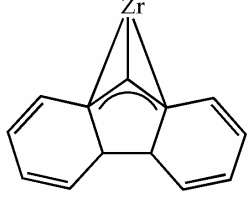
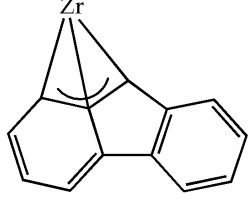
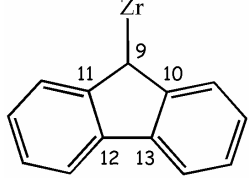
Le *Tableau 3.7* présente des exemples des différents modes de coordination rencontrés :  $\eta^5$  et  $\eta^3$  sont les plus courants, le cas  $\eta^1$  est beaucoup plus rare.

La classification la plus simple s'appuie sur les longueurs de liaison Zr-C<sub>9-13</sub>. On observe généralement un allongement plus ou moins marqué dans l'ordre Zr-C<sub>9</sub> < Zr-C<sub>10,11</sub> < Zr-C<sub>12,13</sub>. Définir clairement l'état de coordination reste délicat, car il s'agit plutôt d'un continuum, le passage d'un état  $\eta^5$  à un état  $\eta^3$  se fait par le passage par un état  $\eta^5$  avec distorsion, dans lequel les liaisons Zr-C<sub>12,13</sub> sont certes allongées, mais ne peuvent être négligées.

Plusieurs facteurs favorisent l'un ou l'autre mode. Avec les ansa-métallocènes et les CGC, la nature et la longueur du pont interviennent de façon cruciale. Par exemple dans le complexe (Flu-CMe<sub>2</sub>-Cp)ZrCl<sub>2</sub> le fluorényle est  $\eta^5$  ( $\Delta = 0,26$  Å, voir la définition de  $\Delta$  dans le *Tableau 3.7*) et dans l'analogue silylé (Flu-SiMe<sub>2</sub>-Cp)ZrCl<sub>2</sub> le fluorényle tend vers  $\eta^3$  ( $\Delta = 0,31$  Å). Dans le CGC (Flu-SiMe<sub>2</sub>-NtBu)Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, le fluorényle tend vers  $\eta^3$  ( $\Delta = 0,31$  Å) tandis que lorsque le pont est allongé d'un carbone, donc la contrainte relâchée ((Flu-CH<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>-NtBu)Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), le fluorényle devient clairement  $\eta^5$  ( $\Delta = 0,21$  Å). La contrainte et l'encombrement stérique constituent donc des facteurs déterminants. La présence d'une molécule de solvant donneur L' sur le métal influe également sur la coordination du fluorényle : dans (Flu-SiMe<sub>2</sub>-NtBu)ZrCl<sub>2</sub> le fluorényle est  $\eta^5$  ( $\Delta = 0,24$  Å), en présence d'une molécule de THF (Flu-SiMe<sub>2</sub>-NtBu)ZrCl<sub>2</sub>(THF) l'haptacité est réduite à  $\eta^3$  ( $\Delta = 0,31$  Å).

**Tableau 3.7**

Les différents modes de coordination du ligand fluorényle. \*  $\Delta = d_{\max} - d_{\min}$  (Å) avec \*\*  
d = distance M-C<sub>9-13</sub>

hapticité du fluorène	schéma	exemples
$\eta^5$		<i>métallocènes</i> (9-RFlu) <sub>2</sub> ZrX <sub>2</sub> ; R=H et X=Cl <sup>(85, 95)</sup> , Me <sup>(88)</sup> ; R=Ph, X=Me <sup>(88)</sup> (HCp)(9-RFlu)ZrCX <sub>2</sub> <sup>(35)</sup>
	$\Delta^* < 0,30$ $2,40 < d^{**} < 2,70$	<i>ansa-métallocènes</i> (Flu-CR <sub>2</sub> -Cp')ZrCl <sub>2</sub> ; Cp'=Cp et R=Me <sup>(91)</sup> , Ph <sup>(92)</sup> ; Cp'=C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> tBu <sup>(96)</sup> , C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> TMS <sup>(97)</sup> et R=Me (Flu-SiMe <sub>2</sub> -Cp)ZrMe <sub>2</sub> <sup>(98)</sup>  CGC (Flu'-SiMe <sub>2</sub> -NtBu)ZrX <sub>2</sub> , Flu'=octahydrodibenzylfluor�nyle et X=CH <sub>2</sub> Ph, CH <sub>2</sub> TMS <sup>(99)</sup> ; Flu'=Flu et X=Cl <sup>(61)</sup> ; Flu'=tBu <sub>2</sub> Flu et X=Cl <sup>(97)</sup> (Flu-CH <sub>2</sub> SiMe <sub>2</sub> -NtBu)ZrX <sub>2</sub> , X=Cl <sup>(36)</sup> , CH <sub>2</sub> TMS <sup>(24)</sup>
$\eta^3$		<i>métallocènes</i> (9-RFlu) <sub>2</sub> ZrX <sub>2</sub> , R=H et X=Cl <sup>(85, 95)</sup> , Me <sup>(88)</sup>
		<i>ansa-métallocène</i> (Flu-SiR <sub>2</sub> -Cp)ZrCl <sub>2</sub> , R = Me, Ph <sup>(100)</sup> [(Flu-CMe <sub>2</sub> -Cp)Zr(μ-H)Cl] <sub>2</sub> <sup>(101)</sup>  CGC <sup>(21)</sup> (Flu-SiMe <sub>2</sub> -NtBu)Zr(CH <sub>2</sub> TMS) <sub>2</sub> <sup>(21)</sup>
$0,30 < \Delta < 0,45$		
$\eta^1$		<i>métallocènes</i> (Cp') <sub>2</sub> Zr(Flu')Cl <sup>(86)</sup> , Cp' = R-Cp, Flu'=R-Flu, R=H, Me (HCp) <sub>2</sub> (HFlu) <sub>2</sub> Zr <sup>(86)</sup>
	$\Delta > 0,45$ $d(M-C_9) < 2,35$ $d(C_{10-13}) > 2,75$	CGC (Flu'-SiMe <sub>2</sub> -NtBu)ZrX <sub>2</sub> L, Flu'=octahydrodibenzylfluor�nyle et X=Cl, Br, Me et L=Et <sub>2</sub> O <sup>(93, 99)</sup>

Le déplacement chimique en RMN du <sup>13</sup>C au niveau du C<sub>9</sub> du ligand fluorényle peut également servir d'indicateur pour classer le mode de coordination. Plus l'hapticité est faible, plus le signal du C<sub>9</sub> sort à champ fort et s'éloigne de la zone



aromatique et vinylique. Ainsi pour les métallocènes  $(Cp')_2Zr(Flu')Cl$  dans lesquels le fluorényle a été identifié  $\eta^1$  grâce aux données RX, le signal du  $C_9$  se situe dans la zone 60-70 ppm<sup>(86)</sup> (fluorène à 37 ppm), alors que pour les métallocènes  $(9-RFlu)(HCp)ZrCl_2$  reconnus  $\eta^5$  (RX), le signal correspondant se situe dans la zone 95-115 ppm selon la nature du substituant en position 9<sup>(35)</sup>. Les mêmes domaines de valeurs sont observés pour les CGC. Par exemple pour  $(Flu-SiMe_2-NtBu)ZrX_2$ , lorsque X est le volumineux méthyltriméthylsilane, le fluorényle se coordine de façon  $\eta^3$ , le signal du  $C_9$  se situe à 74,3 ppm ; lorsque X est un chlorure on observe cette fois une coordination  $\eta^5$  qui est maintenue en solution ( $C_9$  à 95,8 ppm)<sup>(21, 61)</sup>. La nature des autres ligands a moins d'importance lorsque le pont est allongé (donc la structure moins contrainte) dans les complexes  $[Flu-(CH_2)-SiMe_2-NtBu]ZrX_2$  :  $\delta(C_9) = 103,3$  et 97,6 ppm lorsque X =  $CH_2SiMe_3$  et X = Cl respectivement<sup>(24, 36)</sup>. Dans les complexes  $(Flu'-SiMe_2-NtBu)ZrX_2L$  synthétisés par Miller<sup>(93, 99)</sup> (où Flu' est l'octahydrodibenzylfluorényle), on observe une coordination tantôt  $\eta^5$  ou  $\eta^1$  selon la nature de X. Avec des groupes X volumineux comme  $CH_2SiMe_3$  ou  $CH_2Ph$  le fluorényle est  $\eta^5 - \eta^3$  (notons au passage que dans le cas du complexe dibenzyle un des deux ligands benzyles tend vers une coordination de type  $\eta^2$ ). Avec des groupements plus petits comme Cl, Br, Me, une molécule de solvant (L =  $Et_2O$ ) se coordine au métal, avec pour conséquence une hapticité plus faible pour le fluorényle ( $\eta^1$ ). En solution cependant, la molécule de solvant n'est plus coordonnée (signaux fins correspondant à  $Et_2O$  libre en RMN  $^1H$ ), et tous les complexes présentent des caractéristiques RMN similaires, notamment un déplacement chimique d'environ 70 ppm pour le  $C_9$  en RMN  $^{13}C$ . Il semble probable que l'hapticité du fluorényle ait donc évolué au sein de ces complexes entre l'état solide et la solution.

### *Mode de coordination des complexes fluorényles synthétisés*

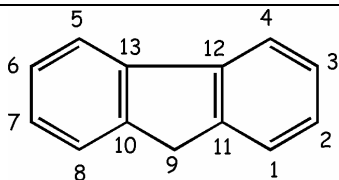
Dans un premier temps, ne possédant pas les données cristallographiques sur les complexes fluorényles, des hypothèses ont été émises à partir du déplacement chimique en RMN  $^{13}C$  du  $C_9$ . Les valeurs se situant dans la zone correspondant aux  $\eta^1$ , à champ fort (57,6 et 56,5 ppm pour  $(FluPPh_2NAr)Zr(CH_2Ph)_2$  et  $(FluPPh_2NPh)Zr(CH_2Ph)_3$  respectivement), un état  $\eta^1$  semblait plausible, même si l'extrapolation des valeurs RMN est discutable. Cette hypothèse était en outre confortée par la participation supposée, dans chacun des complexes, d'une coordination de type  $\eta^2$  pour les ligands benzyles, qui défavorise une hapticité élevée du fluorényle.

Les données RX du complexe  $(FluPPh_2NAr)Zr(CH_2Ph)_2$  (Figure 3.35), ont confirmé une coordination  $\eta^1$  du fluorényle. En effet, les distances entre le zirconium et les carbones du fluorène sont toutes supérieures à 3 Å, sauf entre le zirconium et le carbone 9 au pied du fluorène (voir Tableau 3.8). On peut remarquer en outre que cette liaison Zr- $C_9$  est particulièrement longue (2,56 Å).

Tableau 3.8

Distances Zr-C<sub>9-13</sub> dans le complexe (FluPPh<sub>2</sub>NPh)Zr(CH<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub>.

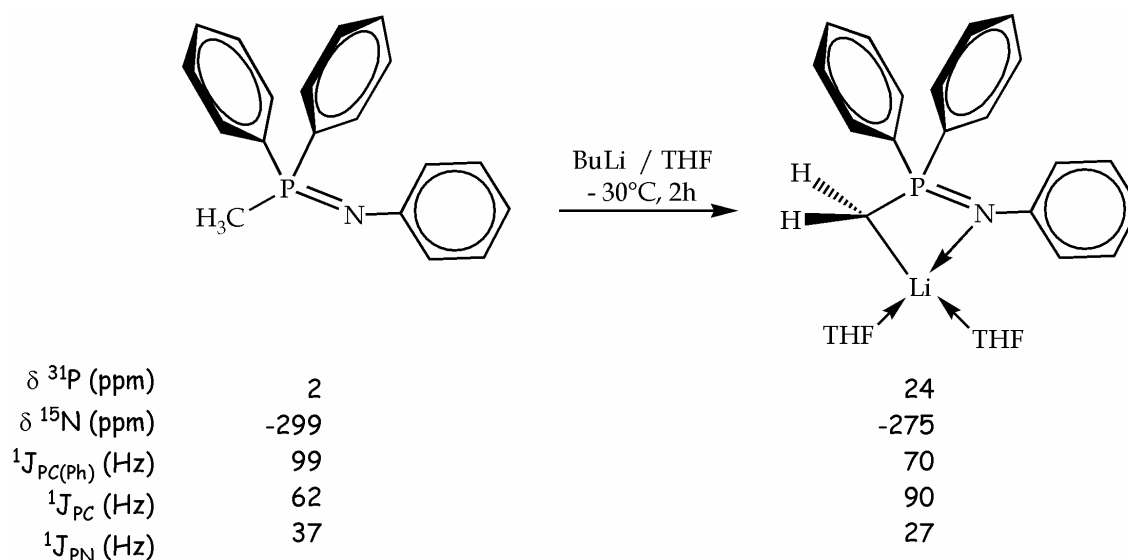
	C <sub>9</sub>	C <sub>10</sub>	C <sub>11</sub>	C <sub>12</sub>	C <sub>13</sub>
Zr-C (Å)	2,56	3,04	3,54	4,29	4,05



### e. Interaction phosphazène-métal

Avec les seules données RMN, l'existence d'une interaction phosphazène-zirconium ne pouvait qu'être postulée, en s'appuyant sur les exemples de la littérature. Des études expérimentales et théoriques<sup>(102, 103)</sup> ont montré une corrélation entre la population de recouvrement de la liaison P-N et les constantes de couplage  $^1J_{PN}$  et  $^1J_{PC}$  (où C est un carbone adjacent au phosphore) pour des N-arylsphosphazènes. Plus ce recouvrement est faible plus la constante  $^1J_{PN}$  est petite et  $^1J_{PC}$  grande. Ceci s'accorde avec la représentation de la liaison de type  $\pi$  du phosphazène par une interaction entre le doublet non liant de l'azote  $n_N$  et une orbitale antiliante d'une liaison entre le phosphore et un substituant  $\sigma^*_{PC}$  (voir Introduction, paragraphe 1.2.3, Fonction phosphazène). La constante  $^1J_{PN}$  diminue avec le recouvrement  $\pi$ , de même pour la densité électronique dans l'orbitale  $\sigma^*_{PC}$  (d'où une augmentation de  $^1J_{PC}$ ). Les résultats montrent également que le déplacement chimique du phosphore en RMN  $^{31}P$  est difficile à exploiter, et que le signal de l'azote en RMN  $^{15}N$  se déplace d'autant plus vers les champs faibles que le substituant de l'azote est électroattracteur. En extrapolant ces résultats à l'interaction phosphazène-métal qui nous intéresse, on devrait voir diminuer  $^1J_{PN}$ , augmenter  $^1J_{PC}$  et  $\delta^{15}N$  par rapport au ligand s'il y a interaction. Pour les deux complexes (FluPPh<sub>2</sub>NAr)Zr(CH<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub> et (FluPPh<sub>2</sub>NPh)Zr(CH<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub> le signal du phosphore se déplace vers les champs faibles en RMN  $^{31}P$  (variation d'environ + 15 ppm). Même si le déplacement  $^{31}P$  est difficilement corrélé avec les propriétés électroniques, il n'en demeure pas moins que dans les deux cas on observe un déblindage du même ordre, qui atteste d'un appauvrissement électronique du phosphore. Lopez-Ortiz a synthétisé et entièrement caractérisé le complexe lithié PhN=PPh<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Li(THF)<sub>2</sub> (Figure 3.36), qui présente des similitudes avec les complexes qui nous préoccupent (enchaînement C-PPh<sub>2</sub>=NPh, déprotonation en  $\alpha$  du phosphore). De plus une interaction entre le phosphazène et le lithium a été identifiée dans ce complexe (par les données RX). Une comparaison pourrait donc apporter des éléments de réponse quant à l'interaction phosphazène-métal dans notre cas.





**Figure 3.36** Comparaison des données RMN du complexe lithié  $\text{PhN}=\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{Li}(\text{THF})_2$  et de son précurseur  $\text{PhN}=\text{PPh}_2\text{CH}_3$ . (référence nitrométhane pour  $\delta^{15}\text{N}$ ).

Le déplacement chimique du phosphore varie d'environ + 20 ppm entre le ligand  $\text{PhN}=\text{PPh}_2\text{CH}_3$  et le complexe. On observe quasiment la même variation et dans le même sens pour les complexes  $(\text{FluPPh}_2\text{NAr})\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$  et  $(\text{FluPPh}_2\text{NPh})\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3$ . L'interaction phosphazène-lithium se traduit par le déblindage du signal de l'azote (RMN  $^{15}\text{N}$ ) d'environ + 25 ppm, une réduction de la constante de couplage  $^1J_{\text{PN}}$  de 10 Hz, ainsi que l'augmentation de la constante de couplage  $^1J_{\text{PC}}$  de + 30 Hz (couplage phosphore-carbone méthylène). Ceci s'accorde avec une diminution du recouvrement de type  $\pi$  entre le phosphore et l'azote dû à la coordination de l'azote sur le lithium. On observe de la même façon pour les deux complexes une augmentation de  $^1J_{\text{PC}(\text{O})}$  de + 30 Hz (ligand environ 70 Hz, complexe environ 100 Hz). Par comparaison avec le complexe lithié de Lopez-Ortiz, on pouvait donc supposer l'existence d'une interaction entre le phosphazène et le métal.

La structure du complexe  $(\text{FluPPh}_2\text{NPh})\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3$  obtenue par diffraction des RX (Figure 3.35) montre clairement l'existence d'une interaction entre le phosphazène et le zirconium. La distance Zr-N, plutôt courte (2,18 Å), indique même une forte interaction entre l'azote et le métal.

#### *f. Bilan : identité des complexes*

Le complexe  $(\text{FluPPh}_2\text{NPh})\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3$  a été entièrement caractérisé, par RMN et par diffraction des RX. La similarité des données RMN (et de formule) permettent d'extrapoler les résultats obtenus pour ce complexe au complexe  $(\text{FluPPh}_2\text{NAr})\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$  dont on a pas pu obtenir de monocristaux.

Dans le complexe  $(\text{FluPPh}_2\text{NPh})\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3$  on a établi la coordination  $\eta^1$  de deux benzyles,  $\eta^2$  du troisième benzyle,  $\eta^1$  du fluorényle, avec une distance Zr-C<sub>9</sub> longue, et une interaction entre le phosphazène et le zirconium, avec une distance Zr-

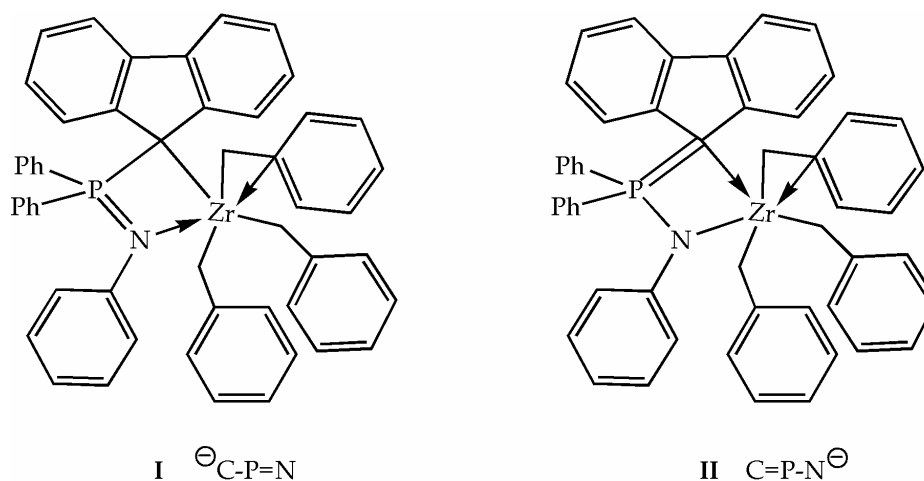
N courte. Ces deux derniers points ont évidemment soulevé la question de la "vraie nature" du ligand. Dans le *Chapitre 2, Synthèse des ligands, paragraphe 3.1.4*, la possibilité d'avoir une structure de type ylure plutôt que phosphazène a été évoquée. Les longueurs de liaison P-C et P-N sont reportées dans le *Tableau 3.9*.

**Tableau 3.9**

Longueurs de liaisons P-C dans le complexe  $(\text{FluPPh}_2\text{NPh})\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3$  et dans le ligand  $\text{HFluPPh}_2\text{NMes}$ . Comparaison avec les valeurs pour les liaisons simples, doubles, ylure et phosphazène. Longueurs de liaison en Å.

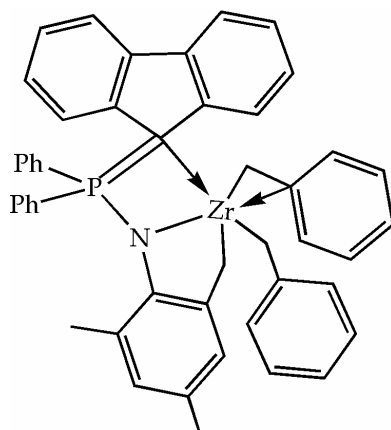
	P-C	P-N
ligand $\text{HFluPPh}_2\text{NMes}$	1,85	1,54
complexe $(\text{FluPPh}_2\text{NPh})\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3$	1,72	1,66
liaison simple	1,87	1,84
liaison double	1,67	1,62
ylure	1,64 - 1,78	
phosphazène		1,54 - 1,64

Il apparaît clairement que le caractère ylure a augmenté, au détriment du caractère phosphazène. Cela s'accorde en outre avec une interaction plutôt faible entre le C<sub>9</sub> et le métal (longueur de liaison 2,56 Å), ce carbone étant engagé avec le phosphore sous forme d'ylure. Au contraire l'interaction entre l'azote et le métal est forte (longueur de liaison 2,18 Å). L'azote étant moins impliqué dans la fonction phosphazène, il peut être quasiment décrit comme un amidure. Le complexe est sans doute par conséquent mieux représenté sous la forme ylure **II** que phosphazène **I** (*Figure 3.37*).



**Figure 3.37** Structure du complexe  $(\text{FluPPh}_2\text{NPh})\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3$  : phosphazène (**I**) ou ylure (**II**) ?

La *Figure 3.38* présente la structure postulée du complexe  $(\text{FluPPh}_2\text{NAr})\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$ , d'après les données RMN et par comparaison avec le complexe  $(\text{FluPPh}_2\text{NPh})\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3$  : un fluorényle  $\eta^1$ , un benzyle  $\eta^1$  et l'autre  $\eta^2$ , une interaction Zr-N avec une structure plutôt ylure que phosphazène.



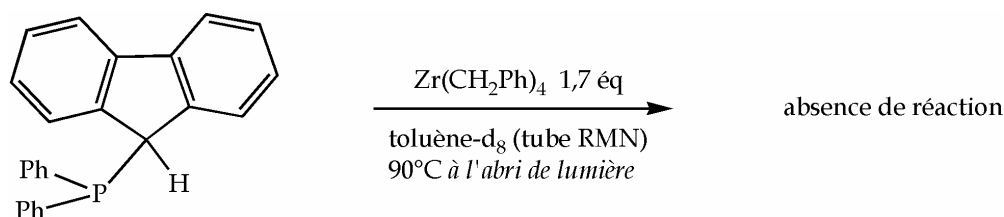
**Figure 3.38** Structure postulée du complexe  $(\text{FluPPh}_2\text{NAr})\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$ .

La coordination du phosphazène dans les deux complexes conduit à un cycle à 4 chaînons Zr-C-P-N ; dans le complexe  $(\text{FluPPh}_2\text{NAr})\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$  elle engendre de plus un deuxième cycle à 5 chaînons Zr-N-C-C-CH<sub>2</sub>.

### g. Mécanisme de complexation

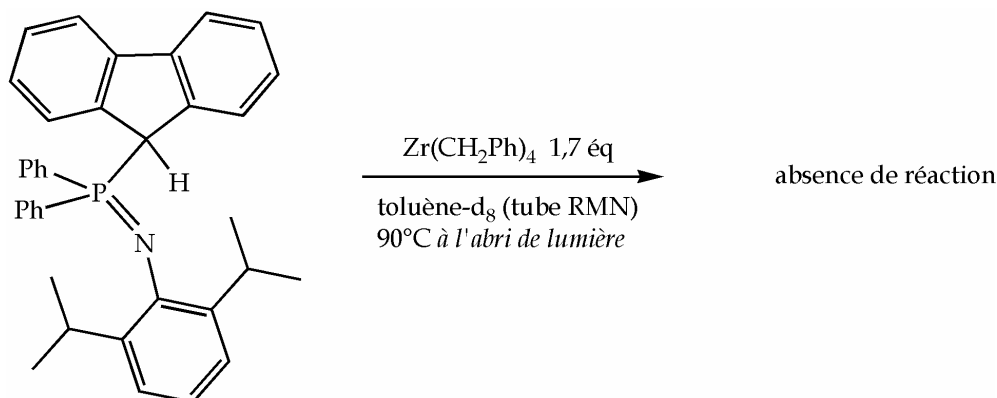
La réaction entre le ligand et le précurseur métallique est environ 20 fois plus rapide avec un substituant phényle sur l'azote qu'avec un mésityle (5h au lieu de 100h). Une telle différence de cinétique ne peut pas s'expliquer par l'acidité du proton au pied du fluorényle, car elle celle-ci est tout à fait comparable pour les deux composés. En revanche, le mésityle crée un encombrement stérique beaucoup plus important que le phényle au niveau de l'azote. On peut donc postuler que l'azote intervient dans une étape cinétiquement déterminante de la réaction.

Une première expérience complémentaire a été réalisée, en faisant réagir le précurseur commun de ces ligands **Cp-P=N**, la phosphine HFluPPh<sub>2</sub>, avec le tétrabenzylzirconium. Dans ce cas il n'y a pas de fonction phosphazène susceptible d'intervenir. Aucune réaction ne se produit avec ce substrat (*Figure 3.39*).



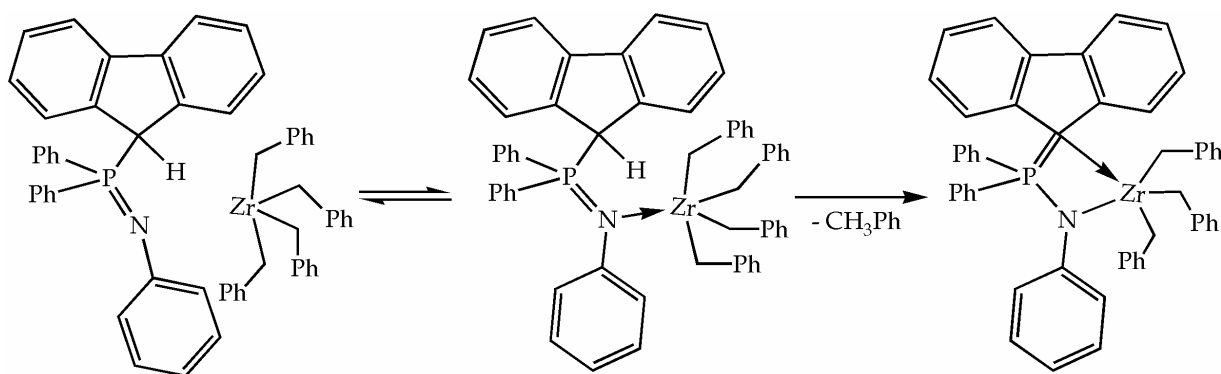
**Figure 3.39** Absence de réaction entre HFluPPh<sub>2</sub> et Zr(CH<sub>2</sub>Ph)<sub>4</sub>.

Dans une seconde expérience, un nouveau ligand présentant un encombrement supérieur à celui du mésityle a été testé pour la complexation avec le tétrabenzylzirconium :  $\text{HFluPPh}_2\text{N}(\text{dipp})$ , où dipp est le groupement 2,6-diisopropylphényle. Aucune réaction ne se produit avec ce ligand (Figure 3.40).



**Figure 3.40** Absence de réaction entre le ligand  $\text{HFluPPh}_2\text{N}(\text{dipp})$  et  $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$ .

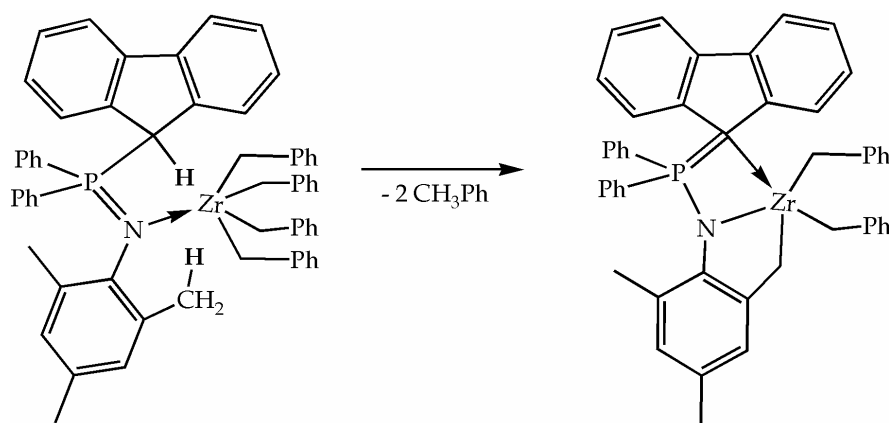
En accord avec toutes ces observations, on a déduit que la fonction phosphazène est nécessaire, et assiste la réaction de complexation. Celle-ci est ralentie, voire empêchée, par un fort encombrement stérique au niveau de la fonction phosphazène. Cette activation pourrait être l'illustration du concept d'activation d'un acide de Lewis par une base de Lewis présenté en *Introduction, paragraphe 1.2.1*. La réaction commencerait par la coordination du phosphazène (base de Lewis) au zirconium (acide de Lewis), qui en serait activé (Figure 3.41). La déprotonation serait ainsi ensuite facilitée. La fonction phosphazène reste ensuite coordonnée au métal.



**Figure 3.41** Mécanisme postulé de complexation du ligand  $\text{HFluPPh}_2\text{NPh}$  avec  $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$ .

Celui-ci est donc toujours "activé", ce qui facilite l'élimination d'une seconde élimination de toluène avec le dérivé en mésityle avec l'arrachement d'un proton

d'un méthyle. Un facteur d'origine entropique pourrait également encourager cette déprotonation, car celle-ci conduit à la formation d'un cycle à 5 chaînons (Figure 3.42). Le suivi par RMN  $^{31}\text{P}$  et  $^1\text{H}$  montre la formation directe d'un unique produit de double déprotonation, ce qui prouve que l'élimination des deux équivalents de toluène est simultanée (du moins à l'échelle de la RMN).

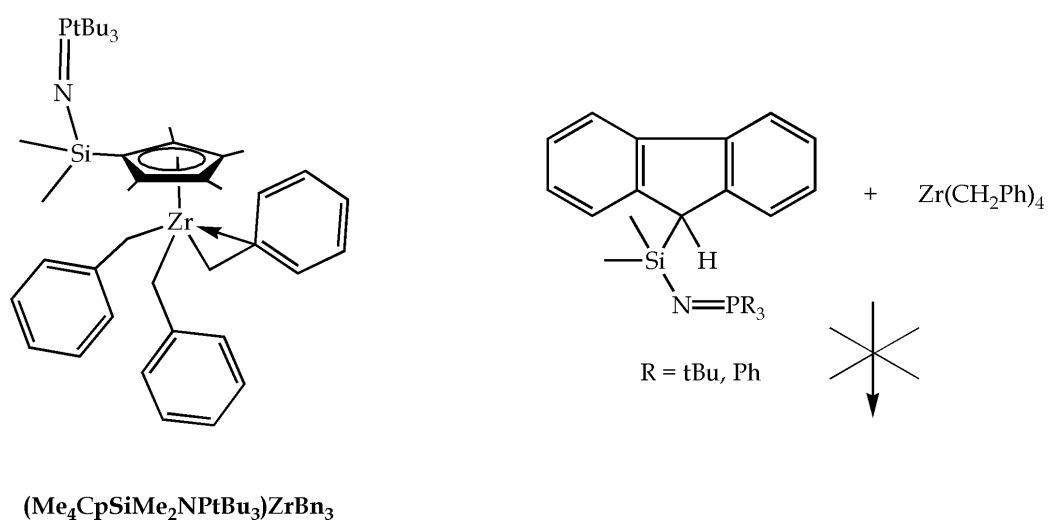


**Figure 3.42** Double déprotonation du ligand **HFluPPh<sub>2</sub>NMe** avec  $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$  activé par la coordination de la fonction phosphazène.

### 3.4 Conclusion

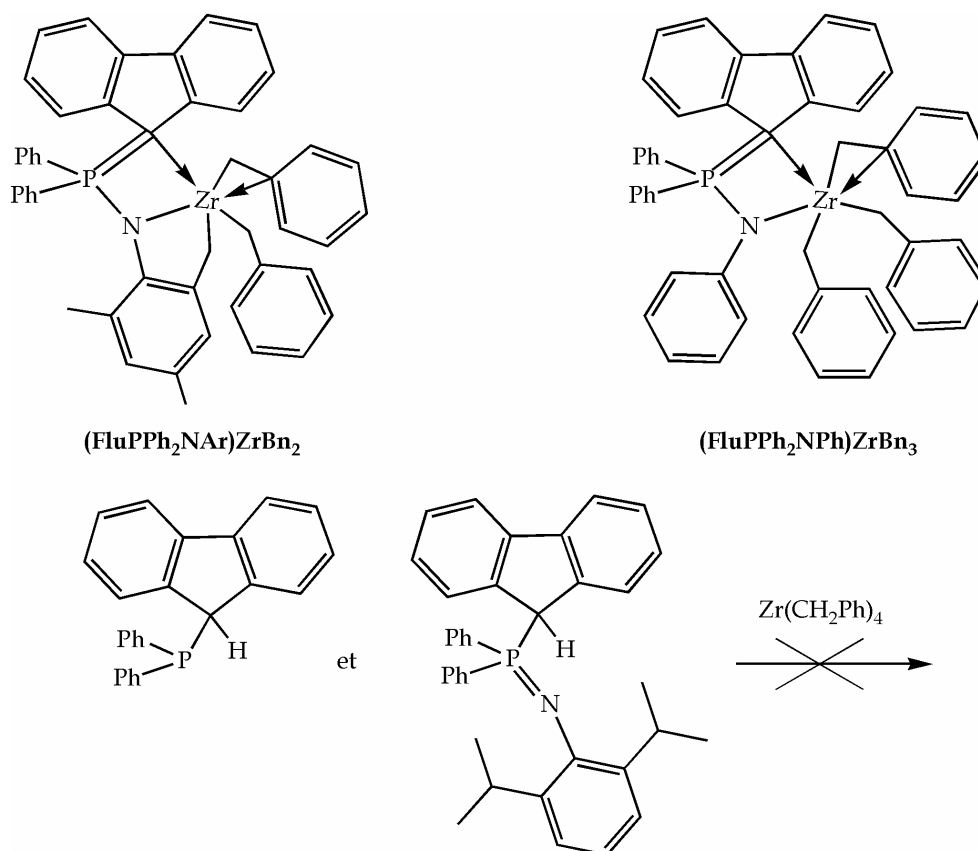
La complexation des différents ligands synthétisés **HFluSiMe<sub>2</sub>NPPh<sub>3</sub>**, **HFluSiMe<sub>2</sub>NPtBu<sub>3</sub>**, **HMe<sub>4</sub>CpSiMe<sub>2</sub>NPtBu<sub>3</sub>**, **HFluPPh<sub>2</sub>NMe** et **HFluPPh<sub>2</sub>NPh** s'est avérée particulièrement difficile. La voie par transmétallation n'a pas abouti, mais a permis d'observer la double déprotonation du ligand **HFluSiMe<sub>2</sub>NPPh<sub>3</sub>**, conduisant par dilithiation (plus favorable que la monolithiation) à un complexe supposé orthométallé. L'amine élimination n'a également pas donné de résultat, mais a mis en lumière le fort encombrement stérique des ligands, avec pour conséquence un manque de réactivité. La complexation a pu enfin être réalisée par alcane élimination avec le précurseur tétrabenzylzirconium  $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$ .

Avec les ligands **Cp-Si-N=P** la réaction a lieu avec le dérivé tétraméthylcyclopentadiényle **HMe<sub>4</sub>CpSiMe<sub>2</sub>NPtBu<sub>3</sub>** pour former le complexe représenté à gauche de la Figure 3.43, tandis qu'aucune réaction ne se produit avec les dérivés fluorényles **HFluSiMe<sub>2</sub>NPPh<sub>3</sub>** et **HFluSiMe<sub>2</sub>NPtBu<sub>3</sub>**. Dans le complexe **[Me<sub>4</sub>CpSiMe<sub>2</sub>NPtBu<sub>3</sub>]Zr(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>** le tétraméthylcyclopentadiényle est coordonné  $\eta^5$  ; on observe à l'état solide des modes de coordination différents pour les groupements benzyles : deux benzyles  $\eta^1$  et un benzyle  $\eta^2$ , apparaissant équivalents en solution. La fonction phosphazène n'interagit pas dans ce complexe avec le métal.



**Figure 3.43** Alcane élimination avec les ligands **Cp-Si-N=P**. Formation du complexe  $[\text{Me}_4\text{CpSiMe}_2\text{NPtBu}_3]\text{Zr}(\text{CH}_2)_3$  et absence de réaction avec les ligands fluorényles.

Avec les ligands **Cp-P=N**, l'alcane élimination est rapide avec le ligand **HFluPPh<sub>2</sub>NPh**, ralentie avec l'analogue mésityle **HFluPPh<sub>2</sub>NMes**. On forme les complexes  $[\text{FluPPh}_2\text{NPh}]\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3$  et  $[\text{FluPPh}_2\text{NAr}]\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$  représentés *Figure 3.44*.



**Figure 3.44** Alcane élimination avec les ligands **Cp-P=N**. Formation des complexes  $[\text{FluPPh}_2\text{NPh}]\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3$  et  $[\text{FluPPh}_2\text{NAr}]\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$  et absence de réaction avec le précurseur des ligands HFluPPh<sub>2</sub> et avec le ligand **HFluPPh<sub>2</sub>N(dipp)**.

---

L'absence de réaction avec le précurseur des ligands HFluPPh<sub>2</sub>, qui ne possède pas de fonction phosphazène, et avec le ligand **HFluPPh<sub>2</sub>N(dipp)**, dans lequel la fonction phosphazène est particulièrement encombrée stériquement montre que cette dernière joue un rôle crucial dans la complexation. Ces différences de réactivité observées permettent de postuler la coordination préalable de la fonction phosphazène au métal, qui fournit l'activation nécessaire à la réaction. Dans les deux complexes formés on observe un mode de coordination rare,  $\eta^1$ , pour le fluorényle, et une interaction entre la fonction phosphazène et le métal. La complexation avec le métal modifie la nature de cet enchaînement particulier dans le ligand N=P-C, qui voit son caractère phosphazène diminuer au profit d'un caractère ylure N-P=C. Tandis que le ligand HFluPPh<sub>2</sub>NPh réagit avec un seul équivalent de précurseur métallique, l'analogue mésityle subit uniquement et directement une double déprotonation. Une liaison C-H d'un méthyle en *ortho* du mésityle est activée, et conduit à la formation d'un cycle à cinq chaînons.

## Bibliographie

- [1] L. E. Manzer, *Inorg. Synth.* **1982**, 21, 135.
- [2] W. S. Hummers, S. Y. J. Tyrees, Y. Seymour, in *Inorganic Synthesis, Vol. 4*, **1953**, pp. 121.
- [3] F. M. Chung, A. D. Westland, *Can. J. Chem.* **1969**, 47, 195.
- [4] R. M. Porter, A. A. Danopoulos, M. B. Hursthouse, *Dalton Trans.* **2002**, 3290.
- [5] E. C. Lund, T. Linvinghouse, *Organometallics* **1990**, 9, 2426.
- [6] G. Martinez, P. Royo, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 952.
- [7] D. C. Bradley, I. M. Thomas, *J. Chem. Soc.* **1960**, 3857.
- [8] G. M. Diamond, R. F. Jordan, J. L. Petersen, *Organometallics* **1996**, 15, 4030.
- [9] G. M. Diamond, S. Rodewald, R. F. Jordan, *Organometallics* **1995**, 14, 5.
- [10] G. M. Diamond, R. F. Jordan, J. L. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 8024.
- [11] E. Benzing, W. Kornicker, *Chem. Ber.* **1961**, 94, 2263.
- [12] S. Brenner, R. Kempe, P. Arndt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 2021.
- [13] M. R. Collier, M. F. Lappert, R. Pearce, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 445.
- [14] U. Zucchini, E. Albizzati, U. Giannini, *J. Organomet. Chem.* **1971**, 26, 357.
- [15] J. H. Wengrovius, R. R. Schrock, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 205, 319.
- [16] J. A. M. Canich, *U.S. Patent 5 026 798 (Exxon)* **1991**.
- [17] J. A. M. Canich, G. F. Licciardi, *U.S. Patent 5 057 475 (Exxon)* **1991**.
- [18] T. Eberle, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1998, 237.
- [19] A. L. McKnight, M. A. Masood, R. M. Waymouth, D. A. Straus, *Organometallics* **1997**, 16, 2879.
- [20] F. Amor, J. Okuda, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 520, 245.
- [21] J. Okuda, F. J. Schattenmann, S. Wocadlo, W. Massa, *Organometallics* **1995**, 14, 789.
- [22] G. Xu, *Macromolecules* **1998**, 31, 2395.
- [23] H. Hagihara, T. Shiono, T. Ikeda, *Macromolecules* **1998**, 31, 3184.
- [24] R. H. V. Dias, Z. Wang, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 539, 77.
- [25] K. Patsidis, H. G. Alt, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 501, 31.
- [26] B. Bosch, G. Erker, R. Fröhlich, O. Meyer, *Organometallics* **1997**, 16, 5449.
- [27] L. Resconi, I. Camurati, C. Grandini, M. Rinaldi, N. Mascellani, O. Traverso, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 664, 5.
- [28] J. C. Stevens, F. J. Timmers, D. R. Wilson, G. F. Schmidt, P. N. Nickias, R. K. Rosen, G. W. Knight, S. Y. Lai, *Eur. Patent Appl. 0 416 815 A2 (Dow)* **1991**.
- [29] D. D. Devore, *Eur. Patent Appl. 0 514 828 A1* **1992**.
- [30] G. A. Luinstra, J. H. Teuben, *Chem. Commun.* **1993**, 1470.
- [31] D. A. Pennington, W. Clegg, S. J. Coles, R. W. Harrington, M. B. Hursthouse, D. L. Hughes, M. E. Light, M. Schormann, M. Bochmann, S. J. Lancaster, *Dalton Trans.* **2005**, 561.
- [32] J. M. O'Connor, C. P. Casey, *Chem. Rev.* **1987**, 87, 307.
- [33] R. N. Biagioni, I. M. Lorkovic, J. Skelton, J. B. Hartung, *Organometallics* **1990**, 9, 547.



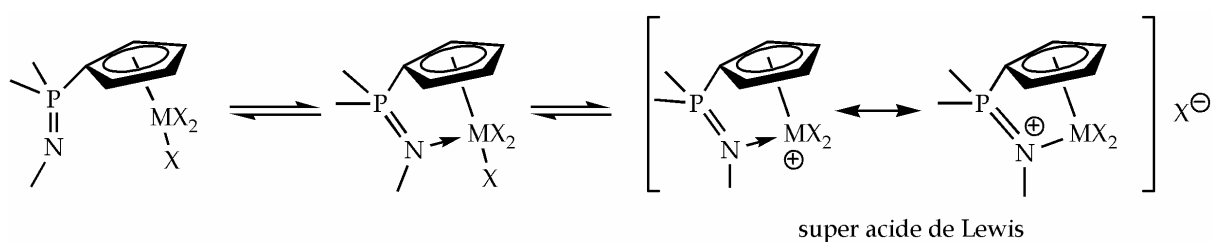
- [34] M. Könemann, G. Erker, R. Fröhlich, E. U. Würthwein, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11155.
- [35] M. A. Schmid, H. G. Alt, W. Milius, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *525*, 15.
- [36] R. H. V. Dias, Z. Wang, S. G. Bott, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *508*, 91.
- [37] S. Y. Knjazhanski, G. Moreno, G. Cadenas, V. K. Belsky, B. M. Bulychev, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 1639.
- [38] C. Fritze, G. Erker, R. Fröhlich, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *501*, 41.
- [39] D. W. Carpenetti, L. Kloppenburg, J. T. Kupec, J. L. Petersen, *Organometallics* **1996**, *15*, 1572.
- [40] L. Duda, G. Erker, R. Fröhlich, F. Zippel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1153.
- [41] D. Kunz, G. Erker, R. Fröhlich, G. Kehr, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 409.
- [42] D. P. Krut'ko, M. V. Borzov, E. N. Veksler, A. V. Churakov, J. A. K. Howard, *Polyhedron* **1998**, *17*, 3889.
- [43] G. Chandra, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. (A)* **1968**, 1940.
- [44] W. A. Herrmann, M. J. A. Morawietz, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *482*, 169.
- [45] W. A. Herrmann, M. J. A. Morawietz, T. Priermeier, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1946.
- [46] J. N. Christopher, G. M. Diamond, R. F. Jordan, J. L. Petersen, *Organometallics* **1996**, *15*, 4038.
- [47] G. M. Diamond, R. F. Jordan, J. L. Petersen, *Organometallics* **1996**, *15*, 4045.
- [48] D. G. Black, D. C. Swenson, R. F. Jordan, *Organometallics* **1995**, *14*, 3539.
- [49] D. E. Bowen, R. F. Jordan, *Organometallics* **1995**, *14*, 3630.
- [50] E. Hollink, P. Wei, D. W. Stephan, *Organometallics* **2004**, *23*, 1562.
- [51] D. Owiny, S. Parkin, F. T. Ladipo, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *678*, 134.
- [52] R. Vollmerhaus, P. Shao, N. J. Taylor, S. Collins, *Organometallics* **1999**, *18*, 2731.
- [53] R. Vollmerhaus, J. Tomaszewski, P. Shao, N. J. Taylor, K. J. Wiacek, S. P. Lewis, A. Al-Humydi, S. Collins, *Organometallics* **2005**, *24*, 494.
- [54] A. K. Hughes, A. Meetsma, J. H. Teuben, *Organometallics* **1993**, *12*, 1936.
- [55] W. J. Gauthier, J. F. Corrigan, N. J. Taylor, S. Collins, *Macromolecules* **1995**, *28*, 3771.
- [56] T. H. Kim, Y. C. Won, B. Y. Lee, D. M. Shin, Y. K. Chung, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 1522.
- [57] S. R. Wade, G. R. Willey, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 1264.
- [58] H. Braunschweig, F. M. Breitling, C. von Koblinski, A. J. P. White, D. J. Williams, *Dalton Trans.* **2004**, 938.
- [59] H. Braunschweig, C. von Koblinski, U. Englert, *Chem. Commun.* **2000**, 1049.
- [60] E. A. MacLachlan, M. D. Fryzuk, *Organometallics* **2005**, *24*, 1112.
- [61] H. G. Alt, K. Föttinger, W. Milius, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *572*, 21.
- [62] I. Kim, R. F. Jordan, *Macromolecules* **1996**, *29*, 489.
- [63] Y. X. Chen, T. J. Marks, *Organometallics* **1997**, *16*, 3649.
- [64] S. Segal, I. Goldberg, M. Kol, *Organometallics* **2005**, *24*, 200.
- [65] R. Uhrhammer, D. G. Black, T. G. Gardner, J. D. Olsen, R. F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8493.
- [66] C. G. Stuckwisch, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 1173.

- [67] S. Wingerter, H. Gornitzka, R. Bertermann, S. K. Pandey, J. Rocha, D. Stalke, *Organometallics* **2000**, *19*, 3890.
- [68] S. Wingerter, H. Gornitzka, G. Bertrand, D. Stalke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 173.
- [69] A. Steiner, D. Stalke, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1752.
- [70] P. Wei, K. T. K. Chan, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2003**, 4803.
- [71] C. Pellecchia, A. Immirzi, A. Grassi, A. Zambelli, *Organometallics* **1993**, *12*, 4473.
- [72] C. Pellecchia, A. Grassi, A. Immirzi, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1160.
- [73] M. Mena, P. Royo, R. Serrano, *Organometallics* **1989**, *8*, 476.
- [74] S. L. Latesky, A. K. McMullen, G. P. Niccolai, I. P. Rothwell, *Organometallics* **1985**, *4*, 902.
- [75] D. J. Crowther, R. F. Jordan, N. C. Baenziger, A. Verma, *Organometallics* **1990**, *9*, 2574.
- [76] R. F. Jordan, R. E. LaPointe, C. S. Bajgur, S. F. Echols, R. Willet, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4111.
- [77] R. F. Jordan, R. E. LaPointe, N. C. Baenziger, G. D. Hinch, *Organometallics* **1990**, *9*, 1539.
- [78] X. Bei, D. C. Swenson, R. F. Jordan, *Organometallics* **1997**, *16*, 3282.
- [79] M. D. Fryzuk, S. S. H. Mao, P. B. Duval, S. J. Rettig, *Polyhedron* **1995**, *14*, 11.
- [80] J. S. Rogers, R. J. Lachicotte, G. C. Bazan, *Organometallics* **1999**, *18*, 3976.
- [81] T. Ishiyama, T. Mizuta, K. Miyoshi, H. Nakazawa, *Organometallics* **2003**, *22*, 1096.
- [82] M. D. Fryzuk, P. B. Duval, S. S. H. Mao, M. J. Zaworotko, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2478.
- [83] G. R. Davies, J. A. Jarvis, B. T. Kilbourn, A. J. P. Pioli, *J. Chem. Soc. D* **1971**, 677.
- [84] E. Samuel, R. Setton, *J. Organomet. Chem.* **1965**, *4*, 156.
- [85] C. Kowala, P. C. Wailes, H. Weigold, J. A. Wunderlich, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1974**, 993.
- [86] M. A. Schmid, H. G. Alt, W. Milius, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *541*, 3.
- [87] E. Samuel, H. G. Alt, D. C. Hrcir, M. D. Rausch, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *113*, 331.
- [88] F. Calderazzo, F. Marchetti, M. Moreno, G. Pampaloni, F. Tumminia, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *631*, 110.
- [89] H. G. Alt, *Russ. Chem. Bull. (Engl. Transl.)* **1995**, *44*, 1.
- [90] J. A. Ewen, R. L. Jones, A. Razavi, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6255.
- [91] A. Razavi, J. Ferrara, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *435*, 299.
- [92] A. Razavi, J. L. Atwood, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *459*, 117.
- [93] L. J. Irwin, J. H. Reibenspies, S. A. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16716.
- [94] H. G. Alt, E. Samuel, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 323.
- [95] C. Kowala, J. A. Wunderlich, *Acta Crystallogr., Sect B: Struct. Sci.* **1976**, *B32*, 820.
- [96] A. Razavi, J. L. Atwood, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *520*, 115.
- [97] A. Razavi, U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *621*, 267.
- [98] L. Resconi, R. L. Jones, A. L. Rheingold, G. P. A. Yap, *Organometallics* **1996**, *15*, 998.

- [99] L. J. Irwin, J. H. Reibenspies, S. A. Miller, *Polyhedron* **2005**, *24*, 1314.
- [100] K. Patsidis, H. G. Alt, W. Milius, S. J. Palackal, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *509*, 63.
- [101] M. Bochmann, S. J. Lancaster, M. B. Hursthouse, M. Mazid, *Organometallics* **1993**, *12*, 4718.
- [102] M. Pomerantz, B. T. Ziemnicka, Z. M. Merchant, W.-N. Chou, W. B. Perkins, S. Bittner, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 1757.
- [103] M. Pomerantz, D. S. Marynick, K. Rajehwar, W.-N. Chou, L. Throckmorton, E. W. Tsai, P. C. Y. Chen, T. Cain, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 1223.

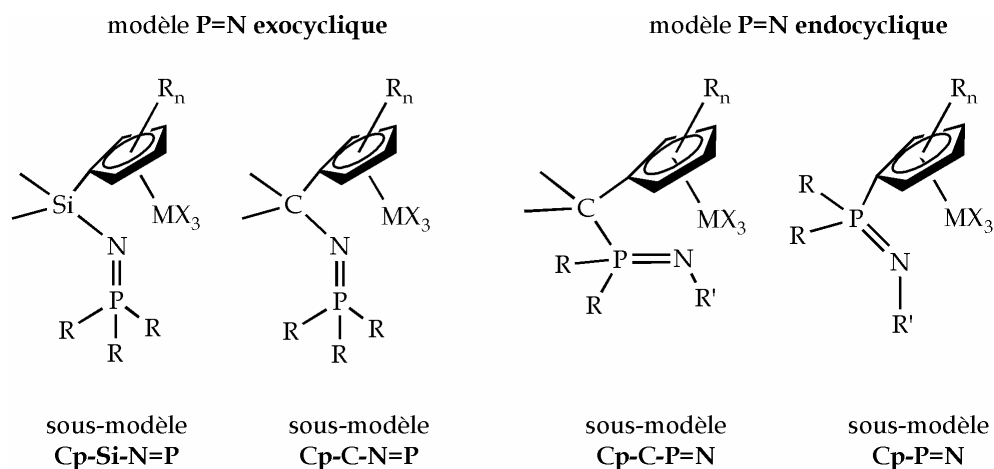
## CONCLUSION

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à des complexes monocyclopentadiényles du groupe 4, intégrant une fonction phosphazène sur un groupe donneur fixé au noyau cyclopentadiényle. L'objectif était de générer des espèces capables de s'autoactiver, ou du moins de faciliter l'activation nécessaire, pour former une espèce cationique super acide de Lewis. Celle-ci pourrait être ensuite utilisée comme catalyseur pour la polymérisation des oléfines.



**Figure C.1** Autoactivation d'un complexe monocyclopentadiényle intégrant une fonction phosphazène.

Différents modèles et sous-modèles ont été envisagés, selon la nature et la longueur du lien entre le noyau cyclopentadiényle et la fonction phosphazène, l'incorporation de celle-ci de manière interne ou externe au cycle formé avec le métal (Figure C.2).

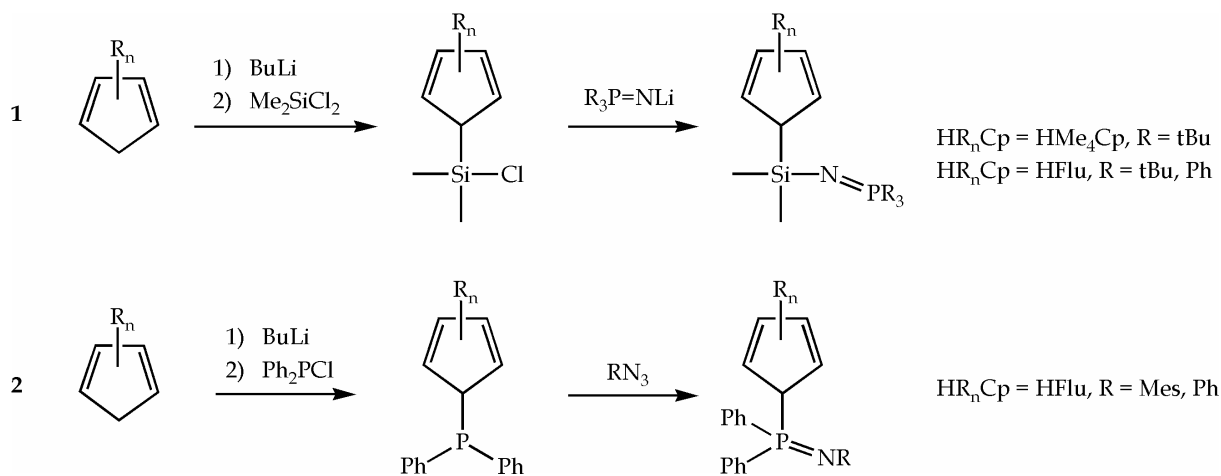


**Figure C.2** Modèles de complexes envisagés. Dans le modèle exo(endo)cyclique la fonction phosphazène est ex(in)térieure au cycle formé avec le métal lorsque l'extrémité phosphazène est coordonnée au métal M.

Une étude théorique préalable sur le modèle Cp-P=N (*Chapitre 1*) montre que l'interaction entre le phosphazène et le métal, relativement faible dans la forme neutre, est fortement stabilisante dans la forme cationique correspondante (*Figure C.2*). La force de l'interaction est facilement modulée en faisant varier les substituants du phosphore et de l'azote. Ces résultats nous ont encouragés à poursuivre nos efforts sur le plan expérimental.

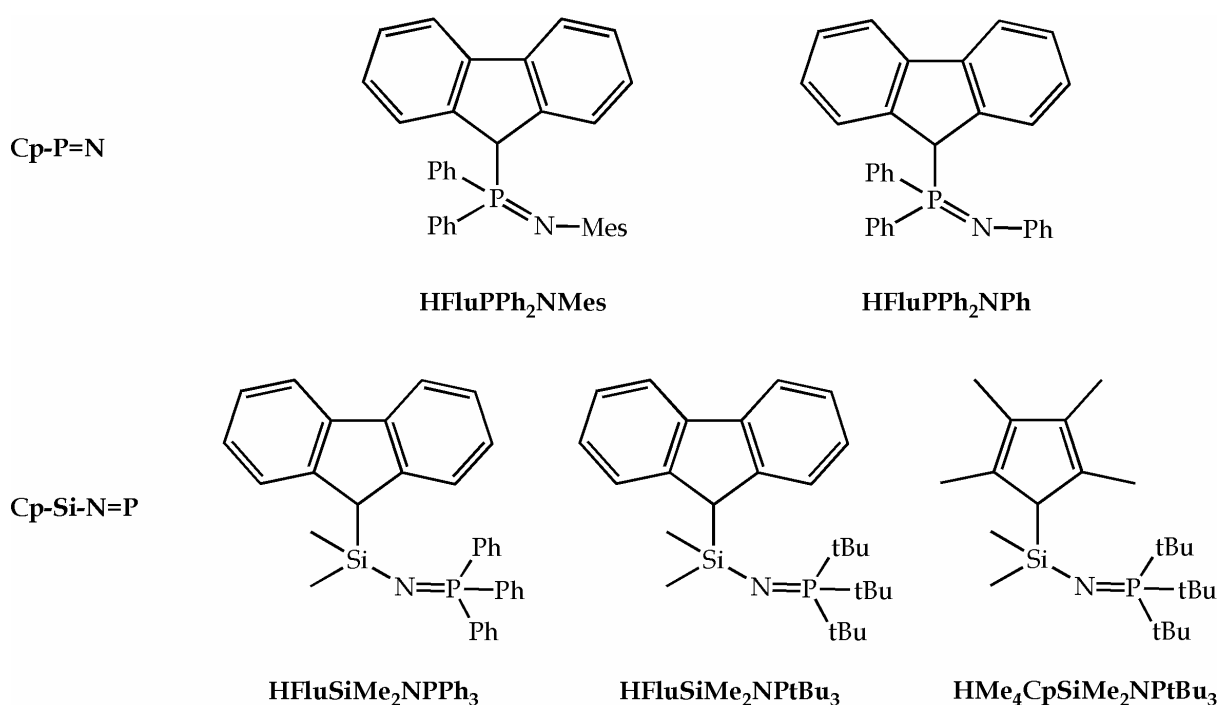
La synthèse des complexes a été réalisée en deux temps : tout d'abord la synthèse des ligands (*Chapitre 2*), ensuite la complexation de ces ligands sur des précurseurs métalliques (*Chapitre 3*).

Tous les ligands ont en commun une fonction phosphazène, qui a été introduite par une réaction de Staudinger. Dans les conditions utilisées, les ligands à espaceur carboné Cp-C-P=N et Cp-C-N=P n'ont pas pu être obtenus. Les voies de synthèse qui ont permis d'obtenir les ligands de type Cp-Si-N=P et Cp-P=N sont représentées sur la *Figure C3*.



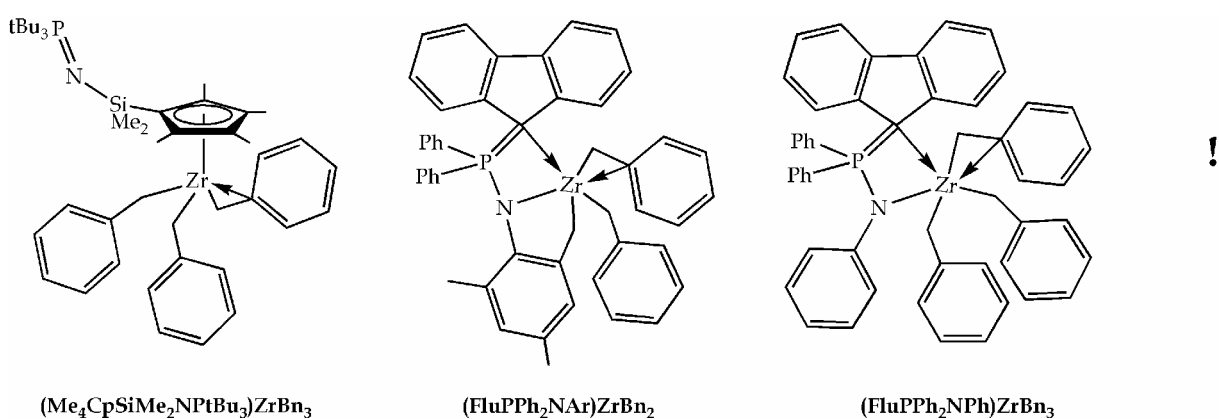
**Figure C.3** Schémas de synthèse des ligands Cp-Si-N=P (1) et Cp-P=N (2).

Finalement cinq ligands ont été synthétisés, deux du modèle Cp-P=N (**HFluPPh<sub>2</sub>NMes** et **HFluPPh<sub>2</sub>NPh**) et trois du modèle Cp-Si-N=P (**HFluSiMe<sub>2</sub>NPPH<sub>3</sub>**, **HFluSiMe<sub>2</sub>NPtBu<sub>3</sub>**, **HMe<sub>4</sub>CpSiMe<sub>2</sub>NPtBu<sub>3</sub>**) (*Figure C.4*).



**Figure C.4** Les ligands synthétisés.

La complexation de ces ligands s'est avérée particulièrement difficile. Ni la transmétallation ni l'amine élimination n'ont permis d'obtenir les complexes cibles. Seule l'alcane élimination a conduit à la complexation des ligands **Cp-P=N** **HFluPPh<sub>2</sub>NMes** et **HFluPPh<sub>2</sub>NPh**, ainsi que du ligand **Cp-Si-N=P** **HMe<sub>4</sub>CpSiMe<sub>2</sub>NPtBu<sub>3</sub>**, formant respectivement les complexes **(FluPPh<sub>2</sub>NAr)Zr(CH<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>**, **(FluPPh<sub>2</sub>NPh)Zr(CH<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub>** et **(Me<sub>4</sub>CpSiMe<sub>2</sub>NPtBu<sub>3</sub>)Zr(CH<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub>** représentés *Figure C.5*. Aucune réaction n'a été observée avec les analogues **HFluSiMe<sub>2</sub>NPR<sub>3</sub>** (R = tBu, Ph). La réaction exige une activation thermique (90°C) et des temps de réaction prolongés (100h), sauf pour le dérivé **(FluPPh<sub>2</sub>NPh)Zr(CH<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub>** (5h).



**Figure C.5** Complexes synthétisés.

Ces complexes présentent des structures originales, grâce aux différents modes de coordination des ligands. Ainsi le ligand benzyle adopte une coordination  $\eta^1$  ou  $\eta^2$  selon la demande électronique et stérique du centre métallique. Dans le complexe **(Me<sub>4</sub>CpSiMe<sub>2</sub>NPtBu<sub>3</sub>)Zr(CH<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub>** le tétraméthylcyclopentadiényle présente une haptacité  $\eta^5$ , tandis que dans les complexes **Cp-P=N** le fluorényle est coordonné de manière  $\eta^1$ . Cette faible haptacité - particulièrement rare - est compensée par la forte interaction de l'azote avec le métal dans ces complexes. En fait, la coordination des ligands de type Flu-P=N s'accompagne d'un changement dans la nature du ligand, qui perd son caractère phosphazène au profit d'un caractère de type ylure. Avec le ligand **HFluPh<sub>2</sub>NMes** on observe l'activation d'une liaison C-H d'un méthyle du mésityle, ayant pour conséquence une double élimination de toluène et la formation d'un cycle. Cette réactivité particulière et des expériences complémentaires permettent de supposer que la complexation commence par la coordination de la fonction phosphazène. Le métal s'en trouve activé, ce qui permet la déprotonation.

Ce travail a donc permis de tracer une voie de synthèse pour deux types de ligands et leur complexation avec les métaux du groupe 4. Les substituants pourront être variés afin de moduler leurs propriétés électroniques et stériques, qui auront des conséquences sur les modes de coordination. Il sera également intéressant d'étudier la coordination de ces ligands avec d'autres métaux, et la réactivité des complexes formés, en particulier la cationisation des complexes du groupe 4.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE





illustration : *Le petit Nicolas*, Sempé

---

<b>Préambule .....</b>	<b>1</b>
<b>1 Précurseurs des ligands .....</b>	<b>2</b>
1.1 Dérivés cyclopentadiényles.....	2
1.2 Fulvènes $HR_nCp=CR^1R^2$ .....	2
<b>1.3 Phosphines.....</b>	<b>4</b>
1.4 Azotures $R^1N_3$ .....	8
1.5 Phosphinimines $R_3P=NSiMe_3$ et $R_3P=NH$ .....	8
1.6 Chlorosilanes $HR_nCpSiMe_2Cl$ , $R_3P=NSiMe_2Cl$ .....	9
<b>2 Ligands .....</b>	<b>10</b>
2.1 Ligands Cp-P=N .....	10
2.2 Ligands Cp-Si-N=P.....	12
<b>3 Complexes.....</b>	<b>15</b>
3.1 Précurseurs métalliques.....	15
3.2 Lithiation.....	15
3.3 Transmétallation .....	16
3.4 Amine élimination.....	17
3.5 Alcane élimination.....	17
Structure RX du ligand HFluPPh <sub>2</sub> NMes .....	21
Structure RX du ligand HFluSiMe <sub>2</sub> NPPh <sub>3</sub> .....	23
Structure RX du ligand HFluSiMe <sub>2</sub> NPtBu <sub>3</sub> .....	25
Structure RX du ligand HMe <sub>4</sub> CpSiMe <sub>2</sub> NPtBu <sub>3</sub> .....	27
Structure RX du complexe $[Me_4CpSiMe_2NPtBu_3]ZrBn_3$ .....	29
Structure RX du complexe $[FluPPh_2NPh]ZrBn_3$ .....	32
Spectre RMN <sup>1</sup> H du complexe $[Me_4CpSiN=PtBu_3]Zr(CH_2Ph)_3$ .....	35
Spectre RMN <sup>13</sup> C du complexe $[Me_4CpSiN=PtBu_3]Zr(CH_2Ph)_3$ .....	36
Spectre RMN <sup>1</sup> H du complexe $[FluP(Ph)_2=NAr]Zr(CH_2Ph)_2$ .....	37
Spectre RMN <sup>13</sup> C du complexe $[FluP(Ph)_2=NAr]Zr(CH_2Ph)_2$ .....	38
Déplacements <sup>31</sup> P .....	39
Produits commerciaux .....	40
Produits de synthèse .....	42
<b>Bibliographie.....</b>	<b>44</b>



## Préambule

### Conditions générales de manipulation

La plupart des composés qui vont être décrits sont sensibles à l'humidité et à l'oxydation. Ils ont donc été synthétisés sous atmosphère sèche d'argon dans de la verrerie schlenk. Les solvants ont été séchés ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , pentane et  $\text{CDCl}_3$  sur  $\text{P}_2\text{O}_5$  ou  $\text{CaH}_2$  ; THF,  $\text{Et}_2\text{O}$ , toluène et  $\text{C}_6\text{D}_6$  sur sodium), fraîchement distillés avant chaque utilisation, et dégazés si nécessaire.

### Appareillage

#### *Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)*

La plupart des spectres ont été réalisés sur des appareils BRUKER AC200 :  $^1\text{H}$  (200 MHz, référence TMS),  $^{13}\text{C}$  (51 MHz, référence TMS),  $^{31}\text{P}$  (81 MHz, référence  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), ainsi que ARX400 ( $^1\text{H}$  : 400 MHz,  $^{13}\text{C}$  : 100 MHz) et Avance300 ( $^1\text{H}$  : 300 MHz,  $^{13}\text{C}$  75,5 MHz). Les déplacements chimiques  $\delta$  sont exprimés en ppm, les constantes de couplage J en Hz. Les abréviations suivantes ont été employées pour décrire les signaux : s (singulet), d (doublet), t (triplet), m (multiplet), arom (aromatique). En RMN  $^{31}\text{P}$  les spectres sont découplés du proton, sauf mention contraire.

#### *Rayons X*

Les études par diffraction des rayons X ont été réalisées par Heinz Gornitzka sur un diffractomètre BRUKER-AXS CCD-1000 à basse température avec une irradiation Mo-K $\alpha$  ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ). Les structures ont été résolues par les méthodes directes et affinées par les programmes SHELXS-97<sup>(1)</sup> et SHELXL-97<sup>(2)</sup>.

#### *Point de fusion*

Les points de fusion ont été déterminés sur un appareil digital Electrothermal.

#### *Spectrométrie de masse*

Les études par spectrométrie de masse ont été réalisées par Christian Pradel sur un Hewlett Packard 5989A (EI à 70 eV).

### Classement des produits

Les produits commerciaux et de synthèse sont répertoriés dans deux tableaux en *Annexe*, classés par nombre d'atomes de carbone.

## 1 Précurseurs des ligands

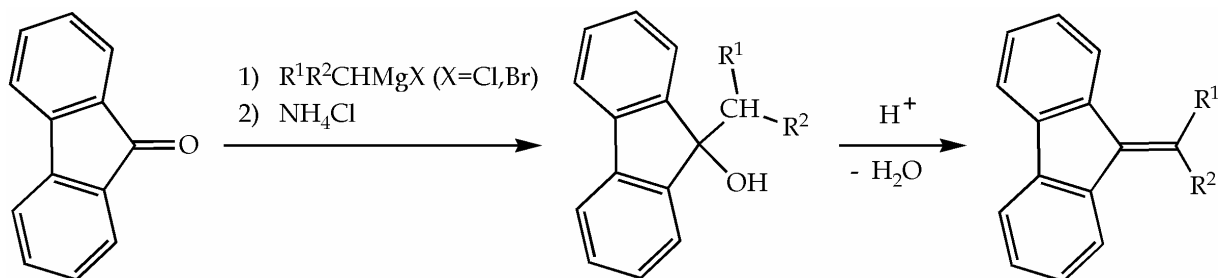
### 1.1 Dérivés cyclopentadiényles

Les dérivés cyclopentadiényles utilisés sont le fluorène **H<sub>2</sub>Flu** (C13) et le tétraméthylcyclopentadiényle **H<sub>2</sub>Me<sub>4</sub>Cp** (C9), tous les deux commerciaux.

### 1.2 Fulvènes HR<sub>n</sub>Cp=CR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>

Le 6,6-diméthylfulvène **Cp=CMe<sub>2</sub>** (C8) est commercial, il est utilisé sans purification supplémentaire. Il n'est pas nécessaire d'opérer sous argon pour la synthèse des fulvènes présentée ci-dessous.

#### 1.2.a Procédure générale de synthèse de dibenzofulvènes Flu=CR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>(<sup>3</sup>)



La fluorénone, le bromure de méthylmagnésium, le chlorure d'isopropylmagnésium et le chlorure de benzylmagnésium sont commerciaux.

#### *Alcool Flu(OH)CHR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>*

R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>CHMgCl (ou R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>CHMgBr) (1,2 éq) commercial (en solution dans le THF ou Et<sub>2</sub>O) est ajouté à la fluorénone (1 éq) en solution dans le THF (ou Et<sub>2</sub>O) (V<sub>final</sub> tel que [produit]<sub>finale</sub> = 0,5M). Le mélange réactionnel est agité 2h à TA, puis additionné d'une solution aqueuse NH<sub>4</sub>Cl saturée (2V<sub>final</sub>) et d'un volume équivalent de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. La phase aqueuse est extraite avec CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. La phase organique est lavée avec de l'eau puis séchée, filtrée et évaporée. L'alcool Flu(OH)CHR<sup>1</sup>R<sup>2</sup> est obtenu brut avec un rendement de 82 à 92% ; il est recristallisé dans Et<sub>2</sub>O.

#### *Dibenzofulvène Flu=CR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>*

Au 9-hydroxy-9-alkylfluorène obtenu on ajoute un mélange 1/4 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/AcOH (V<sub>final</sub>/3) goutte à goutte. Le mélange réactionnel marron est chauffé à 60°C pendant

1h à 2h, puis additionné de Et<sub>2</sub>O et d'un volume équivalent d'H<sub>2</sub>O. Après extraction avec Et<sub>2</sub>O, la phase organique est neutralisée avec NaHCO<sub>3</sub> et lavée avec H<sub>2</sub>O. Le produit brut est élué par un mélange CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/pentane 10/90 sur une colonne de silice, puis recristallisé dans Et<sub>2</sub>O.

### 1.2.b Quelques remarques

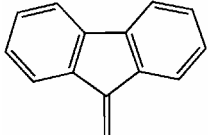
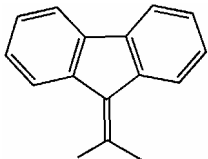
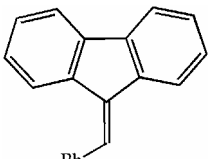
#### *9-hydroxy-9-benzylfluorène Flu(OH)(CH<sub>2</sub>Ph)*

La RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) montre la présence du produit de couplage PhCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>Ph : 2,93 ppm (s, 4H)/Flu(OH)(CH<sub>2</sub>Ph) : 3,30 ppm (s, 2H, CH<sub>2</sub>-Ph), 2,19 ppm (s, 1H, OH). Ce produit secondaire est éliminé par lavage au pentane du résidu solide.

#### *dibenzofulvène Flu=CH<sub>2</sub>*

Ce composé polymérise spontanément même à basse température. Il peut être conservé en solution peu concentrée.

### 1.2.c Dibenzofulvènes synthétisés

composé		rdt*	réf
Flu=CH <sub>2</sub> (C14) dibenzofulvène (9-méthylène-fluorène)		polymérisation	
Flu=CMe <sub>2</sub> (C16) 9-isopropylidène-fluorène		12%	(4)
Flu=CHPh (C20) 9-benzylidène-fluorène		38%	(3)

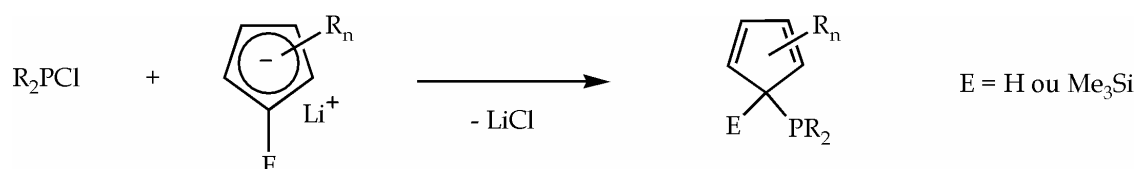
\* Les pourcentages indiqués correspondent aux rendements de la réaction globale partant de la fluorénone, après chromatographie sur colonne et recristallisation.

## 1.3 Phosphines

### 1.3.a Chlorophosphines $R_2PCl$

La chlorodiphénylphosphine  $Ph_2PCl$  (C12) est commerciale ; les chlorobisdialkylaminophosphines  $(Et_2N)_2PCl$  (C8) et  $(iPr_2N)_2PCl$  (C12) sont synthétisées d'après des protocoles établis au laboratoire.

### 1.3.b Phosphines $HR_nCpPR_2$ et $Me_3SiR_nCpPR_2$



### Phosphines $HR_nCpPR_2$

phosphine $HR_nCpPR_2$		$\delta_{ppm}^{31P}$	rdt	réf
<b>HFluP(NEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub></b> (C21) fluorénylbis(diéthylamino)phosphine		95,0	62%	(5)
<b>HFluP(NiPr<sub>2</sub>)<sub>2</sub></b> (C25) fluorénylbis(diisopropylamino)phosphine		70,7	64%	(5)
<b>HFluPPh<sub>2</sub></b> (C25) fluorényldiphénylphosphine		3,8	84%	(6)
<b>HMe<sub>4</sub>CpPPh<sub>2</sub></b> (C21) tétraméthylcyclopentadiényl--diphénylphosphine		- 0,1	non isolée*	(7)
<b>HMe<sub>4</sub>CpP(iPr)<sub>2</sub></b> (C21) tétraméthylcyclopentadiényl-diisopropylphosphine		73,6	idem	(7)

\*extrêmement sensible à l'oxydation.

### ***Triméthylsilylfluorényldiphénylphosphine Me<sub>3</sub>SiFluPPh<sub>2</sub> (C28)***

Tous les solvants sont dégazés dans la procédure suivante. Du BuLi (3,75 mL, 1,6 M dans l'hexane, 6 mmol, 1,05 éq) est ajouté à une suspension de HFluPPh<sub>2</sub> (1,995 g, 5,7 mmol, 1 éq) dans le THF à TA. La formation de LiFluPPh<sub>2</sub> s'accompagne d'une coloration orange intense et d'une solubilisation totale (avec un léger échauffement). A cette solution un large excès de Me<sub>3</sub>SiCl dégazé est ajouté en deux fois à TA (6,6 mL, 44 mmol, 7,7 éq puis 2 mL, 15,8 mmol, 2,8 éq). La conversion suivie par RMN <sup>31</sup>P est alors quasiment complète, le mélange réactionnel se décolore en jaune. Après évaporation le produit est extrait par le toluène (20 mL), le filtrat est évaporé puis le résidu est trituré au pentane (2 × 7 mL) afin d'obtenir une poudre blanc cassé, qui est lavée avec du pentane (6 mL) puis séchée sous vide. On obtient le produit avec un rendement de 78% (1,882 g, 4,5 mmol).

Le produit peut également être obtenu par la réaction de LiFluSiMe<sub>3</sub> avec Ph<sub>2</sub>PCl.

**RMN <sup>1</sup>H** (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>), δ<sub>ppm</sub>, J<sub>Hz</sub> : 7,78 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,0, 2H, H arom), 7,60 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,0, 2H, H arom), 7,35-7,30 (m, 4H, H arom), 7,25-7,10 (m, 4H, H arom), 6,90-6,87 (m, 6H, H arom), - 0,12 (s, 9H, CH<sub>3</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C** (75,5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>), δ<sub>ppm</sub>, J<sub>Hz</sub> : 147,8 (d, J<sub>CP</sub> = 1,5, C<sup>IV</sup> Flu), 141,3 (d, J<sub>CP</sub> = 1,5, C<sup>IV</sup> Flu), 137,7 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub>=18,9, *ipso*-C Ph), 129,8 (CH), 128,8 (CH), 128,7 (CH), 127,1 (CH), 126,5 (d, J<sub>CP</sub> = 0,8, CH), 126,3 (d, J<sub>CP</sub> = 7,6, CH), 121,0 (CH), 49,5 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 46,8, C<sub>9</sub> Flu), -1,5 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 5,3, Me Me<sub>3</sub>Si).

**RMN <sup>31</sup>P** (81 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>), δ<sub>ppm</sub> : - 0,1.

T<sub>fus</sub> : 136°C.

**SM** (EI) m/z : 422 (M)<sup>+</sup>, 350 (M-Me<sub>3</sub>Si : HFluPPh<sub>2</sub>)<sup>+</sup>, 237 (M-PPh<sub>2</sub> : HFluSiMe<sub>3</sub>)<sup>+</sup>, 183 (M-HFluSiMe<sub>3</sub> : PPh<sub>2</sub>)<sup>+</sup>, 165 (HFlu)<sup>+</sup>, 73 (M-HFluPPh<sub>2</sub> : SiMe<sub>3</sub>)<sup>+</sup>.

### **1.3.c Phosphines R<sub>2</sub>PH**

#### ***Procédure générale***

Du LiAlH<sub>4</sub> (1M dans Et<sub>2</sub>O, 2,8 éq en H) est ajouté à - 80°C à une solution de R<sub>2</sub>PCl (1 éq) dans Et<sub>2</sub>O (C = 1 M). LiCl précipite et le mélange réactionnel est agité pendant 1h à TA. Après évaporation sous vide, extraction par du pentane, de nouveau évaporation sous vide, le produit est obtenu sous la forme d'un liquide incolore que l'on purifie par distillation. Dans le cas de Ph<sub>2</sub>PH on élimine ainsi le produit secondaire de couplage Ph<sub>2</sub>PPPh<sub>2</sub> (- 15 ppm en RMN <sup>31</sup>P).

#### ***Bisopropylphosphine iPr<sub>2</sub>PH (C6)***

**RMN <sup>31</sup>P** (81 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>), δ<sub>ppm</sub>, J<sub>Hz</sub> : - 15,7 (d, <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 186,8).

#### ***Diphénylphosphine Ph<sub>2</sub>PH (C12)***

**RMN <sup>31</sup>P** (81 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>), δ<sub>ppm</sub>, J<sub>Hz</sub> : - 40,8 (d, <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 214,6).



### 1.3.d Phosphines $R_3P$

La triphénylphosphine  $Ph_3P$  (C18) est commerciale. La tritertiobutylphosphine  $tBu_3P$  (C12) est synthétisée d'après une procédure décrite dans la littérature<sup>(8)</sup> et modifiée.

#### *Tritertiobutylphosphine $tBu_3P$ (C12)*

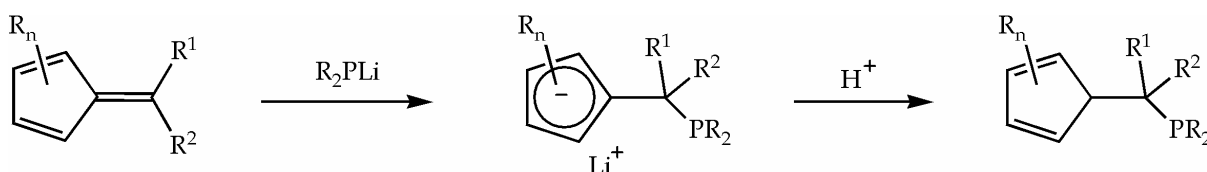
Tous les solvants et réactifs sont dégazés dans le protocole suivant. A une solution (fraîchement distillée) de  $PCl_3$  (6 mL, 70 mmol, 1 éq) dans du toluène (45 mL), maintenue dans un bain de glace, est ajouté du  $tBuLi$  (135 mL, 3,2 éq), d'abord lentement, puis plus rapidement (les deux premières substitutions sont rapides et exothermiques).  $LiCl$  précipite et la solution se colore légèrement en jaune. L'évolution de la réaction (rapide) est suivie par RMN  $^{31}P$  :  $PCl_3$  219,5 ;  $tBuPCl_2$  144,3 ;  $tBu_2PCl$  135,6 ;  $tBu_3P$  62,0 ppm. Lorsque la réaction est terminée le mélange est filtré sur un fritté garni de célite, le filtrat est évaporé sous vide (20 mmHg). Le résidu liquide est distillé sous pression réduite ( $T_{éb}(^{\circ}C)/0,3$  mmHg) :  $tBuPCl_2 < 0$ ,  $tBu_2PCl \approx 25$ ,  $tBu_3P \approx 100$ ). La tritertiobutylphosphine est obtenue avec 51% de rendement après distillation sous forme d'un liquide visqueux incolore très oxydable, qui mousse sous vide, et réagit avec  $CDCl_3$ .

RMN  $^1H$  (200 MHz,  $C_6D_6$ ),  $\delta_{ppm}$ ,  $J_{Hz}$  : 1,26 (d,  $^3J_{HP} = 9,8$ , 27H).

RMN  $^{31}P$  (81 MHz,  $C_6D_6$ ),  $\delta_{ppm}$ ,  $J_{Hz}$  : 62,1, (10-uplet,  $^3J_{PH} = 9,8$ ).

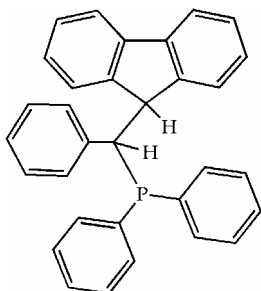
$T_{éb}$  :  $100^{\circ}C/0,3$  mmHg (litt.  $60^{\circ}C/0,01$  mmHg).

### 1.3.e Phosphines $HR_nCpCR^1R^2PR_2$ et $LiR_nCpCR^1R^2PR_2$



#### *Procédure générale de synthèse des phosphines tertiaires $HFluCH(Ph)PR_2$*

Tous les solvants sont dégazés dans la procédure suivante. Du  $BuLi$  (1,05 éq) est ajouté à  $-50^{\circ}C$  à une solution de  $R_2PH$  (1 éq) dans le THF (0,3 M). Après retour à TA et 30 min d'agitation à TA, la solution devenue orange est ajoutée à une solution du fulvène (1 éq) dans le THF (0,4 M) à  $-30^{\circ}C$ . Une coloration intense rouge se développe, et le mélange est ajouté sur  $NH_4Cl$  (1 éq) en suspension dans le THF (0,2 M). En quelques minutes la coloration change, le milieu réactionnel devient bleu lagon. Après filtration du brut le filtrat est évaporé et extrait par le toluène. L'évaporation du solvant d'extraction ne permet pas d'isoler le produit sous forme solide, même après trituration au pentane ; les tentatives de recristallisation ont échoué. Une analyse par RMN  $^1H$  et  $^{31}P$  du produit brut a cependant pu être réalisée.

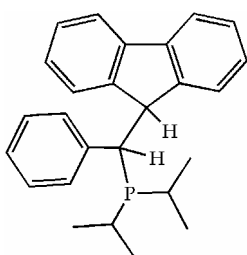
**HFluCH(Ph)PPh<sub>2</sub> (C32)**

**Suivi RMN <sup>31</sup>P** (81 MHz),  $\delta_{\text{ppm}}$  et "couleur" : Ph<sub>2</sub>PH : - 40,4 (d) incolore → Ph<sub>2</sub>PLi : - 23,7 orange vif → LiFluCH(Ph)PPh<sub>2</sub> : - 9,5 rouge framboise → HFluCH(Ph)PPh<sub>2</sub> : - 10,3 bleu lagon. oxyde HFluCH(Ph)P(O)Ph<sub>2</sub> : 30,4.

**HFluCH(Ph)PPh<sub>2</sub>**

**RMN <sup>1</sup>H** (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>),  $\delta_{\text{ppm}}$  : 8,66 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,4, 1H, H arom), 7,93 (td, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,4 et 1,2, 2H, H arom), 7,54-6,87 (m, H arom), 6,68-6,56 (m, H arom), 4,52 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 5,7 et <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3,0, 1H, HC<sub>9</sub>), 4,25 (dd, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 7,1 et <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3,0, 1H, HC(Ph)-PPh<sub>2</sub>).

**RMN <sup>31</sup>P** (81 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta_{\text{ppm}}$ , J<sub>Hz</sub> : - 10,5 (- 10,3 dans THF), t, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 6,6.

**HFluCH(Ph)PiPr<sub>2</sub> (C26)**

**Suivi RMN <sup>31</sup>P** (81 MHz),  $\delta_{\text{ppm}}$  et "couleur" : iPr<sub>2</sub>PH : - 17,8 incolore → iPr<sub>2</sub>PLi : + 0,2 jaune vif → LiFluCH(Ph)PiPr<sub>2</sub> : + 6,2 rouge sang → HFluCH(Ph)PiPr<sub>2</sub> : + 7,9 bleu lagon.

Une expérience dans le THF-d<sub>8</sub> avec MesLi comme base pour former iPr<sub>2</sub>PLi a permis de caractériser LiFluC(H)(Ph)PiPr<sub>2</sub> par RMN <sup>1</sup>H (et <sup>31</sup>P).

**LiFluCH(Ph)PiPr<sub>2</sub>**

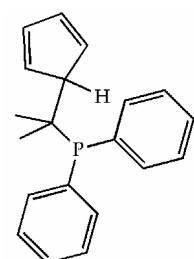
**RMN <sup>1</sup>H** (200 MHz, THF-d<sub>8</sub>),  $\delta_{\text{ppm}}$ , J<sub>Hz</sub> : 7,84 (d, J = 8,0, 2H, H arom), 7,70 (d, J = 7,6, 4H, H arom), 6,91 (t, J = 7,4), 6,77-6,67 (m, H arom), 6,25 (t, J = 6,8, H arom), 4,91 (d, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 6,5, HC(Ph)P), 1,02 (m, 1H, CH iPr), 0,74 (m, 12H, CH<sub>3</sub> iPr).

**RMN <sup>31</sup>P** (81 MHz, THF-d<sub>8</sub>),  $\delta_{\text{ppm}}$  : 6,2.

**HFluCH(Ph)PiPr<sub>2</sub>**

**RMN <sup>1</sup>H** (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>),  $\delta_{\text{ppm}}$ , J<sub>Hz</sub> : 8,66 (d, J = 7,0, 1H, H arom), 7,49 (d, J = 7,4, 1H, H arom), 7,41-7,10 (m, H arom), 6,90 (d, J = 6,9, 2H, H arom), 6,65 (d, J = 6,4, 3H, H arom), 4,22 et 3,97 (2m, 1H chacun, HC<sub>9</sub> et HC(Ph)P), 2,05 et 1,54 (2m, 1H chacun, CH iPr), 1,36 (m, 6H, CH<sub>3</sub> iPr), 0,86 (m, 6H, CH<sub>3</sub> iPr).

**RMN <sup>31</sup>P** (81 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta_{\text{ppm}}$  : 6,8 (7,9 dans THF).

**HCpCMe<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub> (C20)**

Dans cette procédure le fulvène est ajouté sur le phosphore de lithium et non l'inverse, lentement et à basse température (- 80°C) pour orienter la sélectivité (le problème ne se présentait pas pour les composés précédents) vers le produit d'addition et limiter l'action du phosphore en tant que base (sur les H des Me). Le lithien intermédiaire a été caractérisé par RMN en opérant dans le THF-d<sub>8</sub>

avec MesLi comme base. La phosphine finale est, comme les précédentes, extrêmement oxydable. De plus, lorsqu'il est évaporé sous vide, le produit formé se décompose, en reformant du 6,6-diméthylfulvène de départ.

#### LiCpCMe<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub><sup>(9)</sup>

RMN <sup>1</sup>H (200 MHz, THF-d<sub>8</sub>), δ<sub>ppm</sub>, J<sub>Hz</sub> : 7,63 (m, 4H, *o*-H Ph), 7,2-7,0 (m, 6H, *m,p*-H Ph), 6,16 (s, 4H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 1,65 (d, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 12,1, 6H, CH<sub>3</sub>).

RMN <sup>31</sup>P (81 MHz, THF-d<sub>8</sub>) δ<sub>ppm</sub> : 18,6 ; 21,5 (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>).

#### HCpCMe<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>

RMN <sup>31</sup>P (81 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ<sub>ppm</sub> : 20,1 et 14,9 (isomères) (34,4 et 34,2 oxydes).

RMN <sup>1</sup>H : complexe, présence de plusieurs isomères (plus les oxydes).

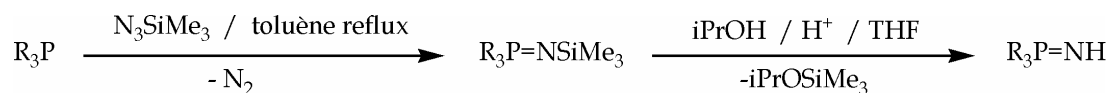
SM (EI) m/z : 293 (MH)<sup>+</sup>, 107 (M-PPh<sub>2</sub>)<sup>+</sup> ; oxyde HCpCMe<sub>2</sub>P(=O)PPh<sub>2</sub> : 308 (M')<sup>+</sup>, 202 (O=PPh<sub>2</sub>)<sup>+</sup>, 155 (M'-2Ph)<sup>+</sup>.

## 1.4 Azotures R'N<sub>3</sub>

Me<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub> (C3) est commercial. MesN<sub>3</sub> (C9) a été synthétisé selon une procédure décrite dans la littérature<sup>(10)</sup> et PhN<sub>3</sub> (C6) a été obtenu en suivant le même mode opératoire.

## 1.5 Phosphinimines R<sub>3</sub>P=NSiMe<sub>3</sub> et R<sub>3</sub>P=NH

Une réaction de Staudinger permet de convertir la phosphine R<sub>3</sub>P en N-triméthylsilylphosphinimine R<sub>3</sub>P=NSiMe<sub>3</sub> ; cette dernière est ensuite désilylée en R<sub>3</sub>P=NH.



### 1.5.a Procédure générale de synthèse de R<sub>3</sub>P=NSiMe<sub>3</sub> puis R<sub>3</sub>P=NH

A une solution de R<sub>3</sub>P (1 éq) dans le toluène dégazé (C = 1 M) on ajoute N<sub>3</sub>SiMe<sub>3</sub> dégazé (1,5 éq) à TA. Le mélange est porté au reflux de plusieurs heures à plusieurs jours jusqu'à disparition complète du signal du réactif en RMN <sup>31</sup>P. Le mélange est alors ramené à TA, évaporé puis trituré au pentane. R<sub>3</sub>P=NSiMe<sub>3</sub> est obtenu quantitativement sous la forme d'un solide blanc que l'on sèche sous vide.

A une suspension de R<sub>3</sub>PNSiMe<sub>3</sub> (1 éq) dans le THF (C = 1 M) est ajouté iPrOH (1,7 éq) non distillé (les traces d'eau catalysent la réaction) ; le mélange devient limpide.

Après ajout de quelques gouttes d' $\text{H}_2\text{SO}_4$  la réaction est immédiate, on observe un échauffement et la précipitation partielle du produit. Le mélange est évaporé et le résidu est lavé avec du pentane puis avec un mélange  $\text{Et}_2\text{O}$ /pentane 1/3 et séché longuement sous vide (traces de  $i\text{PrOH}$  difficiles à éliminer). On obtient la phosphinimine  $\text{R}_3\text{P}=\text{NH}$  sous forme d'une poudre blanche très sensible à l'humidité avec un rendement de 73% à 92% partant de la phosphine  $\text{R}_3\text{P}$ .

### 1.5.b N-triméthylsilyltriphénylphosphinimine $\text{Ph}_3\text{P}=\text{NH}$ (C18)

**suivi RMN  $^{31}\text{P}$  de la conversion  $\text{Ph}_3\text{P}$  en  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$**  : disparition du signal à - 5,4 ppm ( $\text{Ph}_3\text{P}$ ) et apparition d'un signal à - 1,3 ppm ( $\text{Ph}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ ).

**suivi RMN  $^{31}\text{P}$  de la conversion  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$  en  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{NH}$**  : disparition du signal à - 1,3 ppm ( $\text{Ph}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ ) et apparition d'un signal à + 26,2 ppm ( $\text{Ph}_3\text{P}=\text{NH}$ ).

rendement global 92%.

**RMN  $^1\text{H}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{ppm}}$ ,  $J_{\text{Hz}}$  : 7,67-7,58 et 7,47-7,32 (m, 15H, H arom), 1,92 (s large, 1H, H-N).

**RMN  $^{31}\text{P}$**  (81 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{ppm}}$  : 24,0.

### 1.5.c Tristertiobutylphosphinimine $t\text{Bu}_3\text{P}=\text{NH}$ (C12)

**suivi RMN  $^{31}\text{P}$  de la conversion  $t\text{Bu}_3\text{P}$  en  $t\text{Bu}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$**  : disparition du signal à 62,1 ppm ( $t\text{Bu}_3\text{P}$ ) et apparition d'un signal à 32,3 ppm ( $t\text{Bu}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ ).

**suivi RMN  $^{31}\text{P}$  de la conversion  $t\text{Bu}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$  en  $t\text{Bu}_3\text{P}=\text{NH}$**  : disparition du signal à 32,3 ppm ( $t\text{Bu}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ ) et apparition d'un signal à 68,9 ppm ( $t\text{Bu}_3\text{P}=\text{NH}$ ).

rendement global 73%.

**RMN  $^1\text{H}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{ppm}}$ ,  $J_{\text{Hz}}$  : 1,56 (d,  $^3J_{\text{HP}}=13,9$ , 27H, Me tBu). le H-N n'est pas visible.

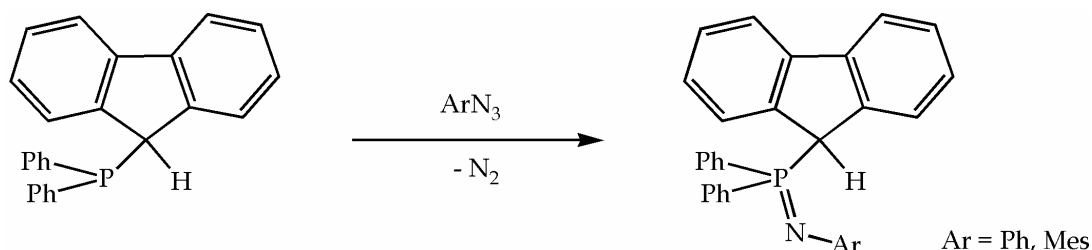
**RMN  $^{31}\text{P}$**  (81 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{ppm}}$  : 68,9 (10-uplet,  $^3J_{\text{PH}}=13,9$ ).

## 1.6 Chlorosilanes $\text{HR}_n\text{CpSiMe}_2\text{Cl}$ , $\text{R}_3\text{P}=\text{NSiMe}_2\text{Cl}$

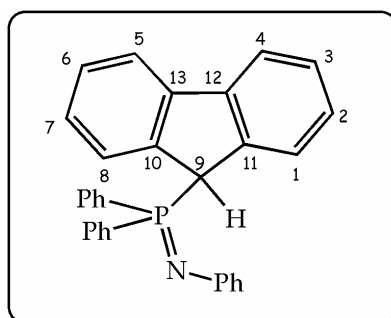
**$\text{HMe}_4\text{CpSiMe}_2\text{Cl}$  (C11)** est commercial. Il a été utilisé sans purification supplémentaire.  **$\text{HFluSiMe}_2\text{Cl}$  (C15)** a été synthétisé selon une procédure décrite dans la littérature<sup>(11)</sup>, et purifié par sublimation<sup>(12)</sup> (100°C/0,06 mmHg) ou cristallisation sélective (présence du produit secondaire  $(\text{HFlu})_2\text{SiMe}_2$ ).  **$\text{Ph}_3\text{P}=\text{NSiMe}_2\text{Cl}$  (C20)** a été obtenu par la même méthode mais non isolé engagé dans l'étape suivante.

## 2 Ligands

### 2.1 Ligands Cp-P=N



#### 2.1.a *N*-phényl(diphénylfluorényl)phosphinimine HFluPPh<sub>2</sub>NPh (C31)



Une solution dégazée de PhN<sub>3</sub> (0,58 g, 4,8 mmol, 1,1 éq) dans du toluène (10 mL) est ajoutée à une suspension de HFluPPh<sub>2</sub> (1,534 g, 4,4 mmol, 1 éq) dans le toluène dégazé (30 mL). Le mélange qui s'échauffe un peu est agité à TA (5h), puis le mélange est filtré et évaporé sous vide (l'excès de PhN<sub>3</sub> est ainsi éliminé, T<sub>éb</sub> ≤ 25°C/0,03 mmHg). Le solide jaune obtenu est solubilisé dans un mélange toluène/THF et mis à cristalliser à - 25°C. Une première cristallisation fournit le ligand avec un rendement de 56% (1,075 g), sous la forme de microcristaux.

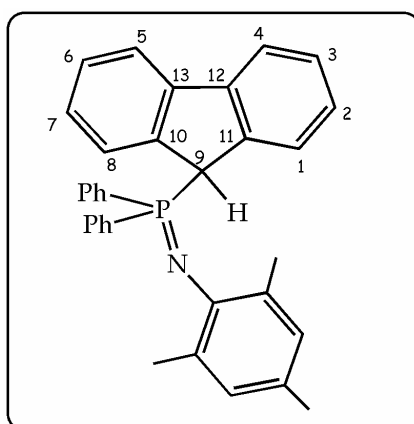
**RMN <sup>1</sup>H** (300 MHz, toluène-d<sub>8</sub>), δ<sub>ppm</sub>, J<sub>Hz</sub> : 7,68 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,5, 2H, HC<sub>1,8</sub> Flu), 7,42 (m, 4H, *o*-H Ph), 7,34 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,5, 2H, HC<sub>4,5</sub> Flu), 7,17 (m, *m*-H Ph-N), 7,10 (m, HC<sub>3,6</sub> Flu), 7,05 (m, *o*-H Ph-N), 7,00 (m, HC<sub>2,7</sub> Flu), 6,96 (m, *p*-H Ph-P), 6,86 (m, *m*-H Ph-P), 6,79 (m, *p*-H Ph-N), 5,09 (d, 1H, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 24,0, HC<sub>9</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C** (75,5 MHz, toluène-d<sub>8</sub>), δ<sub>ppm</sub>, J<sub>Hz</sub> : 151,7 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 3,0, C *ipso*-Ph-N), 142,2 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 4,5, C<sub>12,13</sub> Flu), 139,7 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 3,8, C<sub>10,11</sub> Flu), 132,4 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 8,3, *o*-CH Ph-P), 131,2 (d, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 2,3, *p*-CH Ph-P), 128,8 (*m*-CH Ph-N), 127,8 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 11,3, *m*-CH Ph-P), 127,5 (HC<sub>3,6</sub> Flu), 127,0 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 1,5, HC<sub>1,8</sub> Flu), 126,4 (d, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 2,3, HC<sub>2,7</sub> Flu), 123,3 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 18,9, *o*-CH Ph-N), 119,5 (HC<sub>4,5</sub> Flu), 117,3 (*p*-CH Ph-N), 49,8 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 75,5, HC<sub>9</sub> Flu).

**RMN <sup>31</sup>P** (81 MHz, toluène-d<sub>8</sub>), δ<sub>ppm</sub>, J<sub>Hz</sub> : 7,8 (d, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 24,0).

**SM (EI)**  $m/z$  : 441 (M)<sup>+</sup>, 276 (M-Flu)<sup>+</sup>, 165 (Flu)<sup>+</sup>.

**2.1.b *N*-mésityl(diphénylfluorényl)phosphinine HFluPPh<sub>2</sub>NMes (C34)**



Une solution dégazée de MesN<sub>3</sub> (1 g, 6,2 mmol, 1 éq) dans du toluène (5 mL) est ajoutée à une suspension de HFluPPh<sub>2</sub> (2,155 g, 6,15 mmol, 1 éq) dans du toluène dégazé (50 mL). Le mélange est agité à TA 24h puis évaporé et lavé au pentane froid. Le produit est obtenu sous la forme d'une poudre jaune pâle avec un rendement brut de 84% (2,497 g). Il peut être recristallisé dans du THF ou un mélange toluène/pentane.

**RMN <sup>1</sup>H** (200 MHz, THF-d<sub>8</sub>),  $\delta_{\text{ppm}}$ ,  $J_{\text{Hz}}$  : 7,46-6,94 (m, H arom), 6,48 (s, 2H, *m*-H Mes), 5,33 (d, 1H,  $^2J_{\text{PH}} = 24,0$ , HC<sub>9</sub>), 1,99 (s, 9H, *o*-, *p*-Me Mes).

**RMN <sup>31</sup>P** (81 MHz, THF-d<sub>8</sub>),  $\delta_{\text{ppm}}$  : - 3,7.

**RMN <sup>1</sup>H** (300 MHz, toluène-d<sub>8</sub>),  $\delta_{\text{ppm}}$ ,  $J_{\text{Hz}}$  : 7,65 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7,8$ , 2H, HC<sub>1,8</sub> Flu), 7,44 (m, 4H, *o*-H Ph), 7,37 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7,5$ , 2H, HC<sub>4,5</sub> Flu), 7,14 (tt,  $J = 7,5$  et 1,2, 2H, HC<sub>3,6</sub> Flu), 7,03 (td,  $J = 7,5$  et 1,2, 2H, HC<sub>2,7</sub> Flu), 6,95 (m, *p*-H Ph), 6,90 (m, *m*-H Ph), 6,85 (m, *m*-H Mes), 5,12 (d, 1H,  $^2J_{\text{HP}} = 24,0$ , HC<sub>9</sub>), 2,35 (d,  $J = 1,5$ , 6H, *o*-CH<sub>3</sub> Mes), 2,25 (d,  $J = 2,4$ , 3H, *p*-CH<sub>3</sub> Mes).

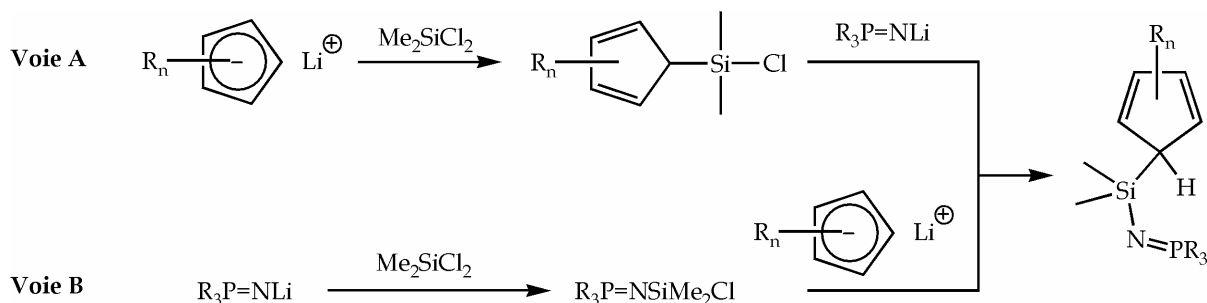
**RMN <sup>13</sup>C** (75,5 MHz, toluène-d<sub>8</sub>),  $\delta_{\text{ppm}}$ ,  $J_{\text{Hz}}$ : 145,4 (*ipso*-C Mes), 142,2 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 4,5$ , C<sub>12,13</sub> Flu), 140,2 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 3,8$ , C<sub>10,11</sub> Flu), 131,9 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 8,3$ , *o*-CH Ph), 131,6 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 6,8$ , *o*-C Mes ?), 130,8 (d,  $^4J_{\text{CP}} = 3,0$ , *p*-CH Ph), 129,9 (s, *p*-C Mes ?), 128,7 (d,  $^4J_{\text{CP}} = 2,3$ , *m*-CH Mes), 127,5 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 10,6$ , *m*-CH Ph), 127,2 (d,  $^5J_{\text{PC}} = 2,3$ , HC<sub>3,6</sub> Flu), 126,8 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 3,0$ , HC<sub>1,8</sub> Flu), 126,3 (d,  $^4J_{\text{PC}} = 2,3$ , HC<sub>2,7</sub> Flu), 119,5 (d,  $^4J_{\text{PC}} = 1,5$ , HC<sub>4,5</sub> Flu), 53,0 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 65,7$ , HC<sub>9</sub> Flu), 21,6 (d,  $^4J_{\text{PC}} = 1,5$ , *o*-CH<sub>3</sub> Mes), 20,5 (d,  $^6J_{\text{PC}} = 0,8$ , *p*-CH<sub>3</sub> Mes). *ipso*-C Ph non visible.

**RMN <sup>31</sup>P** (81 MHz),  $\delta_{\text{ppm}}$  : - 1,7 (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, toluène-d<sub>8</sub>), - 2,4 (pentane).

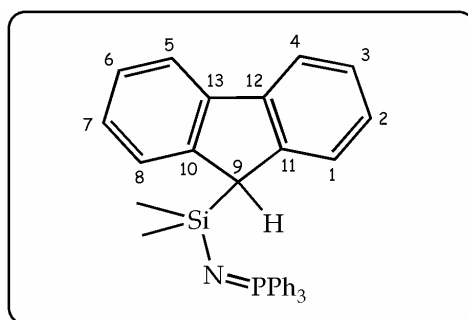
**SM (EI)**  $m/z$  : 483 (M)<sup>+</sup>, 318 (M-Flu)<sup>+</sup>, 240 (M-Flu-Ph)<sup>+</sup>, 165 (Flu)<sup>+</sup>.

**RX** : voir en Annexe.

## 2.2 Ligands Cp-Si-N=P



### 2.2.a *N*-(diméthylfluorényl)silyltriphénylphosphinimine HFluSiMe<sub>2</sub>NPPh<sub>3</sub> (C33)



#### Voie A

Du MeLi (1,5 mL, 1,4 M dans Et<sub>2</sub>O, 2,1 mmol, 1,07 éq) est ajouté à - 100°C à une suspension de Ph<sub>3</sub>PNH (0,403 g, 1,96 mmol, 1 éq) dans le THF (5 mL). Le mélange réactionnel ramené à TA forme une solution limpide jaune-orange qui est ajoutée à - 100°C à une solution de FluSiMe<sub>2</sub>Cl (0,508 g, 1,96 mmol, 1 éq) dans le THF (5 mL). L'ensemble est ramené à TA, agité plusieurs heures puis évaporé sous vide. Le résidu est lavé au pentane et repris dans du toluène pour recristallisation. Rendement brut : 79,4% (0,778 g).

#### Voie B "one pot"

A une suspension de Ph<sub>3</sub>PNH (0,520 g, 1,93 mmol, 1 éq) dans le THF (5 ml) est ajouté du MeLi (1,4 mL, 1,4 M dans Et<sub>2</sub>O, 1,02 éq) à - 100°C. Le mélange se clarifie, il est ramené à TA puis ajouté à - 100°C à une solution de Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> (qui est soigneusement dégazé) (4 mL, 33 mmol, 17 éq) dans le THF (3 mL). Le mélange est ramené à TA, agité plusieurs heures puis évaporé sous vide. Au résidu huileux blanc solubilisé dans du THF (10 mL) est ajoutée à - 100°C une solution de fluorényllithium obtenue par addition à - 100°C de BuLi (1,3 mL, 1,6 M dans l'hexane, 1,08 éq) à une solution de fluorène (0,391 g, 1,92 mmol, 1 éq) dans le THF (5 mL). Après évaporation, extraction au toluène, évaporation, lavage au pentane, le produit est solubilisé dans le toluène pour cristallisation. Les deux premières cristallisations fournissent le produit avec 18% de rendement (0,35 g).



**RMN  $^1\text{H}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{ppm}}$ ,  $J_{\text{Hz}}$  : 7,82 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7,4$ , 2H,  $\text{HC}_{1,8}$  Flu), 7,67 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7,4$ , 2H,  $\text{HC}_{4,5}$  Flu), 7,49-7,27 (m, 4H,  $\text{HC}_{2,3,6,7}$  Flu), 3,97 (s, 1H,  $\text{HC}_9$  Flu), - 0,11 (s, 6H, Me).

dans  $\text{C}_6\text{D}_6$  (peu soluble) : 7,83-7,78, 7,59-7,39, 7,35-7,22, 7,06-6,95 (m, H arom.), 4,09 (s, 1H,  $\text{HC}_9$ ), 0,14 (s, 6H, Me).

**RMN  $^{13}\text{C}$**  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{ppm}}$ ,  $J_{\text{Hz}}$  : 147,1 et 140,7 ( $\text{C}_{10-13}$  Flu), 134,8 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 103$ , *ipso*-C Ph), 132,0 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 11$ , *m*-CH Ph), 130,9 (d,  $^4J_{\text{PC}} = 2$ , *p*-CH Ph), 128,2 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 11$ , *o*-CH Ph), 125,5, 124,8, 124,4, 119,6 ( $\text{HC}_{1-8}$  Flu), 46,8 ( $\text{HC}_9$  Flu), 1,1 ( $\text{CH}_3$   $\text{Me}_2\text{Si}$ ).

**RMN  $^1\text{H}$**  (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ),  $\delta_{\text{ppm}}$ ,  $J_{\text{Hz}}$  : 7,82 (m, 2H,  $\text{HC}_{1,8}$  Flu), 7,79 (m, 2H,  $\text{HC}_{4,5}$  Flu), 7,44 (m, 4H, *o*-H Ph), 7,30 et 7,25 (m, 4H,  $\text{HC}_{3,6}$  et  $\text{HC}_{2,7}$  Flu), 7,02 (m, 9H, *p,m*-H Ph), 4,08 (s, 1H,  $\text{HC}_9$  Flu), 0,14 (s, 6H,  $\text{CH}_3$   $\text{SiMe}_2$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}$**  (75,5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ),  $\delta_{\text{ppm}}$ ,  $J_{\text{Hz}}$  : 148,2 ( $\text{C}_{10,11}$  Flu), 142,0 ( $\text{C}_{12-13}$  Flu), 136,0 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 103,4$ , *ipso*-C Ph), 132,8 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 10,6$ , *o*-CH Ph), 131,5 (d,  $^4J_{\text{PC}} = 3,0$ , *p*-CH Ph), 128,9 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 12,1$ , *m*-CH Ph), 126,4 ( $\text{HC}_{2,7}$  Flu), 125,8 ( $\text{HC}_{1,8}$  Flu), 125,5 ( $\text{HC}_{3,6}$  Flu), 120,7 ( $\text{HC}_{4,5}$  Flu), 47,7 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 5,3$ ,  $\text{HC}_9$  Flu), 2,1 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 0,8$ ,  $\text{CH}_3$   $\text{Me}_2\text{Si}$ ).

**RMN  $^{31}\text{P}$**  (81 MHz),  $\delta_{\text{ppm}}$  : 1,3 ( $\text{CDCl}_3$ ), 0,5 ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ).

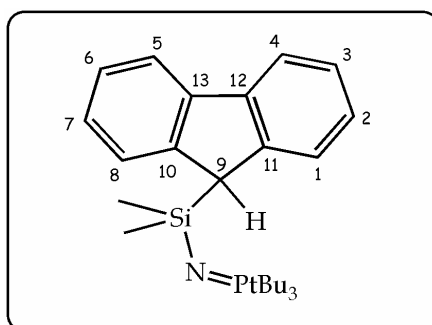
**SM** (EI)  $m/z$  : 484 (M-Me) $^+$ , 334 (M-Flu) $^+$ , 276 (M-FluSiMe $_2$ ) $^+$ , 166 (M-SiMe $_2$ NPPh $_3$ ) $^+$ .

$T_{\text{fus}} = 168^\circ\text{C}$ .

**solubilité** : insoluble dans le pentane, partiellement à modérément soluble dans le THF, toluène,  $\text{CDCl}_3$ .

**RX** : voir en *Annexe*.

### 2.2.b N-(diméthylfluorényl)silyltertiobutylphosphinimine HFluSiMe $_2$ NPtBu $_3$ (C27)



**Voie A.** Du MeLi (0,8 mL, 1,4 M in  $\text{Et}_2\text{O}$ , 1,1 éq) est ajouté à  $-80^\circ\text{C}$  à une suspension de  $\text{tBu}_3\text{PNH}$  (0,218 g, 1 mmol, 1 éq) dans le THF (3 mL). La solution limpide incolore résultante est agitée à TA 0,5h puis ajoutée à  $-80^\circ\text{C}$  à une solution de  $\text{HFluSiMe}_2\text{Cl}$  (0,328 g, pureté 78%, 1 mmol) dans le THF (1,5 mL). Le mélange est ramené à TA et agité une nuit. Après évaporation le produit est extrait au pentane dans lequel il est mis à cristalliser. Une première cristallisation donne le produit pur avec un rendement de 28%.

Le produit est extrêmement sensible à l'hydrolyse, il se décompose très rapidement en solution, c'est pourquoi on doit limiter au maximum les manipulations et cristalliser le plus rapidement.



**RMN  $^1\text{H}$**  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ),  $\delta_{\text{ppm}}$ ,  $J_{\text{Hz}}$  : 7,80 (m, 2H,  $\text{HC}_{4,5}$  Flu), 7,75 (m, 2H,  $\text{HC}_{1,8}$  Flu), 7,30 (m, 4H,  $\text{HC}_{2,3,6,7}$  Flu), 3,84 (s, 1H,  $\text{HC}_9$  Flu), 0,77 (d,  $^3J_{\text{HP}} = 12,4$ , 27H, Me tBu), 0,61 (s, 6H, Me  $\text{SiMe}_3$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}$**  (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ),  $\delta_{\text{ppm}}$ ,  $J_{\text{Hz}}$  : 148,7 ( $\text{C}_{10,11}$  Flu), 142,0 ( $\text{C}_{12,13}$  Flu), 126,2 ( $\text{HC}_{2,7}$  Flu), 125,2 ( $\text{HC}_{1,8}$  Flu), 125,1 ( $\text{HC}_{3,6}$  Flu), 120,3 ( $\text{HC}_{4,5}$  Flu), 48,6 ( $\text{HC}_9$  Flu), 39,8 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 53,0$ ,  $\text{C}^{\text{IV}}$  tBu), 29,5 (Me tBu), 4,6 (Me  $\text{SiMe}_2$ ).

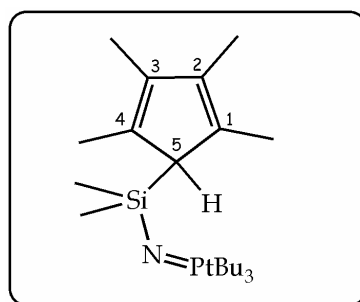
**RMN  $^{31}\text{P}$**  (81 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ),  $\delta_{\text{ppm}}$ ,  $J_{\text{Hz}}$  : 34,4 (10-uplet,  $^3J_{\text{PH}} = 12,8$ ).

$T_{\text{fus}} = 176^\circ\text{C}$ .

**solubilité** : moyenne à bonne solubilité dans les solvants usuels.

**RX** : voir en *Annexe*.

### 2.2.c N-(diméthyl)(tétraméthylcyclopentadiényl)silyltriméthylphosphinimine $\text{HMe}_4\text{CpSiMe}_2\text{NPtBu}_3$ (C23)



A une suspension de  $\text{tBu}_3\text{PNH}$  (1,514 g, 6,97 mmol, 1 éq) dans le toluène (30 mL) on ajoute à  $-30^\circ\text{C}$  du  $\text{BuLi}$  (1,6 M dans l'hexane, 4,5 mL, 7,20 mmol, 1,03 éq). Le mélange, laissé sous agitation à TA pendant 1h, devient une solution jaune pâle.  $\text{HCpMe}_4\text{SiMe}_2\text{Cl}$  (1,54 mL, 6,97 mmol, 1 éq) dégazé est dilué dans du toluène (10 mL), puis ajouté à la solution de  $\text{tBu}_3\text{PNLi}$  à TA. Après 0,5h d'agitation le mélange est filtré, le filtrat concentré est mis à cristalliser à  $-10^\circ\text{C}$ . Une première cristallisation conduit au produit sous la forme de cristaux incolores avec un rendement de 15 à 20%. Lors des cristallisations suivantes le produit d'hydrolyse apparaît, et le phénomène est accentué en présence d'autres solvants pourtant fraîchement distillés. Le produit est extrêmement sensible à l'hydrolyse, il se décompose très rapidement en solution, c'est pourquoi on doit limiter au maximum les manipulations et cristalliser le plus rapidement.

**RMN  $^1\text{H}$**  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ),  $\delta_{\text{ppm}}$ ,  $J_{\text{Hz}}$  : 2,85 (s, 1H,  $\text{HC}_5$ ), 2,30 (s, 6H, Me- $\text{C}_{1,4}$ ), 2,01 (s, 6H, Me- $\text{C}_{2,3}$ ), 1,19 (d,  $^3J_{\text{HP}} = 12,5$ , 27H, Me tBu), 0,62 (s, 6H, Me Si).

**RMN  $^{13}\text{C}$**  (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ),  $\delta_{\text{ppm}}$ ,  $J_{\text{Hz}}$  : 134,3, 134,2 ( $\text{C}_{1-4}$ ), 60,6 ( $\text{C}_5\text{H}$ ), 39,9 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 53,7$ ,  $\text{C}^{\text{IV}}$  tBu), 29,3 (Me tBu), 15,6 (Me- $\text{C}_{1,4}$ ), 11,8 (Me- $\text{C}_{2,3}$ ), 5,9 (Me Si).

**RMN  $^{31}\text{P}$**  (81 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ),  $\delta_{\text{ppm}}$  : 33,3 (10-uplet,  $^3J_{\text{PH}} = 12,5$ ).

$T_{\text{fus}} = 146^\circ\text{C}$ .

**SM** (EI)  $m/z$  : 395 ( $\text{M}^+$ ), pics à 380 ( $\text{M-Me}^+$ ), 338 ( $\text{M-tBu}^+$ ), 322 ( $\text{M-Me-tBu}^+$ ), 282 ( $\text{M-2 tBu}^+$ ), 274 ( $\text{M-Me}_4\text{Cp}^+$ ), 120 ( $\text{Me}_4\text{Cp}^+$ ), 57 ( $\text{tBu}^+$ ).

**solubilité** : bonne à excellente solubilité dans les solvants usuels.

**RX** : voir en *Annexe*.

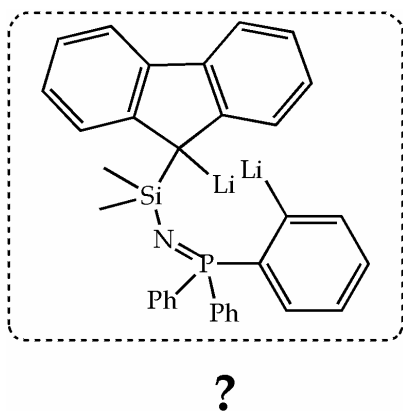
### 3 Complexes

#### 3.1 Précurseurs métalliques

Le tétrakis(diéthylamino)zirconium  $\text{Zr}(\text{NEt}_2)_4$ , le tétrakis(diméthylamino)titanium  $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ , et le tétrabenzylzirconium  $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$  sont commerciaux. Le dichlorobis(diéthylamino)bistétrahydrofuranezirconium  $\text{ZrCl}_2(\text{NEt}_2)_2(\text{THF})_2^{(13)}$  et le tétrachlorobistétrahydrofuranezirconium  $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2^{(14)}$  ont été synthétisés d'après les procédures décrites dans la littérature. Le butyllithium **BuLi**, et le méthyllithium **Meli** sont commerciaux (BuLi 1,6 M dans l'hexane et MeLi 1,4 M dans l'éther) ; le mésityllithium **MesLi**, l'hexadiméthylsilazane de lithium **LiHMDS** ont été synthétisés d'après des procédures utilisées au laboratoire.

#### 3.2 Lithiation

##### 3.2.a. $[\text{FluSiMe}_2\text{NP}(\text{Ph})_2\text{Ar}]\text{Li}_2$ (C33) ?



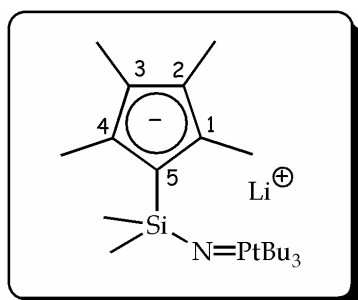
A une solution du ligand (170 mg, 0,34 mmol, 1 éq) dans le THF (3 mL) on ajoute à  $-80^\circ\text{C}$  une solution de MesLi (43 mg, 0,34 mmol, 1 éq) dans le THF (3 mL). La solution se colore en orange et est admise à TA, puis une seconde solution de MesLi (50 mg, 0,40 mmol, 1,2 éq) dans le THF (5 mL) est ajoutée à TA sur le mélange précédent. Le mélange résultant est agité 1h à TA. L'isolement (évaporation, extraction) du produit qui s'avère instable n'a pas abouti. La réaction a également été menée dans le THF- $d_8$  (suivi par RMN  $^1\text{H}$ ).

**Suivi RMN  $^{31}\text{P}$**  (81 MHz),  $\delta_{\text{ppm}}$  : initialement ligand à 0,9  $\rightarrow$  après ajout d'1 éq MesLi 2 signaux 50/50 : 0,9/8,4  $\rightarrow$  après ajout d'1 éq de plus de MesLi : 1 seul signal à 8,4.

**RMN  $^1\text{H}$**  (200 MHz, THF- $d_8$ )  $\delta_{\text{ppm}}$ ,  $J_{\text{Hz}}$  : zone aromatique complexe : 7,93 (d,  $J_{\text{HH}} = 7,4$ ), 7,84-7,68 (m), 7,52-7,28 (m), 6,89 (t,  $J_{\text{HH}} = 6,9$ ), 6,57 (t,  $J_{\text{HH}} = 6,9$ ) ; 0,26 (s, 6H, Me).

**RMN  $^{31}\text{P}$**  (81 MHz, THF- $d_8$ )  $\delta_{\text{ppm}}$  : 8,3.

### 3.2.b $\text{LiMe}_4\text{CpSiN=PtBu}_3$ (C23)



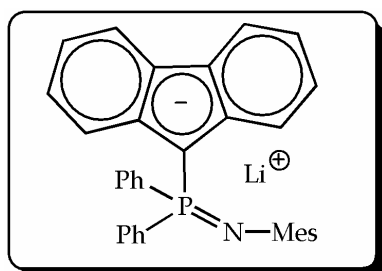
A une solution du ligand (100 mg, 0,25 mmol, 1 éq) dans le THF (2,5 mL) on ajoute à  $-80^\circ\text{C}$  du BuLi (170  $\mu\text{L}$ , 1,6 M dans l'hexane, 0,27 mmol, 1,09 éq). Le mélange qui se colore légèrement en jaune est agité 1h à TA. La réaction a également été réalisée en tube RMN dans le THF- $d_8$  (suivi RMN  $^1\text{H}$ ), avec un léger excès de base MesLi. La déprotonation n'est pas immédiate (environ 20 min).

**RMN  $^1\text{H}$**  (200 MHz, THF- $d_8$ )  $\delta_{\text{ppm}}$ ,  $J_{\text{Hz}}$ : 2,10 (s, 6H, Me- $\text{C}_{1,4}$ ), 1,85 (s, 6H, Me- $\text{C}_{2,3}$ ), 1,19 (d,  $^3J_{\text{HP}} = 12,5$ , 27H, Me tBu), 0,24 (s, 6H, Me Si).

**RMN  $^{31}\text{P}$**  (81 MHz, THF- $d_8$ )  $\delta_{\text{ppm}}$ ,  $J_{\text{Hz}}$ : 27,3 (10-uplet,  $^3J_{\text{PH}} = 12,5$ ).

*Remarque : pour faciliter la comparaison avec le ligand protoné et les complexes on a conservé la numérotation initiale pour les carbones du Cp.*

### 3.2.c $\text{LiFluP(Ph)}_2=\text{NMes}$ (C34)



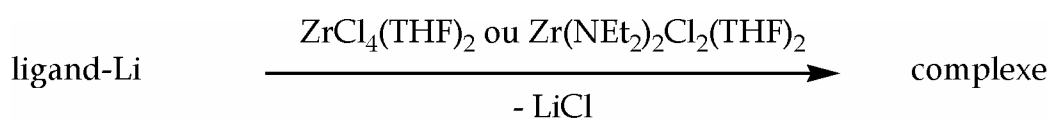
A une solution du ligand (135 mg, 0,28 mmol, 1 éq) dans le THF (10 mL) on ajoute à  $-80^\circ\text{C}$  du BuLi (180  $\mu\text{L}$ , 1,6M dans l'hexane, 0,29 mmol, 1,03 éq). Le mélange qui se colore en orange est agité 1h à TA.

La réaction est également réalisée en tube dans le THF- $d_8$  (suivi RMN  $^1\text{H}$ ) avec un léger excès de base LiHMDS.

**RMN  $^1\text{H}$**  (200 MHz, THF- $d_8$ ),  $\delta_{\text{ppm}}$ ,  $J_{\text{Hz}}$ : 7,95 (d, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 7,2$ , H arom.), 7,53-7,43, 7,29-7,09, 6,76-6,61 (m, H arom), 6,53 (s, 2H, *m*-H Mes), 2,05 (d,  $J = 2,6$ , 3H, *p*-Me Mes), 1,77 (d,  $J = 1,4$ , 6H, *o*-Me Mes).

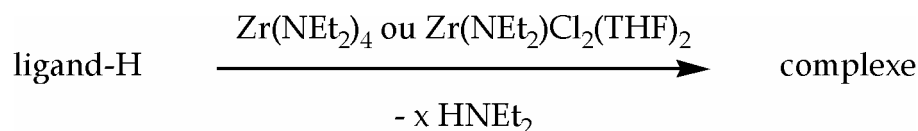
**RMN  $^{31}\text{P}$**  (81 MHz, THF- $d_8$ ),  $\delta_{\text{ppm}}$ : 1,7.

## 3.3 Transmétallation



Aucune complexation n'a été observée avec les deux modèles de ligands ( $\text{HFluPPh}_2\text{NMes}$  et  $\text{HMe}_4\text{CpSiMe}_2\text{NPtBu}_3$ ) dans les différentes conditions utilisées (température basse, ambiante, chauffage ; solvant  $\text{Et}_2\text{O}$ , THF, toluène), que ce soit avec  $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$  ou  $\text{Zr}(\text{NEt}_2)_2\text{Cl}_2(\text{THF})_2$ .

### 3.4 Amine élimination



#### 3.4.a Procédure générale pour le précurseur métallique Zr(NEt<sub>2</sub>)<sub>4</sub> (d'après Hermann<sup>(15, 16)</sup>) appliquée à tous les ligands

Le précurseur métallique (1 éq) est ajouté à TA à une solution du ligand (1 éq) dans le toluène. Le mélange est ensuite chauffé à reflux pendant plusieurs jours.

Le suivi régulier par RMN <sup>31</sup>P et <sup>1</sup>H montre l'absence de réaction.

#### **Variantes**

La réaction est réalisée sans solvant (inspiré de Petersen<sup>(17)</sup>) avec chauffage à 120°C pendant 36h.

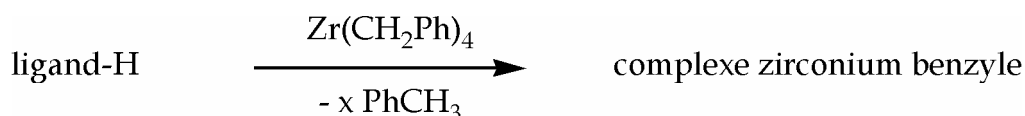
Des mises sous vide périodiques pour favoriser le départ de l'amine ont été réalisées.

#### 3.4.b Procédure générale pour le précurseur métallique Zr(NEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub> appliquée à tous les ligands

Les solutions du ligand (1 éq) et du précurseur métallique (1 éq) dans C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> sont mélangées à TA.

Le suivi régulier par RMN <sup>31</sup>P et <sup>1</sup>H montre l'absence de réaction pour les deux modèles de ligands.

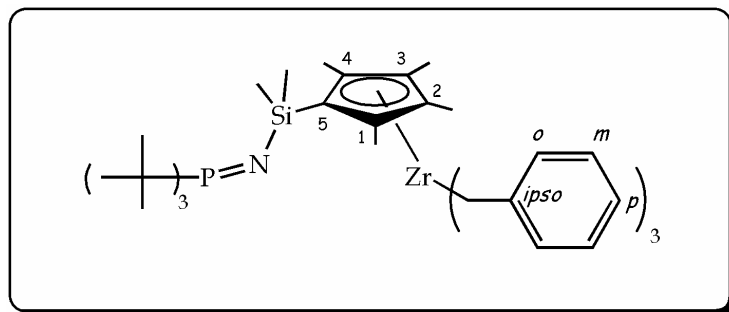
### 3.5 Alcane élimination



#### 3.5.a Procédure générale (adaptée de Marks<sup>(18)</sup>)

La réaction est conduite à l'abri de la lumière (dégradation du précurseur métallique). Le ligand (1 éq) et le précurseur métallique (1,7 éq) sont introduits dans un tube RMN, puis le toluène-d<sub>8</sub> (0,75 mL, d'où C = 0,1 M) est ajouté sur le mélange des deux poudres à TA. Le mélange, hétérogène au départ, est porté à 90°C, température à laquelle tout devient soluble. La solution initialement orange fonce rapidement, devient marron foncé. Un peu de précipité se forme. L'avancement de la réaction est suivi par RMN <sup>31</sup>P. Le temps de réaction est assez long (environ 100h).

### 3.5.b $[Me_4CpSiN=PtBu_3]Zr(CH_2Ph)_3$ (C44)



La réaction est réalisée à l'abri de la lumière en tube.  $HMe_4CpSiNPtBu_3$  (31 mg, 0,08 mmol, 1 éq) et  $Zr(CH_2Ph)_4$  (60 mg, 0,13 mmol, 1,6 éq) sont mélangés dans un tube RMN. Le toluène- $d_8$  (0,75 mL) est ajouté sur le mélange des 2 poudres. La solution orange obtenue est chauffée à  $90^\circ C$  jusqu'à la conversion totale du ligand en complexe (100h). La réaction est suivie par RMN  $^{31}P$  (ligand à 33,4 ppm et complexe à + 34,1 ppm) et  $^1H$  (disparition du HCp).

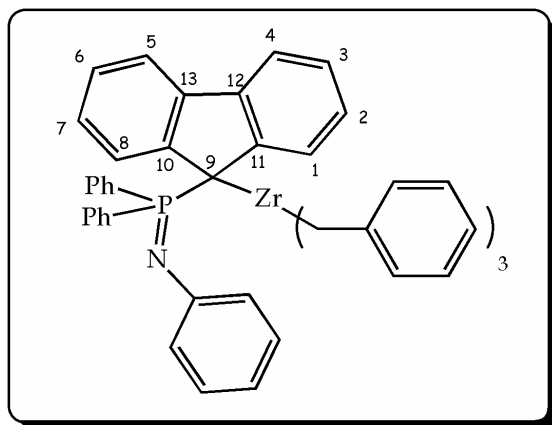
**RMN  $^1H$**  (400 MHz, toluène- $d_8$ )  $\delta_{ppm}$ ,  $J_{Hz}$  : 7,16-6,94 (H arom), 6,64 (d,  $J = 7,2$ , 6H, *o*-CH Bn), 2,29 (s, 6H,  $CH_3-C_{1,4}$ ), 1,94 (s, 6H,  $CH_2$  Bn), 1,80 (s, 6H,  $CH_3-C_{2,3}$ ), 1,13 (d,  $^3J_{PH} = 12,7$ , 27H, Me tBu), 0,68 (s, 6H, Me Si).

**RMN  $^{31}P$**  (81 MHz, toluène- $d_8$ )  $\delta_{ppm}$ ,  $J_{Hz}$  : 34,1 (10-uplet,  $^3J_{PH} = 12,7$ ).

**RMN  $^{13}C$**  (100 MHz, toluène- $d_8$ )  $\delta_{ppm}$ ,  $J_{Hz}$  : 145,3 (*ipso*-C Bn), 129,0 (*m*-CH Bn), 128,5 (*o*-CH Bn), 126,5 (*ipso*-C Cp), 126,1 ( $C_{2,3}$  Cp), 125,3 ( $C_{1,4}$  Cp), 122,8 (*p*-CH Bn), 72,4 ( $CH_2$  Bn), 40,4 (d,  $^1J_{PC} = 53,6$ ,  $C^{IV}$  tBu), 29,5 ( $CH_3$  tBu), 15,5 ( $CH_3-C_{1,4}$ ), 11,6 ( $CH_3-C_{2,3}$ ), 7,8 ( $CH_3$  Si).

**RX** : voir en Annexe.

### 3.5.c $[FluP(Ph)_2=NPh]Zr(CH_2Ph)_3$ (C52)



La réaction est réalisée à l'abri de la lumière en tube.  $HFluPPh_2NPh$  (44 mg, 0,1 mmol, 1 éq) et  $Zr(CH_2Ph)_4$  (77,5 mg, 0,1 mmol, 1 éq) sont mélangés dans un tube RMN. Le toluène- $d_8$  (0,75 mL) est ajouté sur le mélange des 2 poudres. La solution orange

obtenue est chauffée à 90°C jusqu'à la conversion totale du ligand en complexe (5h). La réaction est suivie par RMN  $^{31}\text{P}$  (ligand à 7,8 ppm et complexe à 21,3 ppm) et  $^1\text{H}$  (disparition du HC<sub>9</sub>).

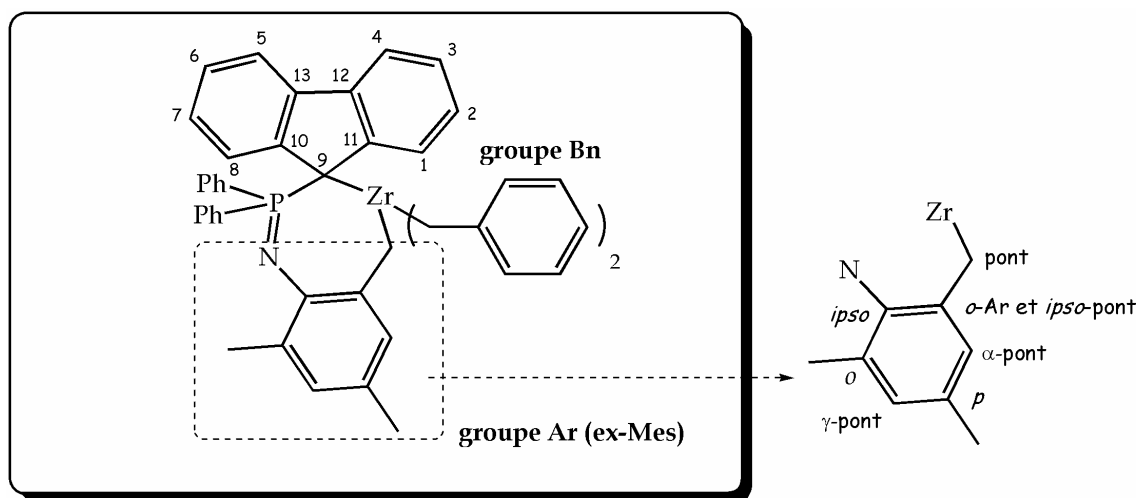
**RMN  $^1\text{H}$**  (300 MHz, toluène- $d_8$ )  $\delta_{\text{ppm}}$ ,  $J_{\text{Hz}}$  : 7,99 (d,  $J = 7,8$ , 2H, HC<sub>4,5</sub> Flu), 7,20 (HC<sub>3,6</sub> Flu), 7,13 (HC<sub>2,7</sub> Flu +  $o$ -H Ph-P), 6,98 ( $m$ -H Bn), 6,95 (HC<sub>1,8</sub> Flu +  $m$ -H Ph-P), 6,91 ( $p$ -H Ph-P), 6,83 ( $p$ -H Bn), 6,51 (d,  $J = 7,2$ , 6H,  $o$ -H Bn), 2,07 (s, CH<sub>2</sub> Bn).

**RMN  $^{13}\text{C}$**  (75,5 MHz, toluène- $d_8$ )  $\delta_{\text{ppm}}$ ,  $J_{\text{Hz}}$  : 146,1 (*ipso*-C Bn), 141,3 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 6,8$ , C<sub>10,11</sub> Flu), 137,1 (C<sub>12,13</sub> Flu masqué par toluène), 132,8 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 9,8$ ,  $o$ -CH Ph-Ph), 132,4 (d,  $^4J_{\text{PC}} = 3,0$ ,  $p$ -CH Ph-P), 128,9 ( $m$ -CH Bn), 127,7 ( $o$ -CH Bn), 126,3 (HC<sub>2,7</sub> Flu), 126,1 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 8,3$ ,  $m$ -CH Ph-P), 123,2 (HC<sub>3,6</sub> Flu), 122,3 ( $p$ -CH Bn), 120,7 (HC<sub>4,5</sub> Flu), 120,1 (HC<sub>1,8</sub> Flu), 79,7 (CH<sub>2</sub> Bn), 56,0 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 96,6$ , C<sub>9</sub> Flu).

**RMN  $^{31}\text{P}$**  (81 MHz, toluène- $d_8$ )  $\delta_{\text{ppm}}$ ,  $J_{\text{Hz}}$  : 21,3.

**RX** : voir en *Annexe*.

### 3.5.d [FluP(Ph)<sub>2</sub>=NAr'- $o$ -CH<sub>2</sub>]Zr(CH<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub> (C48)



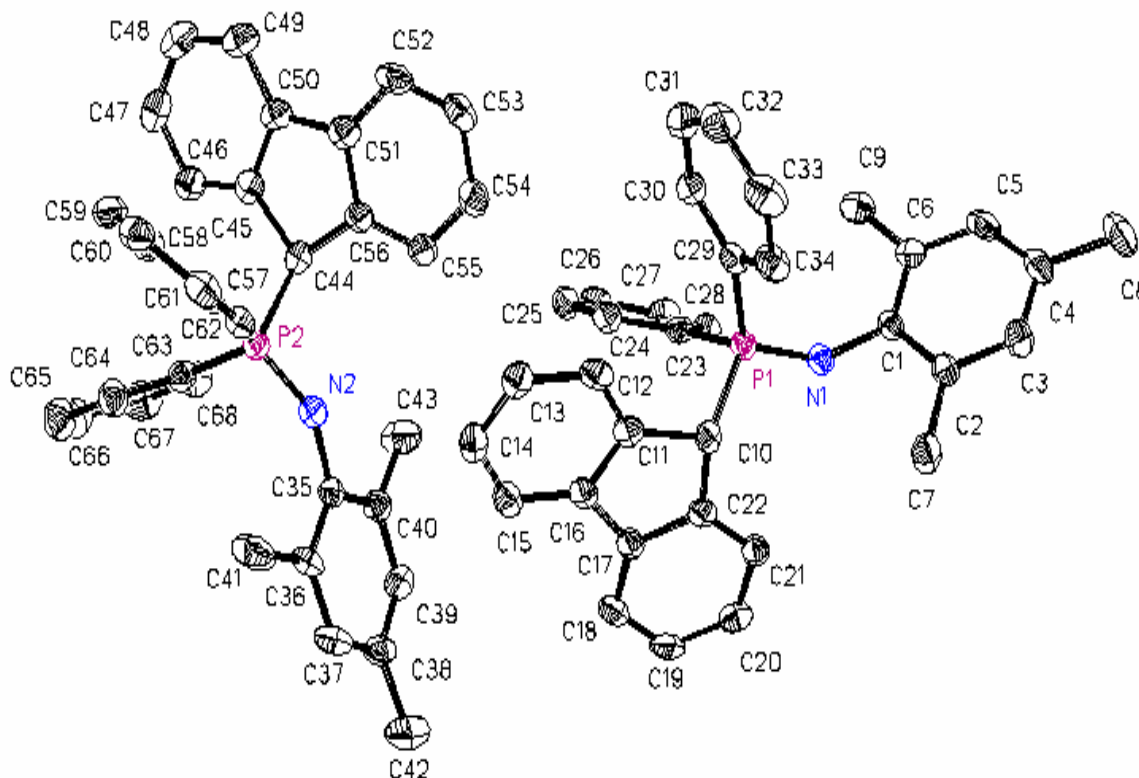
La réaction est réalisée à l'abri de la lumière en tube. HFluPPh<sub>2</sub>NMes (36 mg, 0,08 mmol, 1 éq) et Zr(CH<sub>2</sub>Ph)<sub>4</sub> (58 mg, 0,13 mmol, 1,7 éq) sont mélangés dans un tube RMN. Le toluène- $d_8$  (0,75 mL) est ajouté sur le mélange des 2 poudres. La solution orange obtenue est chauffée à 90°C jusqu'à la conversion totale du ligand en complexe (100h). La réaction est suivie par RMN  $^{31}\text{P}$  (ligand à - 2,0 ppm et complexe à + 15,1 ppm) et  $^1\text{H}$  (disparition du HC<sub>9</sub>).

**RMN  $^1\text{H}$**  (400 MHz, toluène- $d_8$ )  $\delta_{\text{ppm}}$ ,  $J_{\text{Hz}}$  : 7,98 (d,  $J = 7,8$ , 2H, HC<sub>4,5</sub> Flu), 7,52 (m, 4H,  $o$ -H Ph), 7,18 (m, HC<sub>3,6</sub> Flu), 7,03 (m, 2H,  $p$ -H Ph), 6,96 (m,  $m$ -H Bn), 6,94 (m, HC<sub>2,7</sub> Flu), 6,90 (m,  $m$ -H Ar en  $\alpha$  du pont +  $m$ -H Ph), 6,86 (m,  $p$ -CH Bn), 6,69 ( $m$ -H Ar en  $\gamma$  du pont), 6,68 (m, 2H, HC<sub>1,8</sub> Flu), 5,94 (d,  $J=8,0$ , 4H,  $o$ -CH Bn), 2,30 (s, 3H,  $p$ -CH<sub>3</sub> Ar), 2,08 (s, 3H,  $o$ -CH<sub>3</sub> Ar), 1,80 (s, 2H, CH<sub>2</sub> pont) , 1,47 et 1,49 (2 s, 4H au total, CH<sub>2</sub> Bn).

---

**RMN  $^{13}\text{C}$**  (100 MHz, toluène- $d_8$ )  $\delta_{\text{ppm}}$ ,  $J_{\text{Hz}}$  : 145,9 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 6,5$ , *ipso*-C Ar), 144,8 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 15,6$ , *o*-C Ar *ipso*-pont), 142,3 (*ipso*-C Bn), 141,8 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 7,8$ , C<sub>10,11</sub> Flu), 136,8 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 10,0$ , C<sub>12,13</sub> Flu), 132,8 (d,  $J_{\text{PC}} = 8,0$ , *p*-C Ar), 132,5 (d,  $J = 9,9$ , *o*-CH Ph), 132,0 (d,  $J = 2,8$ , *p*-CH Ph), 130,5 (*m*-CH Bn), 128,3 (*m*-CH Ar en  $\alpha$  du pont), 128,6 (*m*-CH Ph), 127,5 (*m*-CH Ar en  $\gamma$  du pont), 127,0 (*o*-CH Bn), 125,3 (d,  $^4J_{\text{PC}} = 1,2$ , HC<sub>2,7</sub> Flu), 125,0 (d,  $J = 1,7$ , *o*-C Ar), 122,8 (*p*-CH Bn), 122,5 (HC<sub>3,6</sub> Flu), 121,0 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 1,3$ , HC<sub>1,8</sub> Flu), 120,5 (HC<sub>4,5</sub> Flu), 74,5 (CH<sub>2</sub> Bn), 68,7 (CH<sub>2</sub> pont), 57,6 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 100,6$ , C<sub>9</sub> Flu), 23,2 (*o*-CH<sub>3</sub> Ar), 20,8 (*p*-CH<sub>3</sub> Ar).

**RMN  $^{31}\text{P}$**  (81 MHz, toluène- $d_8$ )  $\delta_{\text{ppm}}$ ,  $J_{\text{Hz}}$  : 15,1.

Structure RX du ligand HFluPPh<sub>2</sub>NMesDonnées cristallographiques de HFluPPh<sub>2</sub>NMes

Formule empirique	C <sub>34</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> P (2 molécules/unité asymétrique)	
Masse moléculaire	483,56	
Température	133(2) K	
Système cristallin	Triclinic	
Groupe spatial	P-1	
Paramètres de maille	a = 11,8094(14) Å b = 14,5658(18) Å c = 15,5167(19) Å	α = 88,765(2)° β = 87,888(2)° γ = 79,861(2)°
Volume	2625,3(6) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Domaine θ	5,12 to 23,25°	
Réflexions mesurées	11412	
Réflexions indépendantes	7266 [R(int) = 0,0265]	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Données / contraintes / paramètres	7266 / 0 / 655	
R final [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0718, wR2 = 0,1670	
R (toutes les données)	R1 = 0,0805, wR2 = 0,1713	
Δρ finale (min/max)	0,624 and -0,400 e.Å <sup>-3</sup>	



### Longueurs de liaisons (Å) pour HFluPPh<sub>2</sub>NMes

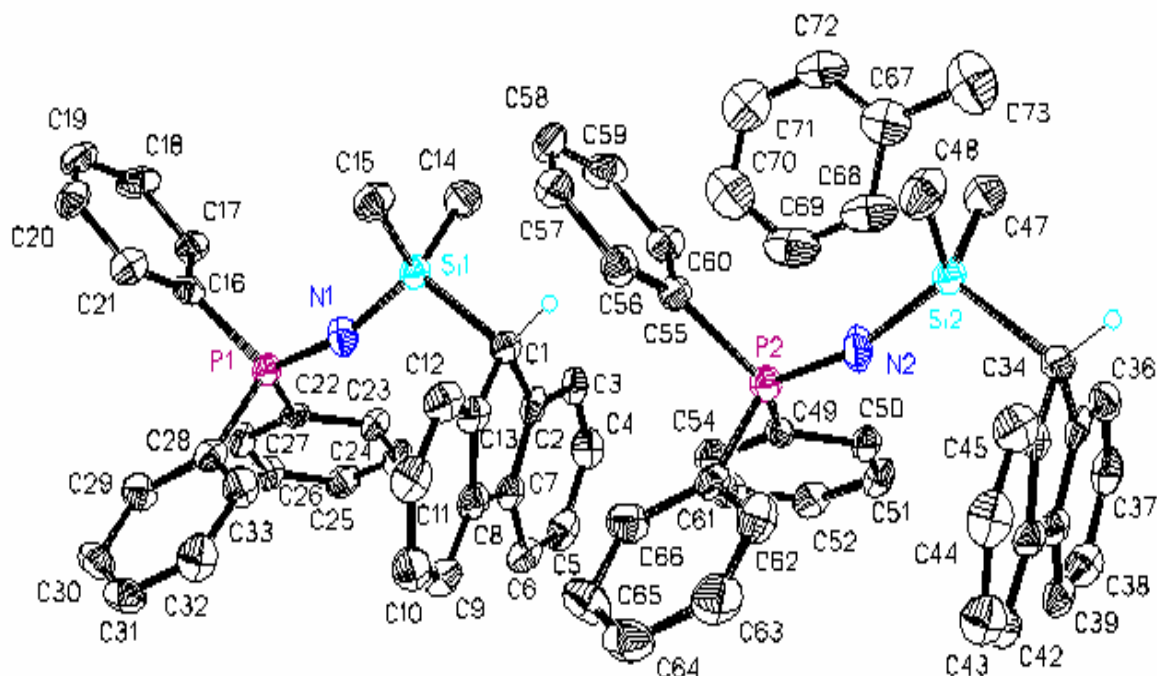
Les valeurs ne sont données que pour une seule des deux molécules de l'unité asymétrique car ces deux molécules présentent des caractéristiques similaires).

P(1)-N(1)	1,543(4)	C(10)-C(11)	1,523(6)	C(21)-C(22)	1,389(6)
P(1)-C(29)	1,813(4)	C(10)-C(22)	1,537(6)	C(23)-C(24)	1,384(6)
P(1)-C(23)	1,815(4)	C(11)-C(12)	1,393(6)	C(23)-C(28)	1,396(6)
P(1)-C(10)	1,851(4)	C(11)-C(16)	1,405(6)	C(24)-C(25)	1,390(6)
N(1)-C(1)	1,410(5)	C(12)-C(13)	1,384(6)	C(25)-C(26)	1,386(7)
C(1)-C(6)	1,395(6)	C(13)-C(14)	1,388(6)	C(26)-C(27)	1,374(6)
C(1)-C(2)	1,415(6)	C(14)-C(15)	1,372(6)	C(27)-C(28)	1,391(6)
C(2)-C(3)	1,392(6)	C(15)-C(16)	1,379(6)	C(29)-C(30)	1,386(6)
C(2)-C(7)	1,498(6)	C(16)-C(17)	1,475(6)	C(29)-C(34)	1,396(6)
C(3)-C(4)	1,382(6)	C(17)-C(18)	1,386(6)	C(30)-C(31)	1,392(7)
C(4)-C(5)	1,384(7)	C(17)-C(22)	1,398(6)	C(31)-C(32)	1,378(7)
C(4)-C(8)	1,518(6)	C(18)-C(19)	1,375(6)	C(32)-C(33)	1,377(7)
C(5)-C(6)	1,405(6)	C(19)-C(20)	1,377(6)	C(33)-C(34)	1,372(7)
C(6)-C(9)	1,499(6)	C(20)-C(21)	1,398(6)		

### Angles (°) pour HFluPPh<sub>2</sub>NMes

Les valeurs ne sont données que pour une seule des deux molécules de l'unité asymétrique car ces deux molécules présentent des caractéristiques similaires

N(1)-P(1)-C(29)	116,10(19)	C(5)-C(6)-C(9)	119,5(4)	C(22)-C(21)-C(20)	118,1(4)
N(1)-P(1)-C(23)	110,72(19)	C(11)-C(10)-C(22)	101,7(3)	C(21)-C(22)-C(17)	120,0(4)
C(29)-P(1)-C(23)	107,97(19)	C(11)-C(10)-P(1)	116,7(3)	C(21)-C(22)-C(10)	129,7(4)
N(1)-P(1)-C(10)	112,39(18)	C(22)-C(10)-P(1)	112,7(3)	C(17)-C(22)-C(10)	110,3(4)
C(29)-P(1)-C(10)	103,28(19)	C(12)-C(11)-C(16)	119,8(4)	C(24)-C(23)-C(28)	119,1(4)
C(23)-P(1)-C(10)	105,65(18)	C(12)-C(11)-C(10)	129,5(4)	C(24)-C(23)-P(1)	123,4(3)
C(1)-N(1)-P(1)	134,5(3)	C(16)-C(11)-C(10)	110,6(4)	C(28)-C(23)-P(1)	117,4(3)
C(6)-C(1)-N(1)	120,9(4)	C(13)-C(12)-C(11)	118,3(4)	C(23)-C(24)-C(25)	120,4(4)
C(6)-C(1)-C(2)	119,1(4)	C(12)-C(13)-C(14)	121,4(4)	C(26)-C(25)-C(24)	120,0(4)
N(1)-C(1)-C(2)	119,7(4)	C(15)-C(14)-C(13)	120,3(4)	C(27)-C(26)-C(25)	120,1(4)
C(3)-C(2)-C(1)	119,4(4)	C(14)-C(15)-C(16)	119,3(4)	C(26)-C(27)-C(28)	120,1(4)
C(3)-C(2)-C(7)	120,1(4)	C(15)-C(16)-C(11)	120,7(4)	C(27)-C(28)-C(23)	120,3(4)
C(1)-C(2)-C(7)	120,4(4)	C(15)-C(16)-C(17)	130,8(4)	C(30)-C(29)-C(34)	118,9(4)
C(4)-C(3)-C(2)	122,4(4)	C(11)-C(16)-C(17)	108,4(4)	C(30)-C(29)-P(1)	123,5(3)
C(3)-C(4)-C(5)	117,5(4)	C(18)-C(17)-C(22)	121,0(4)	C(34)-C(29)-P(1)	117,6(3)
C(3)-C(4)-C(8)	120,7(4)	C(18)-C(17)-C(16)	130,1(4)	C(29)-C(30)-C(31)	120,2(5)
C(5)-C(4)-C(8)	121,8(4)	C(22)-C(17)-C(16)	108,9(4)	C(32)-C(31)-C(30)	120,2(5)
C(4)-C(5)-C(6)	122,5(4)	C(19)-C(18)-C(17)	118,8(4)	C(33)-C(32)-C(31)	119,7(4)
C(1)-C(6)-C(5)	119,1(4)	C(18)-C(19)-C(20)	120,8(4)	C(34)-C(33)-C(32)	120,7(5)
C(1)-C(6)-C(9)	121,4(4)	C(19)-C(20)-C(21)	121,2(4)	C(33)-C(34)-C(29)	120,4(4)

Structure RX du ligand HFluSiMe<sub>2</sub>NPPh<sub>3</sub>Données cristallographiques de HFluSiMe<sub>2</sub>NPPh<sub>3</sub>

Formule empirique	C <sub>33</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> + (½ C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> = toluène) (2 molécules/unité asymétrique)
Masse moléculaire	545,71
Température	193(2) K
Système cristallin	Triclinic
Groupe spatial	P-1
Paramètres de maille	a = 8,873(4) Å    α = 77,750(10)° b = 17,663(8) Å    β = 79,498(10)° c = 19,394(9) Å    γ = 85,893(9)°
Volume	2919(2) Å <sup>3</sup>
Z	4
Domaine θ	5,11 to 23,26°
Réflexions mesurées	12824
Réflexions indépendantes	8148 [R(int) = 0,0600]
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Données / contraintes / paramètres	8148 / 0 / 725
R final [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0657, wR2 = 0,1562
R (toutes les données)	R1 = 0,1452, wR2 = 0,2001
Δρ finale (min/max)	0,395/-0,503 e.Å <sup>-3</sup>

**Longueurs de liaisons (Å)**

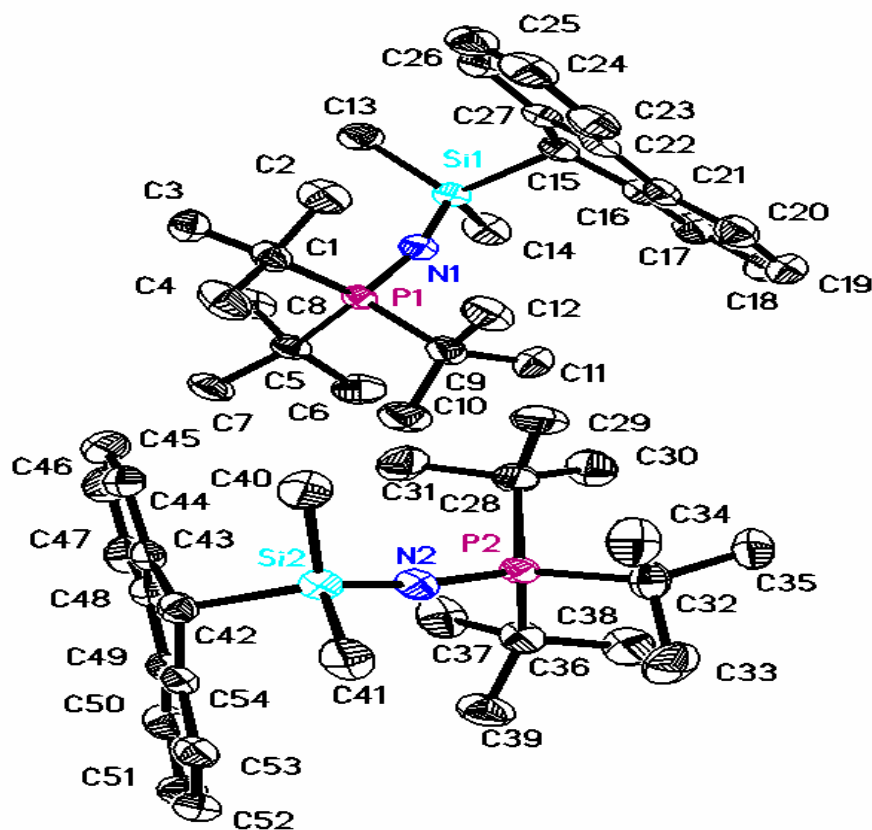
Les valeurs ne sont données que pour une seule des deux molécules de l'unité asymétrique car ces deux molécules présentent des caractéristiques similaires.

C(1)-C(2)	1,500(7)	C(11)-C(12)	1,378(8)	C(20)-C(21)	1,395(7)
C(1)-C(13)	1,500(8)	C(12)-C(13)	1,382(8)	C(22)-C(23)	1,384(7)
C(1)-Si(1)	1,937(5)	Si(1)-N(1)	1,653(4)	C(22)-C(27)	1,393(7)
C(2)-C(7)	1,394(7)	Si(1)-C(15)	1,847(6)	C(23)-C(24)	1,384(7)
C(2)-C(3)	1,398(8)	Si(1)-C(14)	1,857(6)	C(24)-C(25)	1,373(7)
C(3)-C(4)	1,377(7)	N(1)-P(1)	1,528(4)	C(25)-C(26)	1,380(8)
C(4)-C(5)	1,382(7)	P(1)-C(22)	1,815(5)	C(26)-C(27)	1,378(8)
C(5)-C(6)	1,382(8)	P(1)-C(28)	1,817(6)	C(28)-C(29)	1,378(7)
C(6)-C(7)	1,399(7)	P(1)-C(16)	1,828(5)	C(28)-C(33)	1,389(7)
C(7)-C(8)	1,466(8)	C(16)-C(21)	1,385(8)	C(29)-C(30)	1,378(8)
C(8)-C(9)	1,383(8)	C(16)-C(17)	1,387(7)	C(30)-C(31)	1,375(7)
C(8)-C(13)	1,405(7)	C(17)-C(18)	1,393(7)	C(31)-C(32)	1,375(8)
C(9)-C(10)	1,378(8)	C(18)-C(19)	1,382(8)	C(32)-C(33)	1,386(8)
C(10)-C(11)	1,396(8)	C(19)-C(20)	1,361(8)		

**Angles (°)**

Les valeurs ne sont données que pour une seule des deux molécules de l'unité asymétrique car ces deux molécules présentent des caractéristiques similaires).

C(2)-C(1)-C(13)	102,5(4)	C(12)-C(13)-C(8)	119,4(6)	C(19)-C(18)-C(17)	120,1(5)
C(2)-C(1)-Si(1)	109,6(3)	C(12)-C(13)-C(1)	130,2(5)	C(20)-C(19)-C(18)	119,5(5)
C(13)-C(1)-Si(1)	111,0(4)	C(8)-C(13)-C(1)	110,4(5)	C(19)-C(20)-C(21)	121,1(6)
C(7)-C(2)-C(3)	119,0(5)	N(1)-Si(1)-C(15)	111,4(3)	C(16)-C(21)-C(20)	120,2(5)
C(7)-C(2)-C(1)	110,0(5)	N(1)-Si(1)-C(14)	113,9(2)	C(23)-C(22)-C(27)	118,7(5)
C(3)-C(2)-C(1)	131,0(5)	C(15)-Si(1)-C(14)	108,2(3)	C(23)-C(22)-P(1)	117,3(4)
C(4)-C(3)-C(2)	119,6(5)	N(1)-Si(1)-C(1)	108,0(2)	C(27)-C(22)-P(1)	124,0(4)
C(3)-C(4)-C(5)	121,1(6)	C(15)-Si(1)-C(1)	108,3(2)	C(22)-C(23)-C(24)	120,5(5)
C(6)-C(5)-C(4)	120,5(5)	C(14)-Si(1)-C(1)	106,8(3)	C(25)-C(24)-C(23)	120,5(5)
C(5)-C(6)-C(7)	118,7(5)	P(1)-N(1)-Si(1)	163,7(3)	C(24)-C(25)-C(26)	119,5(5)
C(2)-C(7)-C(6)	121,1(5)	N(1)-P(1)-C(22)	111,9(3)	C(27)-C(26)-C(25)	120,4(5)
C(2)-C(7)-C(8)	108,9(5)	N(1)-P(1)-C(28)	112,4(2)	C(26)-C(27)-C(22)	120,4(5)
C(6)-C(7)-C(8)	130,0(5)	C(22)-P(1)-C(28)	106,2(2)	C(29)-C(28)-C(33)	118,2(5)
C(9)-C(8)-C(13)	120,8(6)	N(1)-P(1)-C(16)	116,0(2)	C(29)-C(28)-P(1)	122,5(4)
C(9)-C(8)-C(7)	131,7(5)	C(22)-P(1)-C(16)	105,6(2)	C(33)-C(28)-P(1)	119,3(4)
C(13)-C(8)-C(7)	107,5(5)	C(28)-P(1)-C(16)	103,8(2)	C(28)-C(29)-C(30)	121,5(5)
C(10)-C(9)-C(8)	119,4(5)	C(21)-C(16)-C(17)	118,6(5)	C(31)-C(30)-C(29)	119,8(5)
C(9)-C(10)-C(11)	119,9(6)	C(21)-C(16)-P(1)	119,7(4)	C(30)-C(31)-C(32)	119,9(5)
C(12)-C(11)-C(10)	120,9(6)	C(17)-C(16)-P(1)	121,4(4)	C(31)-C(32)-C(33)	120,0(5)
C(11)-C(12)-C(13)	119,6(5)	C(16)-C(17)-C(18)	120,6(6)	C(32)-C(33)-C(28)	120,5(5)

Structure RX du ligand HFluSiMe<sub>2</sub>NPtBu<sub>3</sub>

## Données cristallographiques

Formule empirique	C <sub>27</sub> H <sub>42</sub> N P Si (2 molécules/unité asymétrique)	
Masse moléculaire	439,68	
Température	193(2) K	
Système cristallin	Monoclinique	
Groupe spatial	P2(1)/c	
Paramètres de maille	a = 21,656(6) Å	α = 90°
	b = 15,028(4) Å	β = 113,492(5)°
	c = 17,581(5) Å	γ = 90°
Volume	5248(2) Å <sup>3</sup>	
Z	8	
Domaine θ	5,10 to 24,71°	
Réflexions mesurées	25840	
Réflexions indépendantes	8854 [R(int) = 0,0717]	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Données / contraintes / paramètres	8854 / 0 / 563	
R final [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0493, wR2 = 0,1107	
R (toutes les données)	R1 = 0,0883, wR2 = 0,1262	
Δρ finale (min/max)	0,380 and -0,293 e.Å <sup>-3</sup>	

### Longueurs de liaisons (Å) pour HFluSiMe<sub>2</sub>NPtBu<sub>3</sub>

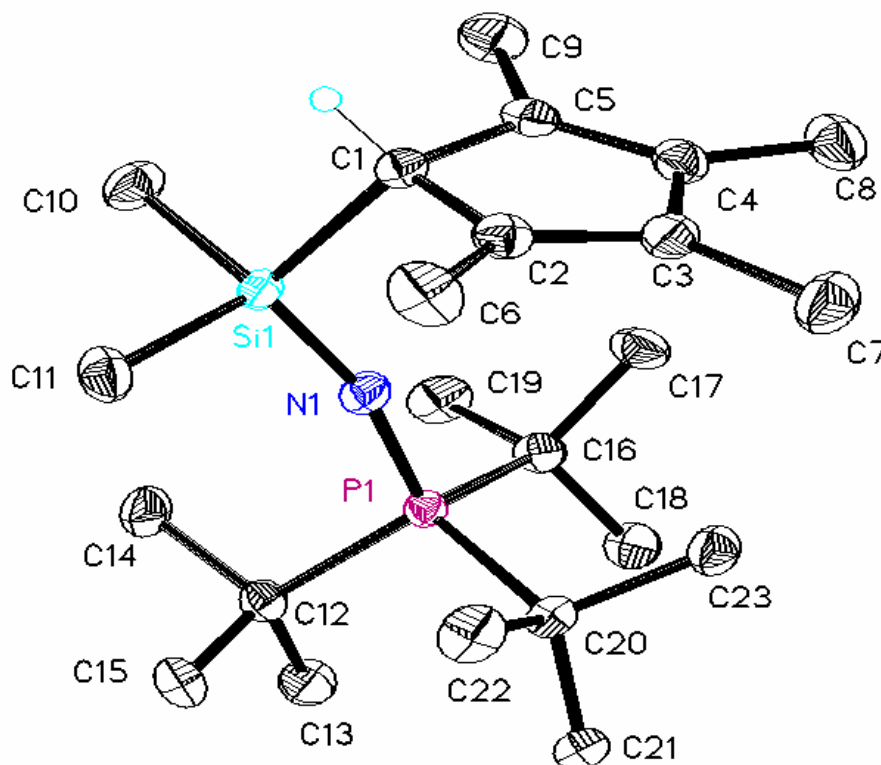
Les valeurs ne sont données que pour une seule des deux molécules de l'unité asymétrique car ces deux molécules présentent des caractéristiques similaires.

N(1)-P(1)	1,541(2)	C(9)-C(10)	1,548(4)	C(18)-C(19)	1,380(5)
N(1)-Si(1)	1,650(2)	C(15)-C(27)	1,505(4)	C(19)-C(20)	1,378(4)
P(1)-C(9)	1,886(3)	C(15)-C(16)	1,513(4)	C(20)-C(21)	1,395(4)
P(1)-C(1)	1,891(3)	C(16)-C(17)	1,390(4)	C(21)-C(22)	1,465(4)
P(1)-C(5)	1,894(3)	C(16)-C(21)	1,393(4)	C(22)-C(23)	1,395(4)
Si(1)-C(13)	1,872(3)	C(17)-C(18)	1,386(4)	C(22)-C(27)	1,400(4)
Si(1)-C(14)	1,873(3)	C(5)-C(7)	1,534(4)	C(23)-C(24)	1,379(4)
Si(1)-C(15)	1,926(3)	C(5)-C(8)	1,539(4)	C(24)-C(25)	1,394(5)
C(1)-C(3)	1,534(4)	C(5)-C(6)	1,541(4)	C(25)-C(26)	1,386(4)
C(1)-C(4)	1,540(4)	C(9)-C(12)	1,538(4)	C(26)-C(27)	1,389(4)
C(1)-C(2)	1,557(4)	C(9)-C(11)	1,542(4)		

### Angles (°) pour HFluSiMe<sub>2</sub>NPtBu<sub>3</sub>

Les valeurs ne sont données que pour une seule des deux molécules de l'unité asymétrique car ces deux molécules présentent des caractéristiques similaires).

P(1)-N(1)-Si(1)	163,23(15)	C(2)-C(1)-P(1)	108,0(2)	C(21)-C(16)-C(15)	110,0(2)
N(1)-P(1)-C(9)	107,88(12)	C(7)-C(5)-C(8)	108,4(2)	C(18)-C(17)-C(16)	119,2(3)
N(1)-P(1)-C(1)	109,84(12)	C(7)-C(5)-C(6)	109,0(2)	C(19)-C(18)-C(17)	120,9(3)
C(9)-P(1)-C(1)	110,04(14)	C(8)-C(5)-C(6)	105,7(2)	C(20)-C(19)-C(18)	120,3(3)
N(1)-P(1)-C(5)	110,95(12)	C(7)-C(5)-P(1)	115,29(19)	C(19)-C(20)-C(21)	119,4(3)
C(9)-P(1)-C(5)	109,20(12)	C(8)-C(5)-P(1)	108,39(17)	C(16)-C(21)-C(20)	120,3(3)
C(1)-P(1)-C(5)	108,92(13)	C(6)-C(5)-P(1)	109,6(2)	C(16)-C(21)-C(22)	108,4(2)
N(1)-Si(1)-C(13)	113,45(13)	C(12)-C(9)-C(11)	105,5(3)	C(20)-C(21)-C(22)	131,2(3)
N(1)-Si(1)-C(14)	113,46(12)	C(12)-C(9)-C(10)	108,2(2)	C(23)-C(22)-C(27)	120,6(3)
C(13)-Si(1)-C(14)	106,53(15)	C(11)-C(9)-C(10)	109,1(3)	C(23)-C(22)-C(21)	130,7(3)
N(1)-Si(1)-C(15)	109,96(11)	C(12)-C(9)-P(1)	109,6(2)	C(27)-C(22)-C(21)	108,7(2)
C(13)-Si(1)-C(15)	106,79(12)	C(11)-C(9)-P(1)	108,32(19)	C(24)-C(23)-C(22)	118,7(3)
C(14)-Si(1)-C(15)	106,18(13)	C(10)-C(9)-P(1)	115,6(2)	C(23)-C(24)-C(25)	121,1(3)
C(3)-C(1)-C(4)	108,8(3)	C(27)-C(15)-C(16)	102,6(2)	C(26)-C(25)-C(24)	120,3(3)
C(3)-C(1)-C(2)	104,5(2)	C(27)-C(15)-Si(1)	112,22(18)	C(25)-C(26)-C(27)	119,3(3)
C(4)-C(1)-C(2)	109,2(2)	C(16)-C(15)-Si(1)	111,61(17)	C(26)-C(27)-C(22)	120,0(2)
C(3)-C(1)-P(1)	110,0(2)	C(17)-C(16)-C(21)	119,8(3)	C(26)-C(27)-C(15)	130,3(3)
C(4)-C(1)-P(1)	115,7(2)	C(17)-C(16)-C(15)	130,2(2)	C(22)-C(27)-C(15)	109,7(2)

Structure RX du ligand  $\text{HMe}_4\text{CpSiMe}_2\text{NPtBu}_3$ 

## Données cristallographiques

Formule empirique	C <sub>23</sub> H <sub>46</sub> N P Si
Masse moléculaire	395,67
Température	133(2) K
Système cristallin	Monoclinic
Groupe spatial	P2(1)/n
Paramètres de maille	a = 9,0458(4) Å      α = 90° b = 18,8993(9) Å      β = 93,4290(10)° c = 14,1671(7) Å      γ = 90°
Volume	2417,7(2) Å <sup>3</sup>
Z	4
Domaine θ	1,80 to 26,37°
Réflexions mesurées	14058
Réflexions indépendantes	4936 [R(int) = 0,0184]
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Données / contraintes / paramètres	4936 / 0 / 253
R final [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0335, wR2 = 0,0896
R (toutes les données)	R1 = 0,0400, wR2 = 0,0950
Δρ finale (min/max)	0,354 and -0,212 e.Å <sup>-3</sup>

**Longueurs de liaisons (Å)**

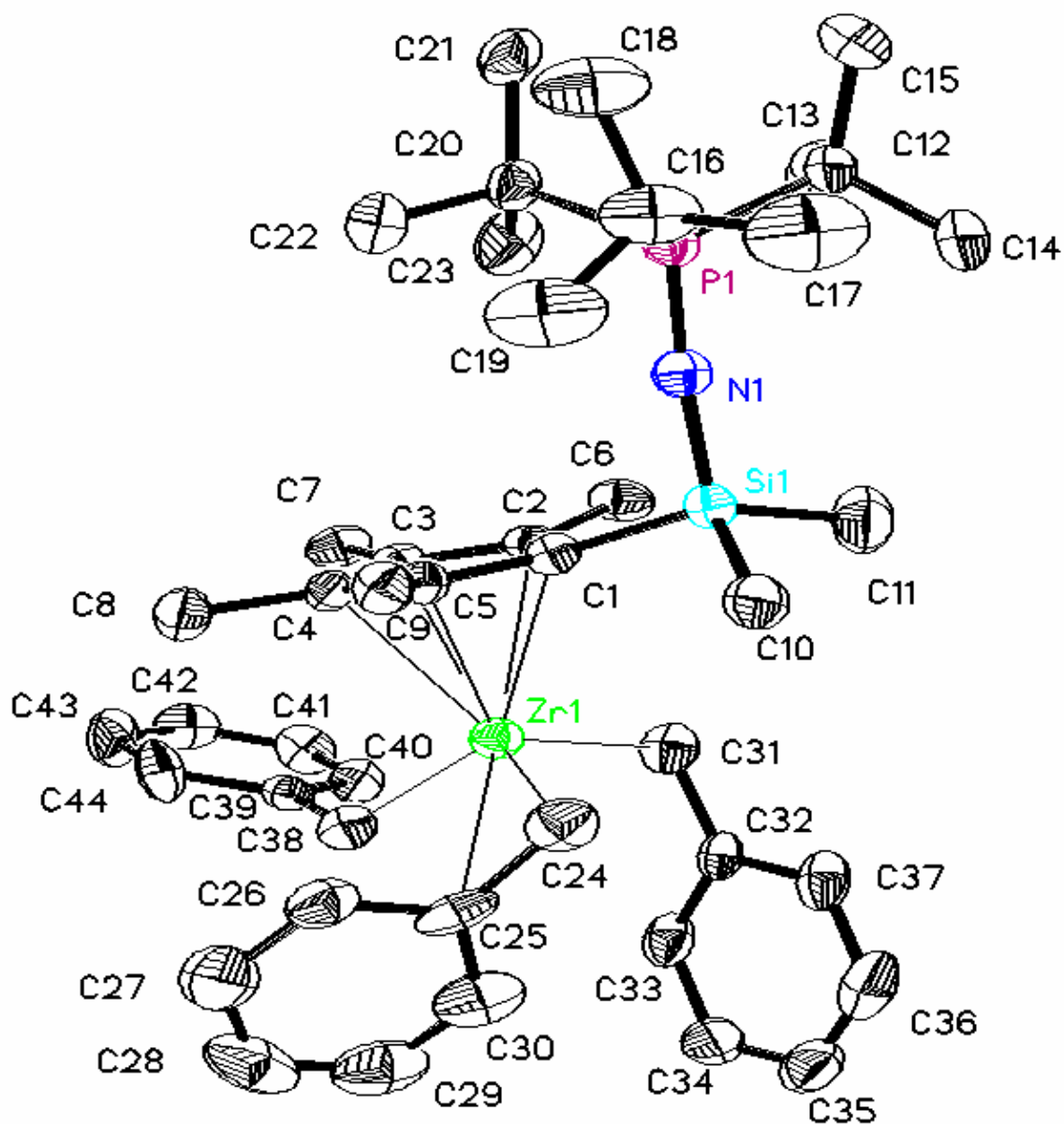
Les valeurs ne sont données que pour une seule des deux molécules de l'unité asymétrique car ces deux molécules présentent des caractéristiques similaires.

Si(1)-N(1)	1,6576(11)	C(1)-C(5)	1,4985(18)	C(12)-C(15)	1,541(2)
Si(1)-C(10)	1,8781(15)	C(2)-C(3)	1,3526(19)	C(12)-C(14)	1,541(2)
Si(1)-C(11)	1,8795(14)	C(2)-C(6)	1,5046(19)	C(16)-C(18)	1,5385(19)
Si(1)-C(1)	1,9310(14)	C(3)-C(4)	1,464(2)	C(16)-C(19)	1,540(2)
N(1)-P(1)	1,5436(11)	C(3)-C(7)	1,5023(19)	C(16)-C(17)	1,544(2)
P(1)-C(20)	1,8916(13)	C(4)-C(5)	1,352(2)	C(20)-C(21)	1,5392(18)
P(1)-C(16)	1,8918(14)	C(4)-C(8)	1,5014(19)	C(20)-C(23)	1,5401(19)
P(1)-C(12)	1,8951(14)	C(5)-C(9)	1,497(2)	C(20)-C(22)	1,5409(19)
C(1)-C(2)	1,4968(18)	C(12)-C(13)	1,539(2)		

**Angles (°)**

Les valeurs ne sont données que pour une seule des deux molécules de l'unité asymétrique car ces deux molécules présentent des caractéristiques similaires.

N(1)-Si(1)-C(10)	112,14(7)	C(3)-C(2)-C(1)	108,78(12)	C(13)-C(12)-P(1)	115,54(10)
N(1)-Si(1)-C(11)	113,17(6)	C(3)-C(2)-C(6)	126,83(13)	C(15)-C(12)-P(1)	109,96(10)
C(10)-Si(1)-C(11)	104,14(7)	C(1)-C(2)-C(6)	124,32(12)	C(14)-C(12)-P(1)	108,28(10)
N(1)-Si(1)-C(1)	111,78(6)	C(2)-C(3)-C(4)	109,24(12)	C(18)-C(16)-C(19)	108,98(12)
C(10)-Si(1)-C(1)	106,41(6)	C(2)-C(3)-C(7)	127,34(14)	C(18)-C(16)-C(17)	108,74(12)
C(11)-Si(1)-C(1)	108,70(6)	C(4)-C(3)-C(7)	123,41(13)	C(19)-C(16)-C(17)	105,33(12)
P(1)-N(1)-Si(1)	164,70(8)	C(5)-C(4)-C(3)	109,13(12)	C(18)-C(16)-P(1)	115,17(10)
N(1)-P(1)-C(20)	110,38(6)	C(5)-C(4)-C(8)	127,98(14)	C(19)-C(16)-P(1)	109,76(10)
N(1)-P(1)-C(16)	108,58(6)	C(3)-C(4)-C(8)	122,88(13)	C(17)-C(16)-P(1)	108,41(9)
C(20)-P(1)-C(16)	109,12(6)	C(4)-C(5)-C(9)	127,40(13)	C(21)-C(20)-C(23)	108,57(11)
N(1)-P(1)-C(12)	110,97(6)	C(4)-C(5)-C(1)	108,81(12)	C(21)-C(20)-C(22)	109,13(12)
C(20)-P(1)-C(12)	109,05(6)	C(9)-C(5)-C(1)	123,79(12)	C(23)-C(20)-C(22)	105,18(12)
C(16)-P(1)-C(12)	108,70(6)	C(13)-C(12)-C(15)	108,18(12)	C(21)-C(20)-P(1)	115,86(9)
C(2)-C(1)-C(5)	103,51(11)	C(13)-C(12)-C(14)	109,14(12)	C(23)-C(20)-P(1)	109,55(9)
C(2)-C(1)-Si(1)	113,11(9)	C(15)-C(12)-C(14)	105,25(12)	C(22)-C(20)-P(1)	108,02(9)
C(5)-C(1)-Si(1)	110,56(9)				

Structure RX du complexe  $[\text{Me}_4\text{CpSiMe}_2\text{NPtBu}_3]\text{ZrBn}_3$ 



**Données cristallographiques**

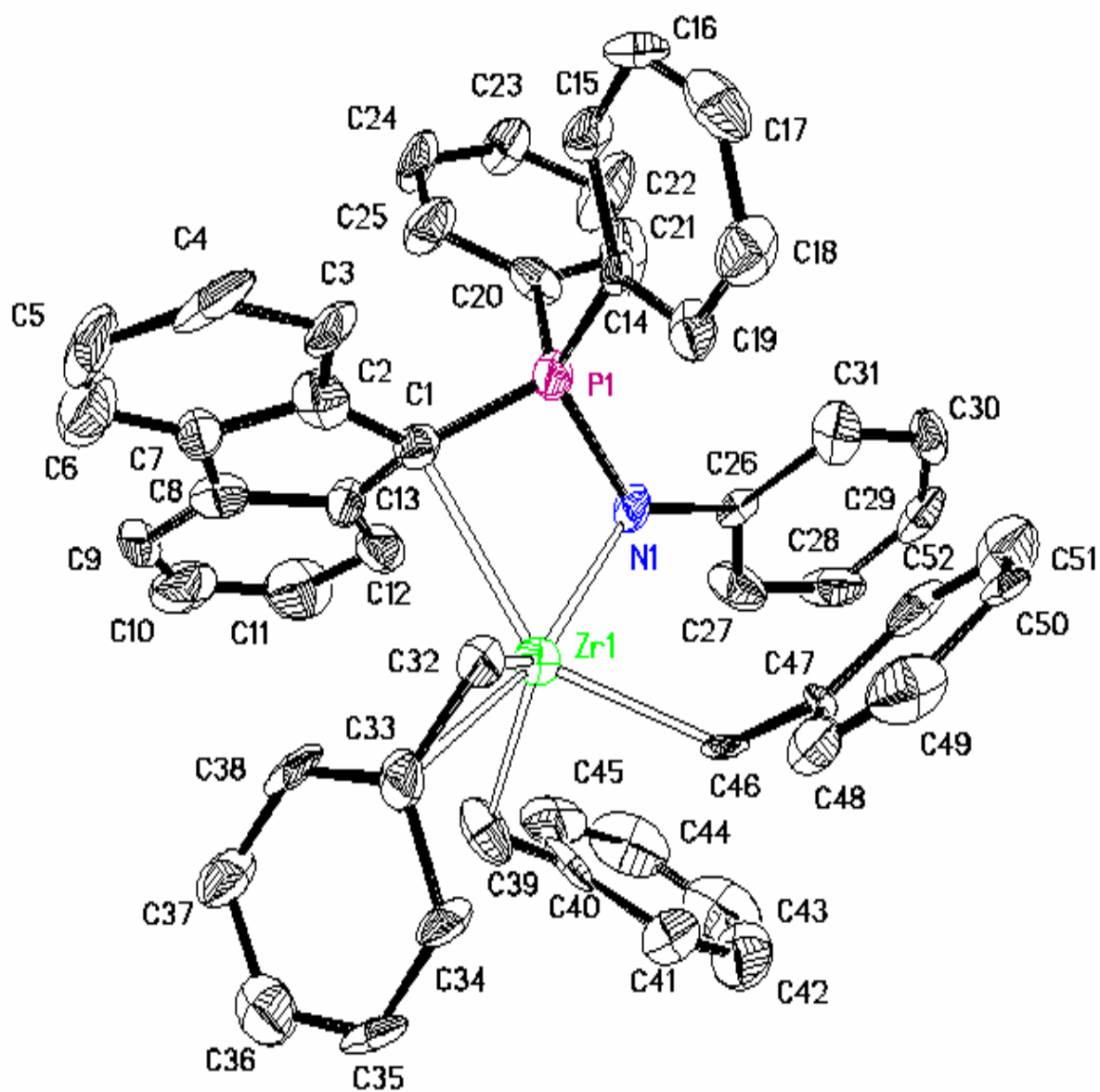
Formule empirique	C44 H66 N P Si Zr
Masse moléculaire	759,26
Longueur d'onde	0,71073 Å
Système cristallin	Triclinic
Groupe spatial	P-1
Paramètres de maille	a = 9,7031(9) Å $\alpha$ = 70,382(2)° b = 13,3796(13) Å $\beta$ = 84,151(2)° c = 17,2839(17) Å $\gamma$ = 78,908(2)°
Volume	2072,4(3) Å <sup>3</sup>
Z	2
Domaine $\theta$	5,14 to 23,26°
Index ranges	-9<=h<=10, -14<=k<=14, -19<=l<=19
Réflexions mesurées	9286
Réflexions indépendantes	5857 [R(int) = 0,0499]
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Données / contraintes / paramètres	5857 / 0 / 448
R final [I>2sigma(I)]	R1 = 0,0494, wR2 = 0,0915
R (toutes les données)	R1 = 0,0947, wR2 = 0,1058
$\Delta\rho$ finale (min/max)	0,483 and -0,326 e.Å <sup>-3</sup>

**Longueurs de liaison (Å)**

Zr(1)-C(24)	2,287(5)	C(2)-C(3)	1,422(6)	C(26)-C(27)	1,361(7)
Zr(1)-C(31)	2,289(4)	C(2)-C(6)	1,496(6)	C(27)-C(28)	1,435(9)
Zr(1)-C(38)	2,294(4)	C(3)-C(4)	1,424(6)	C(28)-C(29)	1,360(9)
Zr(1)-C(1)	2,508(4)	C(3)-C(7)	1,498(6)	C(29)-C(30)	1,336(8)
Zr(1)-C(2)	2,512(4)	C(4)-C(5)	1,427(6)	C(31)-C(32)	1,470(6)
Zr(1)-C(4)	2,517(4)	C(4)-C(8)	1,502(6)	C(32)-C(33)	1,397(6)
Zr(1)-C(5)	2,521(4)	C(5)-C(9)	1,503(6)	C(32)-C(37)	1,408(6)
Zr(1)-C(3)	2,542(4)	C(12)-C(13)	1,534(7)	C(33)-C(34)	1,379(7)
Zr(1)-C(25)	2,751(5)	C(12)-C(14)	1,543(7)	C(34)-C(35)	1,367(8)
Si(1)-N(1)	1,654(4)	C(12)-C(15)	1,546(7)	C(35)-C(36)	1,371(8)
Si(1)-C(10)	1,873(5)	C(16)-C(18)	1,535(7)	C(36)-C(37)	1,374(7)
Si(1)-C(11)	1,875(5)	C(16)-C(19)	1,552(7)	C(38)-C(39)	1,485(6)
Si(1)-C(1)	1,904(4)	C(16)-C(17)	1,558(8)	C(39)-C(40)	1,391(6)
N(1)-P(1)	1,539(4)	C(20)-C(21)	1,531(6)	C(39)-C(44)	1,396(6)
P(1)-C(16)	1,887(5)	C(20)-C(23)	1,541(7)	C(40)-C(41)	1,385(6)
P(1)-C(20)	1,889(4)	C(20)-C(22)	1,549(6)	C(41)-C(42)	1,369(7)
P(1)-C(12)	1,896(5)	C(24)-C(25)	1,467(7)	C(42)-C(43)	1,376(7)
C(1)-C(2)	1,434(6)	C(25)-C(30)	1,395(7)	C(43)-C(44)	1,385(7)
C(1)-C(5)	1,434(6)	C(25)-C(26)	1,408(7)		

**Angles (°)**

C(24)-Zr(1)-C(31)	106,26(18)	N(1)-P(1)-C(16)	110,4(2)	C(18)-C(16)-C(19)	108,8(5)
C(24)-Zr(1)-C(38)	115,38(17)	N(1)-P(1)-C(20)	110,0(2)	C(18)-C(16)-C(17)	108,8(5)
C(31)-Zr(1)-C(38)	99,93(17)	C(16)-P(1)-C(20)	108,5(2)	C(19)-C(16)-C(17)	106,1(5)
C(24)-Zr(1)-C(1)	90,07(16)	N(1)-P(1)-C(12)	109,5(2)	C(18)-C(16)-P(1)	115,9(4)
C(31)-Zr(1)-C(1)	96,78(16)	C(16)-P(1)-C(12)	109,9(3)	C(19)-C(16)-P(1)	108,6(4)
C(38)-Zr(1)-C(1)	143,71(15)	C(20)-P(1)-C(12)	108,6(2)	C(17)-C(16)-P(1)	108,2(4)
C(24)-Zr(1)-C(2)	122,55(17)	C(2)-C(1)-C(5)	106,3(4)	C(21)-C(20)-C(23)	110,0(4)
C(31)-Zr(1)-C(2)	81,18(15)	C(2)-C(1)-Si(1)	127,3(3)	C(21)-C(20)-C(22)	108,3(4)
C(38)-Zr(1)-C(2)	119,16(15)	C(5)-C(1)-Si(1)	124,7(3)	C(23)-C(20)-C(22)	104,6(4)
C(1)-Zr(1)-C(2)	33,20(13)	C(2)-C(1)-Zr(1)	73,6(2)	C(21)-C(20)-P(1)	115,8(3)
C(24)-Zr(1)-C(4)	110,02(17)	C(5)-C(1)-Zr(1)	73,9(2)	C(23)-C(20)-P(1)	108,0(3)
C(31)-Zr(1)-C(4)	133,14(15)	Si(1)-C(1)-Zr(1)	129,4(2)	C(22)-C(20)-P(1)	109,6(3)
C(38)-Zr(1)-C(4)	90,45(15)	C(3)-C(2)-C(1)	109,0(4)	C(25)-C(24)-Zr(1)	91,6(3)
C(1)-Zr(1)-C(4)	55,28(13)	C(3)-C(2)-C(6)	122,8(4)	C(30)-C(25)-C(26)	117,4(5)
C(2)-Zr(1)-C(4)	54,54(14)	C(1)-C(2)-C(6)	127,5(4)	C(30)-C(25)-C(24)	120,9(5)
C(24)-Zr(1)-C(5)	83,73(17)	C(3)-C(2)-Zr(1)	74,8(2)	C(26)-C(25)-C(24)	121,3(4)
C(31)-Zr(1)-C(5)	129,78(15)	C(1)-C(2)-Zr(1)	73,3(2)	C(30)-C(25)-Zr(1)	99,9(3)
C(38)-Zr(1)-C(5)	120,28(15)	C(6)-C(2)-Zr(1)	125,9(3)	C(26)-C(25)-Zr(1)	108,6(3)
C(1)-Zr(1)-C(5)	33,13(13)	C(2)-C(3)-C(4)	108,1(4)	C(24)-C(25)-Zr(1)	56,2(2)
C(2)-Zr(1)-C(5)	54,24(13)	C(2)-C(3)-C(7)	125,3(4)	C(27)-C(26)-C(25)	122,0(5)
C(4)-Zr(1)-C(5)	32,91(13)	C(4)-C(3)-C(7)	126,3(4)	C(26)-C(27)-C(28)	118,6(6)
C(24)-Zr(1)-C(3)	137,71(17)	C(2)-C(3)-Zr(1)	72,5(2)	C(29)-C(28)-C(27)	118,0(6)
C(31)-Zr(1)-C(3)	101,16(16)	C(4)-C(3)-Zr(1)	72,7(2)	C(30)-C(29)-C(28)	123,3(6)
C(38)-Zr(1)-C(3)	90,27(15)	C(7)-C(3)-Zr(1)	125,9(3)	C(29)-C(30)-C(25)	120,6(6)
C(1)-Zr(1)-C(3)	54,82(13)	C(3)-C(4)-C(5)	107,4(4)	C(32)-C(31)-Zr(1)	104,9(3)
C(2)-Zr(1)-C(3)	32,68(13)	C(3)-C(4)-C(8)	126,9(4)	C(33)-C(32)-C(37)	115,9(4)
C(4)-Zr(1)-C(3)	32,69(13)	C(5)-C(4)-C(8)	125,4(4)	C(33)-C(32)-C(31)	122,9(4)
C(5)-Zr(1)-C(3)	53,99(13)	C(3)-C(4)-Zr(1)	74,6(2)	C(37)-C(32)-C(31)	121,1(4)
C(24)-Zr(1)-C(25)	32,20(15)	C(5)-C(4)-Zr(1)	73,7(2)	C(34)-C(33)-C(32)	121,9(5)
C(31)-Zr(1)-C(25)	117,78(16)	C(8)-C(4)-Zr(1)	122,1(3)	C(35)-C(34)-C(33)	120,5(5)
C(38)-Zr(1)-C(25)	83,38(15)	C(4)-C(5)-C(1)	109,1(4)	C(34)-C(35)-C(36)	119,5(5)
C(1)-Zr(1)-C(25)	116,38(14)	C(4)-C(5)-C(9)	123,1(4)	C(35)-C(36)-C(37)	120,5(5)
C(2)-Zr(1)-C(25)	149,04(14)	C(1)-C(5)-C(9)	127,2(4)	C(36)-C(37)-C(32)	121,7(5)
C(4)-Zr(1)-C(25)	108,73(14)	C(4)-C(5)-Zr(1)	73,4(2)	C(39)-C(38)-Zr(1)	129,1(3)
C(5)-Zr(1)-C(25)	96,93(14)	C(1)-C(5)-Zr(1)	72,9(2)	C(40)-C(39)-C(44)	115,9(4)
C(3)-Zr(1)-C(25)	141,06(15)	C(9)-C(5)-Zr(1)	126,7(3)	C(40)-C(39)-C(38)	121,5(4)
N(1)-Si(1)-C(10)	110,9(2)	C(13)-C(12)-C(14)	105,5(5)	C(44)-C(39)-C(38)	122,6(4)
N(1)-Si(1)-C(11)	113,1(2)	C(13)-C(12)-C(15)	109,2(5)	C(41)-C(40)-C(39)	121,9(5)
C(10)-Si(1)-C(11)	102,7(2)	C(14)-C(12)-C(15)	108,9(4)	C(42)-C(41)-C(40)	121,0(5)
N(1)-Si(1)-C(1)	107,48(18)	C(13)-C(12)-P(1)	109,0(3)	C(41)-C(42)-C(43)	118,5(5)
C(10)-Si(1)-C(1)	112,6(2)	C(14)-C(12)-P(1)	108,5(4)	C(42)-C(43)-C(44)	120,6(5)
C(11)-Si(1)-C(1)	110,2(2)	C(15)-C(12)-P(1)	115,4(4)	C(43)-C(44)-C(39)	122,0(5)
P(1)-N(1)-Si(1)	173,7(3)				

Structure RX du complexe  $[\text{FluPPh}_2\text{NPh}]\text{ZrBn}_3$ 

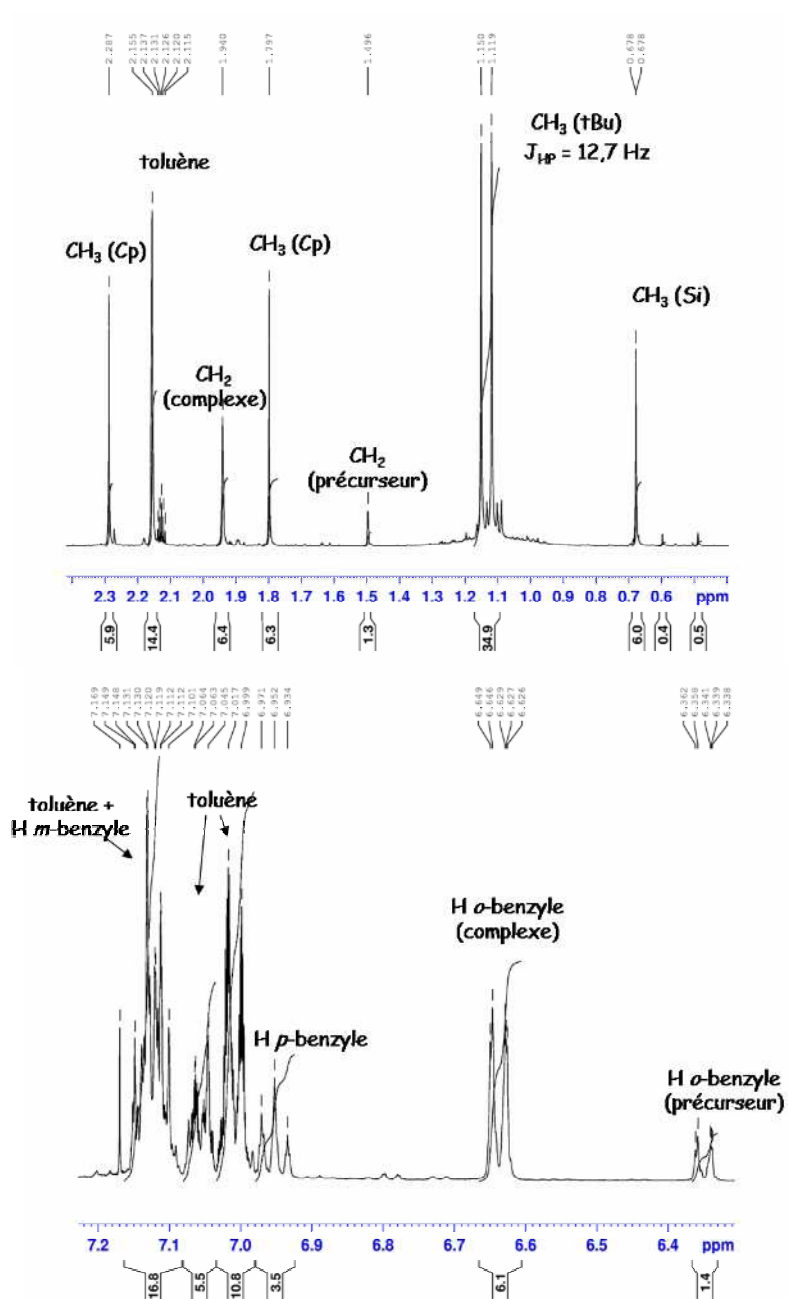
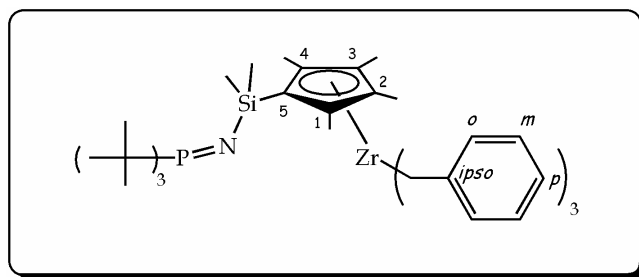
**Données cristallographiques**

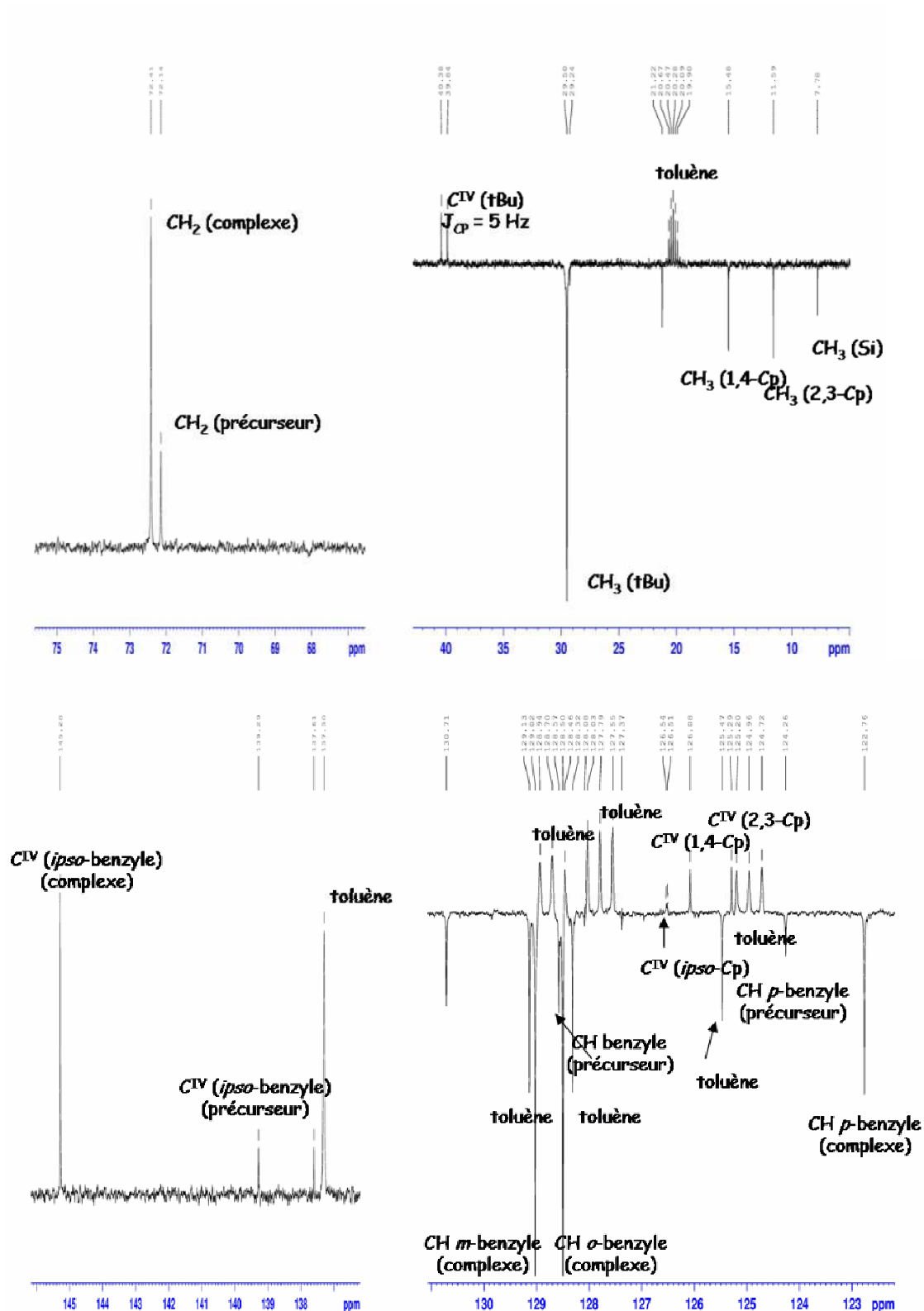
Formule empirique	C52 H44 N P Zr	
Masse moléculaire	805,07	
Température	173(2) K	
Système cristallin	Monoclinic	
Groupe spatial	P2(1)/c	
Paramètres de maille	a = 9,9869(14) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 18,293(3) Å	$\beta = 101,602(3)^\circ$
	c = 22,616(3) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	4047,3(10) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Domaine $\theta$	5,10 to 21,97°	
Réflexions mesurées	15744	
Réflexions indépendantes	4873 [R(int) = 0,2280]	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Données / contraintes / paramètres	4873 / 0 / 496	
R final [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0,0687, wR2 = 0,0737	
R (toutes les données)	R1 = 0,1871, wR2 = 0,0970	
$\Delta\rho$ finale (min/max)	0,556 and -0,441 e.Å <sup>-3</sup>	

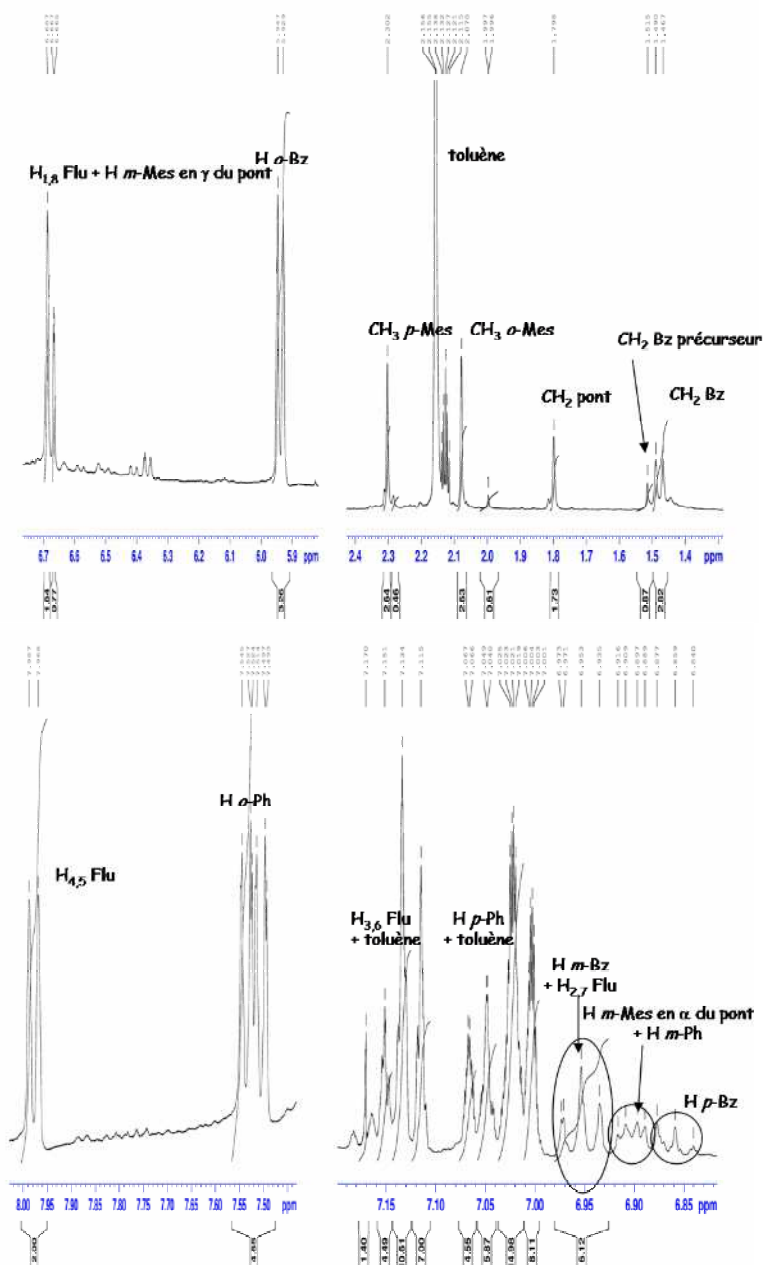
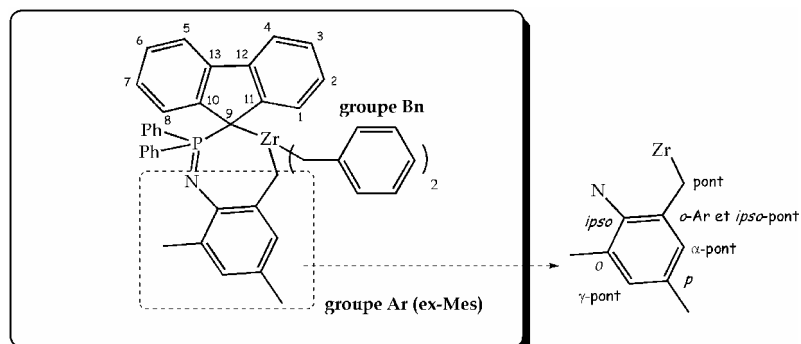
**Longueurs de liaisons (Å)**

Zr(1)-N(1)	2,182(6)	C(8)-C(13)	1,433(11)	C(30)-C(31)	1,395(9)
Zr(1)-C(46)	2,261(8)	C(9)-C(10)	1,365(13)	C(32)-C(33)	1,421(10)
Zr(1)-C(32)	2,267(8)	C(10)-C(11)	1,376(12)	C(33)-C(38)	1,394(11)
Zr(1)-C(39)	2,292(7)	C(11)-C(12)	1,386(11)	C(33)-C(34)	1,440(10)
Zr(1)-C(1)	2,561(8)	C(12)-C(13)	1,399(11)	C(34)-C(35)	1,385(10)
Zr(1)-C(33)	2,622(8)	C(14)-C(19)	1,377(10)	C(35)-C(36)	1,394(11)
Zr(1)-P(1)	3,033(2)	C(14)-C(15)	1,403(9)	C(36)-C(37)	1,393(10)
P(1)-N(1)	1,655(6)	C(15)-C(16)	1,370(11)	C(37)-C(38)	1,383(11)
P(1)-C(1)	1,724(7)	C(16)-C(17)	1,393(11)	C(39)-C(40)	1,483(10)
P(1)-C(14)	1,781(8)	C(17)-C(18)	1,387(10)	C(40)-C(41)	1,399(11)
P(1)-C(20)	1,806(8)	C(18)-C(19)	1,373(10)	C(40)-C(45)	1,406(11)
N(1)-C(26)	1,430(8)	C(20)-C(21)	1,357(10)	C(41)-C(42)	1,363(11)
C(1)-C(13)	1,473(11)	C(20)-C(25)	1,389(10)	C(42)-C(43)	1,360(13)
C(1)-C(2)	1,474(10)	C(21)-C(22)	1,395(12)	C(43)-C(44)	1,367(13)
C(2)-C(3)	1,405(11)	C(22)-C(23)	1,342(11)	C(44)-C(45)	1,397(11)
C(2)-C(7)	1,432(11)	C(23)-C(24)	1,377(10)	C(46)-C(47)	1,488(10)
C(3)-C(4)	1,406(11)	C(24)-C(25)	1,364(11)	C(47)-C(52)	1,371(10)
C(4)-C(5)	1,412(14)	C(26)-C(27)	1,377(10)	C(47)-C(48)	1,420(11)
C(5)-C(6)	1,362(14)	C(26)-C(31)	1,385(9)	C(48)-C(49)	1,380(11)
C(6)-C(7)	1,391(13)	C(27)-C(28)	1,405(10)	C(49)-C(50)	1,384(10)
C(7)-C(8)	1,433(12)	C(28)-C(29)	1,328(11)	C(50)-C(51)	1,375(11)
C(8)-C(9)	1,411(12)	C(29)-C(30)	1,381(11)	C(51)-C(52)	1,392(11)

<b>Angles (°)</b>					
N(1)-Zr(1)-C(46)	89,6(2)	C(2)-C(1)-Zr(1)	120,5(5)	C(27)-C(26)-C(31)	119,2(7)
N(1)-Zr(1)-C(32)	126,3(3)	P(1)-C(1)-Zr(1)	87,8(3)	C(27)-C(26)-N(1)	116,8(7)
C(46)-Zr(1)-C(32)	86,0(3)	C(3)-C(2)-C(7)	118,6(9)	C(31)-C(26)-N(1)	124,0(7)
N(1)-Zr(1)-C(39)	114,0(3)	C(3)-C(2)-C(1)	130,7(9)	C(26)-C(27)-C(28)	119,0(8)
C(46)-Zr(1)-C(39)	96,1(3)	C(7)-C(2)-C(1)	110,7(8)	C(29)-C(28)-C(27)	121,7(9)
C(32)-Zr(1)-C(39)	119,7(3)	C(2)-C(3)-C(4)	119,4(10)	C(28)-C(29)-C(30)	120,4(9)
N(1)-Zr(1)-C(1)	64,9(2)	C(3)-C(4)-C(5)	120,1(11)	C(29)-C(30)-C(31)	119,1(8)
C(46)-Zr(1)-C(1)	143,0(3)	C(6)-C(5)-C(4)	121,2(11)	C(26)-C(31)-C(30)	120,5(8)
C(32)-Zr(1)-C(1)	88,4(3)	C(5)-C(6)-C(7)	119,5(12)	C(33)-C(32)-Zr(1)	87,5(5)
C(39)-Zr(1)-C(1)	118,1(3)	C(6)-C(7)-C(2)	121,1(11)	C(38)-C(33)-C(32)	123,1(9)
N(1)-Zr(1)-C(33)	157,6(2)	C(6)-C(7)-C(8)	131,6(11)	C(38)-C(33)-C(34)	115,0(8)
C(46)-Zr(1)-C(33)	94,8(3)	C(2)-C(7)-C(8)	107,2(9)	C(32)-C(33)-C(34)	121,2(9)
C(32)-Zr(1)-C(33)	32,8(2)	C(9)-C(8)-C(7)	131,3(10)	C(38)-C(33)-Zr(1)	91,3(6)
C(39)-Zr(1)-C(33)	87,4(3)	C(9)-C(8)-C(13)	120,1(10)	C(32)-C(33)-Zr(1)	59,7(4)
C(1)-Zr(1)-C(33)	99,9(3)	C(7)-C(8)-C(13)	108,7(10)	C(34)-C(33)-Zr(1)	113,0(5)
N(1)-Zr(1)-P(1)	32,03(15)	C(10)-C(9)-C(8)	119,3(10)	C(35)-C(34)-C(33)	120,3(8)
C(46)-Zr(1)-P(1)	112,56(18)	C(9)-C(10)-C(11)	120,9(11)	C(34)-C(35)-C(36)	121,2(8)
C(32)-Zr(1)-P(1)	104,0(2)	C(10)-C(11)-C(12)	121,9(11)	C(37)-C(36)-C(35)	120,6(9)
C(39)-Zr(1)-P(1)	129,1(2)	C(11)-C(12)-C(13)	119,3(10)	C(38)-C(37)-C(36)	117,0(9)
C(1)-Zr(1)-P(1)	34,61(17)	C(12)-C(13)-C(8)	118,5(10)	C(37)-C(38)-C(33)	125,9(9)
C(33)-Zr(1)-P(1)	128,3(2)	C(12)-C(13)-C(1)	131,6(8)	C(40)-C(39)-Zr(1)	117,9(5)
N(1)-P(1)-C(1)	98,8(3)	C(8)-C(13)-C(1)	109,8(9)	C(41)-C(40)-C(45)	115,4(8)
N(1)-P(1)-C(14)	112,2(4)	C(19)-C(14)-C(15)	117,7(8)	C(41)-C(40)-C(39)	123,2(9)
C(1)-P(1)-C(14)	110,9(4)	C(19)-C(14)-P(1)	119,4(6)	C(45)-C(40)-C(39)	121,4(9)
N(1)-P(1)-C(20)	114,0(4)	C(15)-C(14)-P(1)	122,6(7)	C(42)-C(41)-C(40)	121,0(9)
C(1)-P(1)-C(20)	112,8(4)	C(16)-C(15)-C(14)	120,8(8)	C(43)-C(42)-C(41)	123,8(11)
C(14)-P(1)-C(20)	108,0(4)	C(15)-C(16)-C(17)	120,8(8)	C(42)-C(43)-C(44)	117,0(10)
N(1)-P(1)-Zr(1)	44,4(2)	C(18)-C(17)-C(16)	118,4(9)	C(43)-C(44)-C(45)	121,1(10)
C(1)-P(1)-Zr(1)	57,6(3)	C(19)-C(18)-C(17)	120,5(9)	C(44)-C(45)-C(40)	121,7(9)
C(14)-P(1)-Zr(1)	109,9(3)	C(18)-C(19)-C(14)	121,8(9)	C(47)-C(46)-Zr(1)	130,0(5)
C(20)-P(1)-Zr(1)	141,7(3)	C(21)-C(20)-C(25)	117,5(8)	C(52)-C(47)-C(48)	116,9(8)
C(26)-N(1)-P(1)	123,2(5)	C(21)-C(20)-P(1)	123,4(7)	C(52)-C(47)-C(46)	121,7(9)
C(26)-N(1)-Zr(1)	133,0(5)	C(25)-C(20)-P(1)	119,1(7)	C(48)-C(47)-C(46)	121,3(8)
P(1)-N(1)-Zr(1)	103,6(3)	C(20)-C(21)-C(22)	122,0(9)	C(49)-C(48)-C(47)	121,0(8)
C(13)-C(1)-C(2)	103,5(7)	C(23)-C(22)-C(21)	119,4(9)	C(48)-C(49)-C(50)	120,8(9)
C(13)-C(1)-P(1)	116,9(6)	C(22)-C(23)-C(24)	119,6(9)	C(51)-C(50)-C(49)	118,5(9)
C(2)-C(1)-P(1)	129,0(6)	C(25)-C(24)-C(23)	120,9(9)	C(50)-C(51)-C(52)	121,0(9)
C(13)-C(1)-Zr(1)	93,8(5)	C(24)-C(25)-C(20)	120,5(8)	C(47)-C(52)-C(51)	121,8(9)

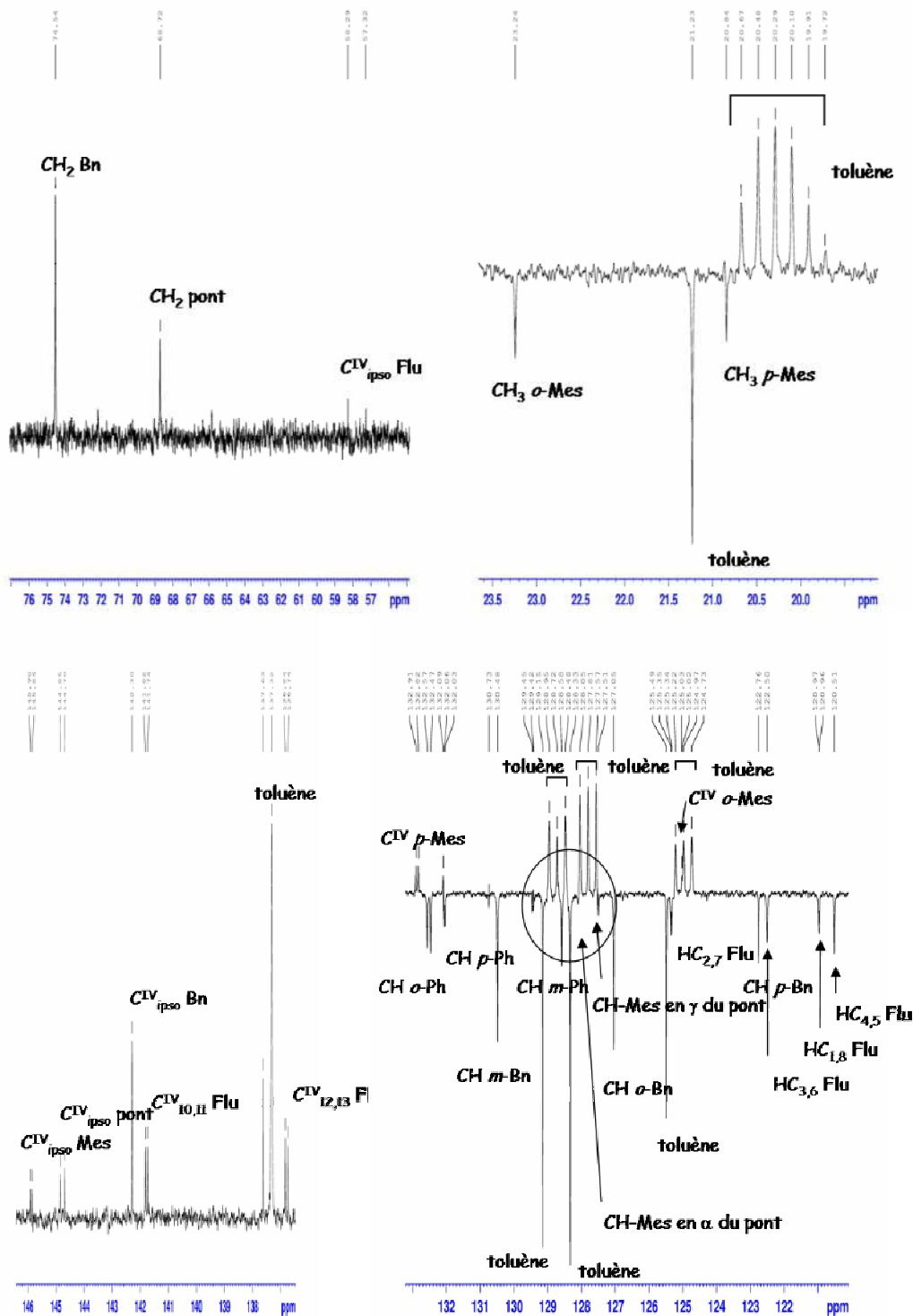
Spectre RMN  $^1\text{H}$  du complexe  $[\text{Me}_4\text{CpSi}=\text{PtBu}_3]\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3$ 400 MHz, toluène- $d_8$ , 25°C

Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  du complexe  $[\text{Me}_4\text{CpSiN}=\text{PtBu}_3]\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3$ 100 MHz, toluène- $d_8$ ,  $25^\circ\text{C}$

Spectre RMN  $^1\text{H}$  du complexe  $[\text{FluP}(\text{Ph})_2=\text{NAr}]\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$ 400 MHz, toluène- $\text{d}_8$ , 25°C



### Spectre RMN $^{13}\text{C}$ du complexe $[\text{FluP}(\text{Ph})_2=\text{NAr}]\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$



100 MHz, toluène- $d_8$ , 25°C

## Déplacements <sup>31</sup>P

Le tableau suivant rassemble les déplacements chimiques en RMN <sup>31</sup>P des produits synthétisés, ainsi que des réactifs commerciaux de départ et les produits secondaires éventuels formés.

nb C	composé	δ ppm	J <sub>PH</sub> Hz	nb C	composé	δ ppm	J <sub>PH</sub> Hz
C0	PCl <sub>3</sub>	219,5		C21	HFluP(NEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	96,0	
C4	Et <sub>2</sub> NPCl <sub>2</sub>	162,0		C21	HMe <sub>4</sub> CpPPh <sub>2</sub>	- 0,1	
C4	tBuPCl <sub>2</sub>	135,6		C21	HMe <sub>4</sub> CpP(NiPr <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	73,6	
C6	iPr <sub>2</sub> PLi	0,2		C23	HMe <sub>4</sub> CpSiMe <sub>2</sub> NPtBu <sub>3</sub>	33,3	12,5 (10-uplet)
C6	iPr <sub>2</sub> PH	- 15,7	187,0 (d)	C23	LiMe <sub>4</sub> CpSiMe <sub>2</sub> NPtBu <sub>3</sub>	27,3	12,5 (10-uplet)
C8	tBu <sub>2</sub> PCl	144,3		C24	(PPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	-14,9	
C8	(Et <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> PCl	154,0		C25	HFluPPh <sub>2</sub>	3,8	
C9	Me <sub>3</sub> SiPiPr <sub>2</sub>	- 44,0		C25	HFluP(NiPr <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	70,7	
C12	Ph <sub>2</sub> P(O)Cl	40,8		C26	HFluCH(Ph)PiPr <sub>2</sub>	6,8	
C12	Ph <sub>2</sub> P(O)OH	25,9		C26	LiFluCH(Ph)PiPr <sub>2</sub>	6,2	
C12	Ph <sub>2</sub> PH	- 40,4	215,4 (d)	C27	HFluSiMe <sub>2</sub> NPtBu <sub>3</sub>	34,4	12,8 (10-uplet)
C12	Ph <sub>2</sub> PLi	- 23,7		C28	Me <sub>3</sub> SiFluPPh <sub>2</sub>	-0,1	
C12	tBu <sub>3</sub> P	62,1	9,8 (10-uplet)	C31	HFluPPh <sub>2</sub> NPh	7,8	
C12	tBu <sub>3</sub> P=NH	68,9	13,9 (10-uplet)	C32	HFluCH(Ph)PPh <sub>2</sub>	-10,5	
C12	(iPr <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> PCl	140,8		C32	LiFluCH(Ph)PPh <sub>2</sub>	-9,5	
C15	tBu <sub>3</sub> P=NSiMe <sub>3</sub>	32,3	12,9 (10-uplet)	C33	HFluSiMe <sub>2</sub> NPPh <sub>3</sub>	1,3	
C18	PPh <sub>3</sub>	- 5,4		C34	MeFluSiMe <sub>2</sub> NPPh <sub>3</sub>	1,0	
C18	Ph <sub>3</sub> P=NH	16,9		C34	HFluPPh <sub>2</sub> NMes	-1,7	
C20	LiCpCMe <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub>	18,6		C34	LiFluPPh <sub>2</sub> NMes	1,7	
C20	HCpCMe <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub> plusieurs isomères	20,1 et 14,9		C44	[Me <sub>4</sub> CpSiNPtBu <sub>3</sub> ]Zr(CH <sub>2</sub> Ph) <sub>3</sub>	34,1	12,7 (10-uplet)
C20	Ph <sub>3</sub> P=NSiMe <sub>2</sub> Cl	3,9		C48	[FluPPh <sub>2</sub> NAr]Zr(CH <sub>2</sub> Ph) <sub>2</sub>	15,1	
C21	Ph <sub>3</sub> P=NSiMe <sub>3</sub>	- 1,3		C52	[FluPPh <sub>2</sub> NPh]Zr(CH <sub>2</sub> Ph) <sub>3</sub>	21,3	

### Produits commerciaux

C	formule brute	nom name (catalog)	M g.mol <sup>-1</sup>	caractéristiques physiques	notes (précautions, stockage)
C0	N <sub>3</sub> Na	azoture de sodium <i>sodium azide</i> (ACROS)	65,0	s. T <sub>fus</sub> = 275°C (déc.)	toxique sensible à la chaleur
C0	NaNO <sub>2</sub>	nitrite de sodium <i>sodium nitrite</i> (ACROS)	69,0	s. T <sub>fus</sub> = 271°C	toxique, hygroscopique, sensible à l'air, favorise l'inflammation des matières combustibles
C0	TiCl <sub>4</sub>	tétrachlorure de titane (IV) <i>titanium (IV) chloride 1,0 M in toluene</i> (ALDRICH)	189,7	l. jaune-orange d = 0,964	extrêmement inflammable, corrosif, extrêmement toxique, réagit violemment avec l'eau
C0	PCl <sub>3</sub>	trichlorophosphine <i>trichlorophosphine</i> (ALDRICH)	137,3	l. d = 1,574	corrosif, irritant, sensible à l'humidité
C0	ZrCl <sub>4</sub>	tétrachlorure de zirconium (IV) <i>zirconium (IV) chloride</i> (ALDRICH)	233,0	s. blanc T <sub>subl</sub> = 331°C/P <sup>o</sup> (19)	corrosif, sensible à l'humidité, poudre très fine
C1	CH <sub>3</sub> I	iodométhane <i>iodomethane</i> (ACROS)	141,9	l. incolore T <sub>éb</sub> = 43°C d = 2,280	toxique, sensible à la lumière, stabilisé
C2	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> Si	dichlorodiméthylsilane <i>dichlorodimethylsilane</i> (ACROS)	129,1	l. T <sub>éb</sub> = 70°C T <sub>fus</sub> = -76°C d = 1,07	lacrymogène, réagit violemment avec ROH et H <sub>2</sub> O, inflammable
C3	C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> Si	azoture de triméthylsilyle <i>trimethylsilylazide</i> (ACROS)	115,2	l. jaune pâle T <sub>éb</sub> = 52°C/175mm d = 0,868	irritant, cons. à T < 4°C, volatile
C3	C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> ClSi	chlorotriméthylsilane <i>chlorotrimethylsilane</i>	108,6	l. T <sub>éb</sub> = 57°C T <sub>fus</sub> = -58°C d = 0,850	corrosif, inflammable, sensible à l'humidité, dégazer (HCl)
C3	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> MgCl	chlorure d'isopropylmagnésium <i>isopropylmagnesium chloride in THF</i> (ALDRICH)	102,9	l. incolore d = 0,975	très inflammable, corrosif
C7	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> MgCl	chlorure de benzylmagnésium <i>benzylmagnesium chloride 1,0M in diéthyléther</i> (ALDRICH)	150,9	l. d = 0,794	inflammable, corrosif
C7	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> MgCl	chlorure de benzylmagnésium <i>benzylmagnesium chloride 20wt% in THF</i> (ACROS)	150,9	l. d = 0,99	inflammable, corrosif

C8	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	6,6-diméthylfulvène <i>6,6-dimethylfulvene</i> (ALDRICH)	106,2	l. jaune T <sub>éb</sub> = 76°C/50mm, d = 0,881	nocif
C8	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> ClP	ditértbutylchlorophosphine <i>ditertbutylchlorophosphine</i>	180,7	l. incolore T <sub>éb</sub> = 48°C/3mm d = 0,950	sensible à l'air et à l'humidité, corrosif
C8	C <sub>8</sub> H <sub>24</sub> NTi	tétrakis(diméthylamino)titane <i>tetrakis(dimethylamino)titanium</i> (STREM, ACROS)	224,2	l. jaune-orange T <sub>éb</sub> = 50°C/0,5mm d = 0,96	très inflammable, corrosif, sensible à l'humidité
C9	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> Br	bromure de mésityle <i>2-bromomesitylene</i> (ACROS)	199,1	l. incolore d = 1,3	irritant
C9	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub>	1,2,3,4-tétraméthylcyclopenta-1,3- diène <i>1,2,3,4-tetramethylcyclopenta-1,3- diene</i> (ACROS)	122,2	l. T <sub>éb</sub> = 122°C d = 0,808	cons. au froid mélange d'isomères
C11	C <sub>11</sub> H <sub>19</sub> ClSi	chlorodiméthyl(2,3,4,5- tétraméthyl-2,4-cyclopentadién-1- yl)silane <i>chlorodimethyl(2,3,4,5-tetramethyl- 2,4-cyclopentadien-1-yl)silane</i> (ALDRICH)	214,8	l. T <sub>éb</sub> = 50°C/0,05mm d = 0,972	corrosif, réagit violemment avec l'eau, l. combustible
C12	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> ClP	chlorodiphénylphosphine <i>chlorodiphenylphosphine</i> (ALDRICH)	220,6	l. visqueux incolore T <sub>éb</sub> = 320°C d = 1,229	corrosif
C13	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>	fluorène <i>fluorene</i> (ACROS)	166,2	s. blanc-beige T <sub>fus</sub> = 111°C T <sub>éb</sub> = 298°C	-
C13	C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> O	9-fluorénone <i>9-fluorenone</i> (ALDRICH)	180,2	s. jaune T <sub>fus</sub> = 80°C T <sub>éb</sub> = 342°C	-
C16	C <sub>16</sub> H <sub>40</sub> N <sub>4</sub> Zr	tétrakis(diéthylamino)zirconium <i>tetrakis(diethylamino)zirconium</i> (ACROS)	379,7	l. jaune-orange T <sub>éb</sub> = 128°C/0,05mm d = 1,026	très inflammable, corrosif, sensible à l'air et l'humidité
C18	C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> P	triphénylphosphine <i>triphenylphosphine</i> (ALDRICH)	262,3	s. blanc-crème T <sub>fus</sub> = 80°C T <sub>éb</sub> = 377°C	nocif, pastilles
C28	C <sub>28</sub> H <sub>28</sub> Zr	tétrabenzylzirconium <i>tetrabenzylzirconium</i> (STREM)	455,8	s. orange-ocre	toxique, sensible à l'air, l'humidité, la lumière, stocker à froid, inflammable

\* le nom du composé est celui du catalogue, donc donné en anglais ; M : masse molaire ; l. : liquide, s. : solide, crist. : cristallin, T<sub>éb</sub> : température d'ébullition sous P<sup>0</sup> sauf indication, T<sub>fus</sub> : température de fusion ; cons. : conserver.

### Produits de synthèse

nb C	composé	formule brute	réf	paragraphe
C6	iPr <sub>2</sub> PH	C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> P	-	1.3.c
C6	PhN <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub>	d'après <sup>(10)</sup>	1.4
C6	LiHMDS	C <sub>6</sub> H <sub>18</sub> LiNSi <sub>2</sub>	-	3.1
C8	(Et <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> PCl	C <sub>8</sub> H <sub>20</sub> ClN <sub>2</sub> P	-	1.3.a
C8	ZrCl <sub>4</sub> (THF) <sub>2</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Zr	(14)	3.1
C9	MesLi	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> Li	-	3.1
C9	MesN <sub>3</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub>	(10)	1.4
C12	Ph <sub>2</sub> PH	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> P	-	1.3.c
C12	tBu <sub>3</sub> P	C <sub>12</sub> H <sub>27</sub> P	d'après <sup>(8)</sup>	1.3.d
C12	tBu <sub>3</sub> P=NH	C <sub>12</sub> H <sub>28</sub> NP	-	1.5
C12	(iPr <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> PCl	C <sub>12</sub> H <sub>28</sub> ClN <sub>2</sub> P	-	1.3.a
C14	Flu(OH)Me	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> O	(3, 4)	1.2
C14	Flu=CH <sub>2</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	(3, 4)	1.2
C14	HFluMe	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub>	-	
C15	HFluSiMe <sub>2</sub> Cl	C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> ClSi	(11, 12)	1.6
C15	tBu <sub>3</sub> P=NSiMe <sub>3</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>36</sub> NPSi	-	1.5
C16	HFluSiMe <sub>3</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> Si	-	
C16	Flu(OH)iPr	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> O	(4)	1.2
C16	Flu=CMe <sub>2</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub>	(4)	1.2
C16	ZrCl <sub>2</sub> (NEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (THF) <sub>2</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>36</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Zr	(13)	3.1
C18	Ph <sub>3</sub> P=NH	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> NP	-	1.5
C20	Flu(OH)(CH <sub>2</sub> Ph)	C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> O	(3)	1.2
C20	Flu=CHPh	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub>	(3)	1.2
C20	HCpCMe <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> P	(9)	1.3.e
C20	LiCpCMe <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>19</sub> LiP	(9)	1.3.e
C20	Ph <sub>3</sub> P=NSiMe <sub>2</sub> Cl	C <sub>20</sub> H <sub>21</sub> ClNPSi	d'après <sup>(11)</sup>	1.6
C21	Ph <sub>3</sub> P=NSiMe <sub>3</sub>	C <sub>21</sub> H <sub>24</sub> NPSi	-	1.5
C21	HFluP(NEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>21</sub> H <sub>29</sub> N <sub>2</sub> P	(5)	1.3.b
C21	HMe <sub>4</sub> CpPPh <sub>2</sub>	C <sub>21</sub> H <sub>23</sub> P	(7)	1.3.b
C21	LiMe <sub>4</sub> CpPPh <sub>2</sub>	C <sub>21</sub> H <sub>22</sub> LiP	(7)	
C21	HMe <sub>4</sub> CpP(NiPr <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>21</sub> H <sub>41</sub> N <sub>2</sub> P	N ! d'après <sup>(7)</sup>	1.3.b
C23	<b>HMe<sub>4</sub>CpSiMe<sub>2</sub>NPtBu<sub>3</sub></b>	C <sub>23</sub> H <sub>46</sub> NPSi	N !	2.2.c
C23	LiMe <sub>4</sub> CpSiMe <sub>2</sub> NPtBu <sub>3</sub>	C <sub>23</sub> H <sub>45</sub> LiNPSi	N !	3.2.b
C25	HFluP(NiPr <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>25</sub> H <sub>37</sub> N <sub>2</sub> P	(5)	1.3.b
C25	HFluPPh <sub>2</sub>	C <sub>25</sub> H <sub>19</sub> P	(6)	1.3.b

C26	HFluCH(Ph)PiPr <sub>2</sub>	C <sub>26</sub> H <sub>29</sub> P	N !	1.3.e
C26	LiFluCH(Ph)PiPr <sub>2</sub>	C <sub>26</sub> H <sub>28</sub> LiP	N !	1.3.e
C27	<b>HFluSiMe<sub>2</sub>NPtBu<sub>3</sub></b>	C <sub>27</sub> H <sub>42</sub> NPSi	N !	2.2.b
C28	Me <sub>3</sub> SiFluPPh <sub>2</sub>	C <sub>28</sub> H <sub>27</sub> PSi	N !	1.3.b
C31	<b>HFluPPh<sub>2</sub>NPh</b>	C <sub>31</sub> H <sub>24</sub> NP	N !	2.1.a
C32	HFluCH(Ph)PPh <sub>2</sub>	C <sub>32</sub> H <sub>25</sub> P	N !	1.3.e
C32	LiFluCH(Ph)PPh <sub>2</sub>	C <sub>32</sub> H <sub>24</sub> LiP	N !	1.3.e
C33	<b>HFluSiMe<sub>2</sub>NPPh<sub>3</sub></b>	C <sub>33</sub> H <sub>30</sub> NPSi	N !	2.2.a
C34	<b>MeFluSiMe<sub>2</sub>NPPh<sub>3</sub></b>	C <sub>34</sub> H <sub>32</sub> NPSi	N !	
C34	<b>HFluPPh<sub>2</sub>NMes</b>	C <sub>34</sub> H <sub>30</sub> NP	N !	2.1.b
C34	LiFluPPh <sub>2</sub> NMes	C <sub>34</sub> H <sub>29</sub> LiNP	N !	3.2.c
C44	<b>[Me<sub>4</sub>CpSiNPtBu<sub>3</sub>]Zr(CH<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub></b>	C <sub>44</sub> H <sub>66</sub> NPSiZr	N !!!!!	3.5.b
C48	<b>[FluPPh<sub>2</sub>NAr]Zr(CH<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub></b>	C <sub>48</sub> H <sub>42</sub> NPZr	N !!!!!	3.5.d
C52	<b>[FluPPh<sub>2</sub>NPh]Zr(CH<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub></b>	C <sub>52</sub> H <sub>44</sub> NPZr	N !!!!!	3.5.e

N signifie qu'il s'agit d'un nouveau produit. Lorsqu'il n'y a pas de référence, il s'agit d'un mode opératoire usuel du laboratoire. Les ligands et les complexes sont signalés en gras.

## Bibliographie

- [1] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **1990**, A46, 467.
- [2] G. M. Sheldrick, Göttingen **1997**.
- [3] K. S. Reddy, L. Sola, A. Moyano, M. A. Pericas, A. Riera, *Synthesis* **2000**, 1, 165.
- [4] T. L. Amyes, J. P. Richard, M. Novak, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 8032.
- [5] N. Burford, J. A. Clyburne, S. V. Sereda, T. S. Cameron, J. A. Pincock, M. Lumsden, *Organometallics* **1995**, 14, 3762.
- [6] L. Baiget, M. Bouslikhane, J. Escudie, G. Cretiu Nemes, I. Silaghi-Dumitrescu, L. Silaghi-Dumitrescu, *Phosphorus and Sulfur* **2003**, 178, 1949.
- [7] J. Szymoniak, J. Besançon, A. Dormond, C. Moise, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 1429.
- [8] R. C. Srivastava, *J. Chem. Research (S)* **1985**, 330.
- [9] B. Bosch, G. Erker, R. Fröhlich, *Inorganica Chimica Acta* **1998**, 270, 446.
- [10] S. Murata, S. Abe, H. Tomioka, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 3055.
- [11] J. Okuda, F. J. Schattenmann, S. Wocadlo, W. Massa, *Organometallics* **1995**, 14, 789.
- [12] A. L. McKnight, M. A. Masood, R. M. Waymouth, D. A. Straus, *Organometallics* **1997**, 16, 2879.
- [13] S. Brenner, R. Kempe, P. Arndt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 2021.
- [14] L. E. Manzer, *Inorg. Synth.* **1982**, 21, 135.
- [15] W. A. Herrmann, M. J. A. Morawietz, T. Priermeier, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1946.
- [16] W. A. Herrmann, M. J. A. Morawietz, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 482, 169.
- [17] D. W. Carpenetti, L. Kloppenburg, J. T. Kupec, J. L. Petersen, *Organometallics* **1996**, 15, 1572.
- [18] Y. X. Chen, T. J. Marks, *Organometallics* **1997**, 16, 3649.
- [19] W. S. Hummers, S. Y. J. Tyrees, Y. Seymour, in *Inorganic Synthesis, Vol. 4*, **1953**, pp. 121.

## **PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE**

### **THE ROLE OF PHOSPHORUS IN CP-BASED CATALYSTS FOR OLEFIN POLYMERIZATION**





<b>Résumé .....</b>	<b>1</b>
<b>Notations .....</b>	<b>1</b>
<b>Introduction .....</b>	<b>2</b>
<b>1 Phosphorus analogs ansa-metallocenes .....</b>	<b>3</b>
1.1 Synthesis of phosphorus-bridged metallocenes .....	3
1.2 Structure and properties of phosphorus-bridged metallocenes .....	7
1.3 Catalytic activity of P-bridged metallocenes in Ziegler-Natta polymerization .....	9
<b>2 Constrained geometry catalysts .....</b>	<b>12</b>
2.1 Mixed (cyclopentadienyl)(phosphido) complexes featuring R <sub>2</sub> Si or R <sub>2</sub> C bridges .....	13
2.2 Mixed (cyclopentadienyl)(phosphido) complexes featuring an ethylene bridge	16
2.3 P-Bridged (cyclopentadienyl)(amido) complexes.....	18
<b>Conclusion and perspectives.....</b>	<b>19</b>
<b>Figure récapitulative .....</b>	<b>20</b>
<b>Bibliographie .....</b>	<b>21</b>



Ce chapitre est extrait des *Comptes Rendus Chimie Académie des Sciences, Paris* et du journal *Progress in Organometallic Chemistry*, qui traitent du rôle du bore et du phosphore dans les catalyseurs à motif cyclopentadiényle du groupe 4 pour la polymérisation des oléfines<sup>(1, 2)</sup>. On a retenu ici uniquement la partie consacrée à l'incorporation du phosphore dans ces systèmes, qui nous intéresse plus particulièrement par rapport aux complexes à motif phosphazène développés dans la thèse.

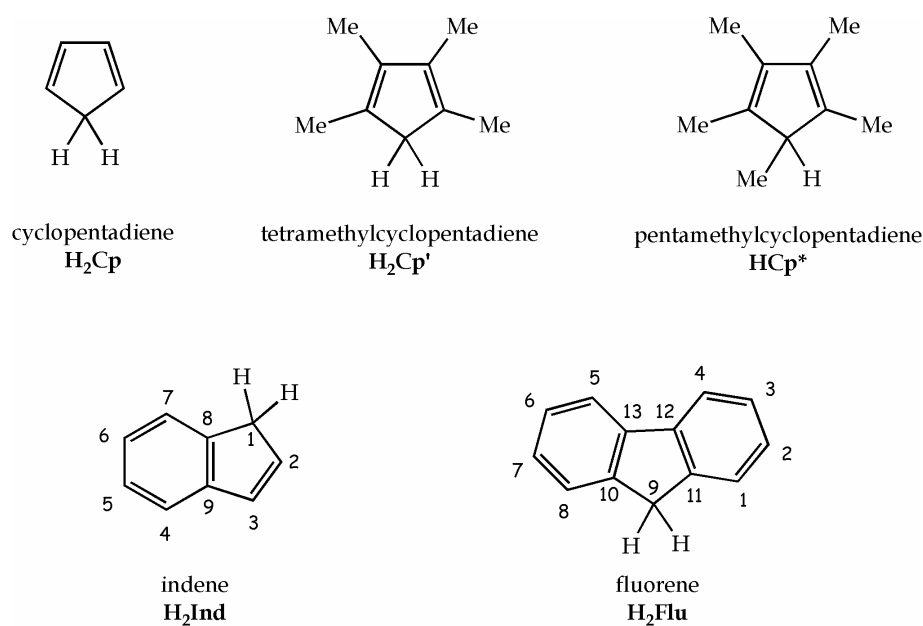
*Note : le texte est en anglais.*

## Résumé

Les complexes des métaux du groupe 4, de type metallocène, ansa-metallocène ou à géométrie contrainte, ont fait l'objet de nombreuses études en tant que précatalyseurs de polymérisation d'oléfines. Cet extrait de revue est centré sur l'incorporation du phosphore dans ces précatalyseurs de structure bien définie, un domaine qui a connu un grand essor ces 10 dernières années. Cet hétéroélément a en effet été incorporé dans les ponts des ansa-metallocènes ainsi que dans les bras des dérivés à géométrie contrainte. La synthèse, la structure et l'activité catalytique de ces analogues phosphorés de catalyseurs à motif Cp seront discutés et, lorsque c'est possible, les différents systèmes seront comparés entre eux.

## Notations

Dans la suite une écriture simplifiée a été adoptée pour les dérivés cyclopentadiényles représentés *Figure 1*.

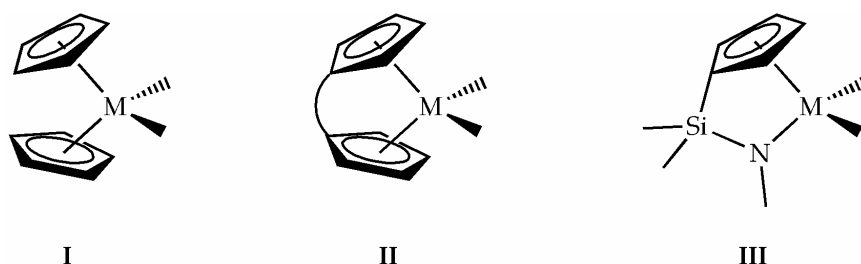


**Figure 1** Notation et numérotation des dérivés cyclopentadiényles.

A la fin du document le lecteur trouvera une planche qui rassemble les différents modèles de complexes évoqués.

## Introduction

During the past 20 years, tremendous achievements have been reported in the design and application of organometallic complexes as catalysts for olefin polymerization. These developments have been made possible thanks to a better understanding of the factors that control the stability, reactivity and selectivity of the catalytically active species. In this regard, the cocatalysts, typically represented by methylaluminoxane (MAO), were demonstrated to play a key role in affording highly active and long-lived catalytic systems. Group 4 metallocenes **I** (Figure 2) have clearly been at the forefront of these well-defined single-site catalysts. Changes to the ligand skeleton have also demonstrated their beneficial effects for controlling all of the macromolecular parameters of the polyolefin products. Such improvements are nicely illustrated by the capacity of ansa-metallocenes **II** and constrained geometry catalysts (CGC) **III** to polymerize propene with high stereocontrol and to copolymerize ethylene and  $\alpha$ -olefins, respectively<sup>(3-10)</sup> (Figure 2).

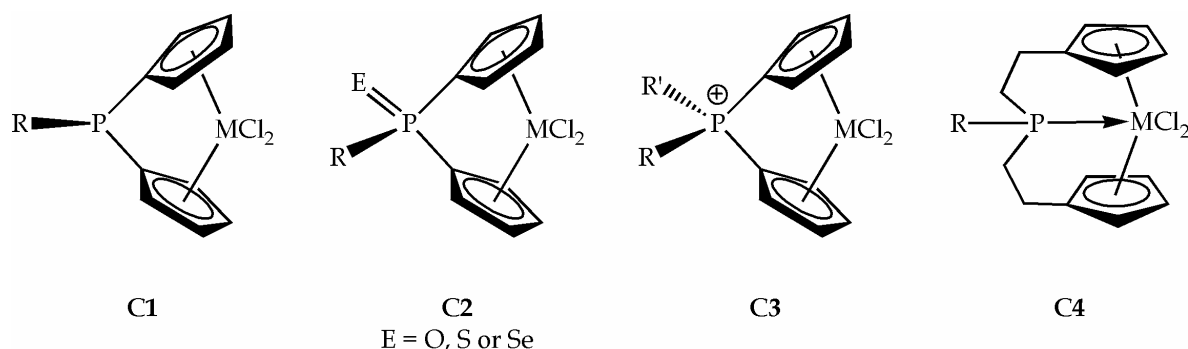


**Figure 2** General representation of metallocenes **I**, ansa-metallocenes **II** and constrained geometry catalysts **III**.

Over the last 10 years, numerous studies have been devoted to the incorporation of heteroelements such as phosphorus, in these prototype catalysts **I-III**. Such changes not only aim at tuning the stability and activity of the complexes by slight variations of their geometric and electronic properties, but also at affording a chemical active site that may participate in the stabilization and/or activation of the transition metal centers. This review will focus on the different approaches reported in this field. The incorporation of phosphorus within the bridging units for ansa-metallocenes as well as constrained geometry complexes will be successively presented. Only group 4 metals catalysts have been considered. The synthesis, structure and catalytic activity of these phosphorus-containing analogs of Cp-based catalysts **II-III** will be described and whenever possible, comparisons will be drawn between the different systems.

## 1 Phosphorus analogs ansa-metallocenes

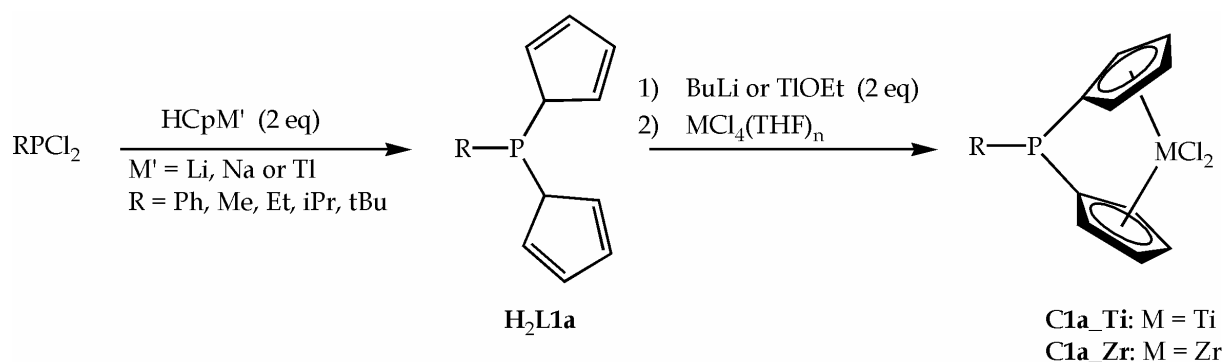
Although most of the ansa-metallocenes feature carbon-, silicon- or boron-bridges, P-bridged derivatives have also been investigated. The main interests for the incorporation of phosphorus are probably the opportunity (i) to tune the electronic properties of the complexes by varying the oxidation state and charge of the bridging unit (from neutral tricoordinate to neutral as well as cationic tetracoordinate) and (ii) to modify the size of the bridge (from a single phosphorus atom to a  $C_2PC_2$  skeleton) with eventually a direct participation of the phosphorus via coordination to the metal center. All of these possibilities have been recently illustrated by the preparation of complexes **C1-4**<sup>(11, 12)</sup> (Figure 3). The synthesis, structure and properties of these P-bridged metallocenes will be discussed, including their catalytic activity towards olefin polymerization.



**Figure 3** Structure of the P-bridged metallocenes **C1-4**<sub>M</sub> (M = Ti, Zr, Hf).

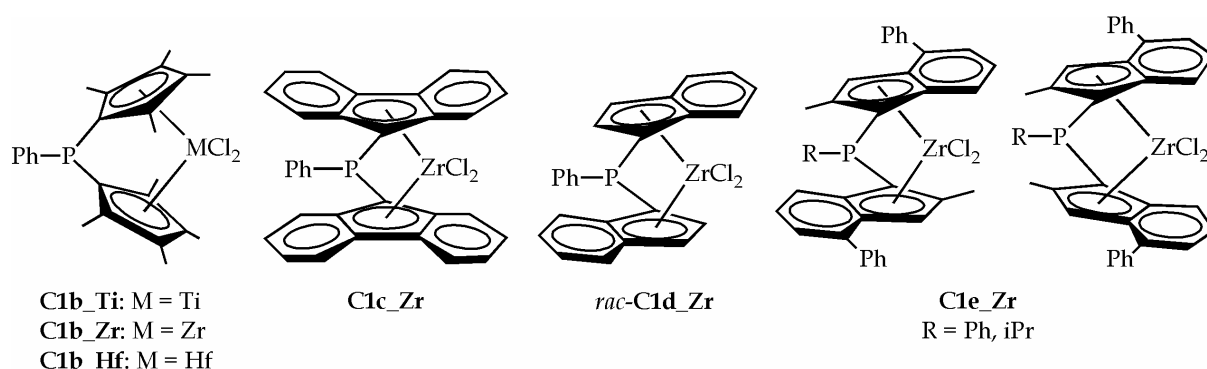
### 1.1 Synthesis of phosphorus-bridged metallocenes

Although phosphorus-bridged ferrocenes are usually obtained by reacting the dilithioferrocene / TMEDA adduct with a dichlorophosphine, with group 4 metals, the coordination follows the preparation of the ansa-ligands. Indeed, a dichlorophosphine  $RPCl_2$  ( $R = Ph, Me, Et, iPr, tBu$ ) was first treated with two equivalents of metallated cyclopentadiene  $HCpM'$  ( $M' = Li, Na$  or  $Tl$ ). The resulting neutral derivatives **H<sub>2</sub>L1a** were then doubly deprotonated and subsequently reacted with the appropriate metal chlorides to give the desired P-bridged bis(cyclopentadienyl) metallocenes **C1a**<sub>M</sub> (M = Ti, Zr)<sup>(13, 14)</sup> (Figure 4).



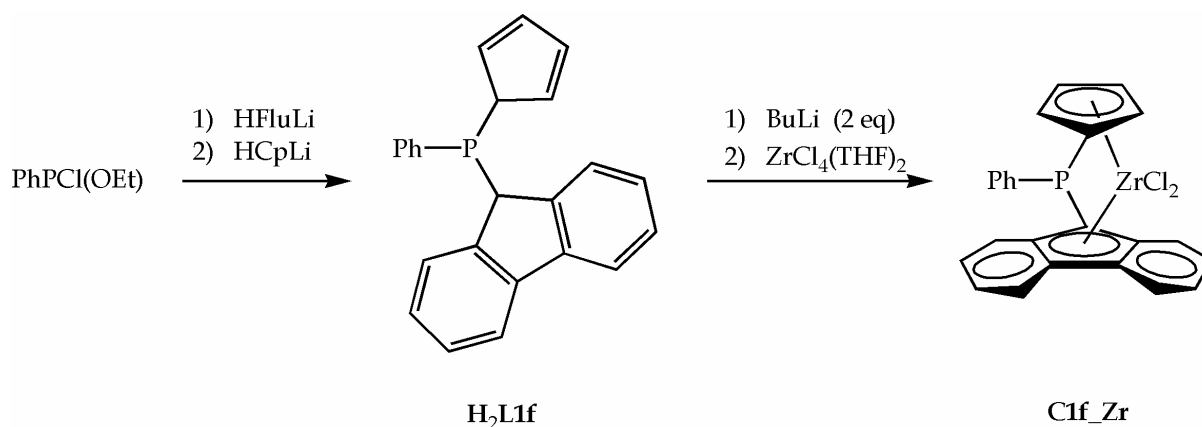
**Figure 4** Synthesis of the P-bridged bis(cyclopentadienyl) metallocenes **C1a\_M** (M = Ti, Zr).

This strategy is very similar to that developed for boron-bridged ansa-metallocenes, excepted that (i) even the titanium complexes could be directly obtained using  $\text{TiCl}_4$  and (ii) thallium reagents  $\text{CpTl}$  and  $\text{TlOEt}$  might be preferred to avoid base-induced cleavage of the neutral ansa-ligands **H<sub>2</sub>L1a**<sup>(15, 16)</sup>. Anyhow this procedure could be easily extrapolated to tetramethylcyclopentadiene ( $\text{Cp}'$ ) as well as fluorenylidene (Flu) rings, leading to the corresponding complexes **C1b\_M** (M = Zr, Ti and Hf)<sup>(17)</sup> and **C1c\_Zr**<sup>(18)</sup>, respectively.  $\text{C}_2$ -symmetric complexes featuring two indenyl (Ind) or two 2-methyl-4-phenylindenyl (Ind') rings have also been prepared under the same conditions. Accordingly,  $\text{PhP}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  was obtained as a 1/1 mixture of *rac/meso* isomers from which the desired *rac*-**C1d\_Zr** could be isolated by crystallization, while  $\text{PhP}(\text{Ind}')_2\text{ZrCl}_2$  **C1e\_Zr** was obtained as an unseparable 1/2 mixture of *rac/meso* isomers<sup>(19)</sup> (Figure 5).



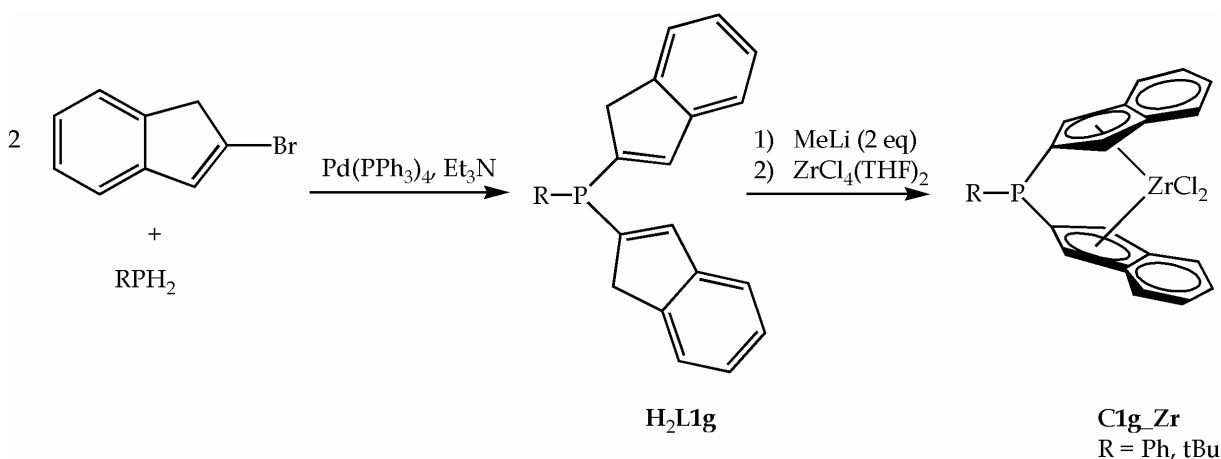
**Figure 5** Structure of the P-bridged metallocenes **C1b-e\_M** featuring  $\text{Cp}'$ , Flu, Ind or Ind' rings.

Starting from a chloroethoxyphosphine instead of a dichlorophosphine, and sequential addition of fluorenyl- and cyclopentadienyl-lithium  $\text{HFluLi}$  and  $\text{HCpLi}$ , a mixed complex  $\text{PhP}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$  **C1f\_Zr** could also be prepared in a similar way<sup>(19)</sup> (Figure 6).



**Figure 6** Synthesis of the mixed (cyclopentadienyl)(fluorenyl) P-bridged zirconocene **C1f\_Zr**.

Since the  $\text{RPhCl}_2$  route only affords (1)-P substituted indenyl ligands, the preparation of (2)-P-substituted indenyl ansa-complexes required an alternative route based on palladium catalyzed phosphination<sup>(20)</sup>. Reaction of two equivalents of (2)-bromoindene with primary phosphines  $\text{RPH}_2$  ( $\text{R} = \text{Ph}, \text{tBu}$ ) in the presence of tetrakis(triphenylphosphine)palladium afforded the ansa-ligands [bis(1H-inden-2-yl)]phosphines **H2L1g** (Figure 7). Deprotonation of **H2L1g** followed by reaction of  $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$  led to the corresponding complexes **C1g\_Zr**. Note that due to the presence of the  $\text{RP}$  bridge in position 2 of the indenyl rings, complexes **C1g\_Zr** present  $\text{C}_s$  symmetry.

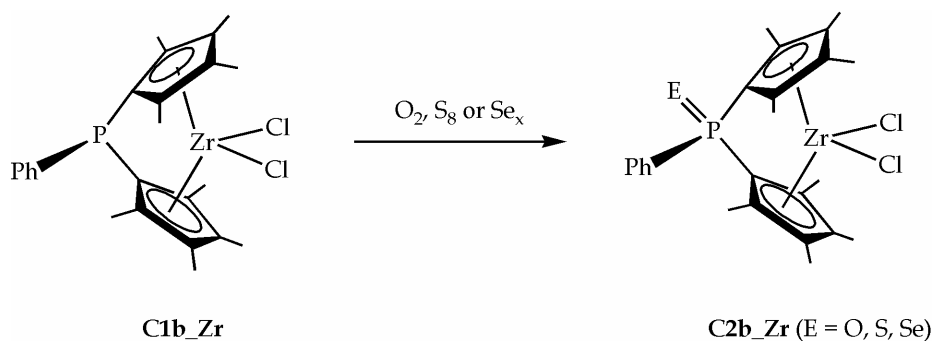


**Figure 7** Synthesis of the indenyl P-bridged zirconocene **C1g\_Zr**.

The preparation of bimetallic complexes such as  $(\text{L}_n\text{M})\text{RP}(\text{Cp})_2\text{ZrCl}_2$  demonstrated that the lone pair at the tricoordinate bridging-phosphorus remains active in  $\text{RP}(\text{Cp})_2\text{ZrCl}_2$  **C1a\_Zr**<sup>(15, 16)</sup>. Taking advantage of this feature, Parkin et al.

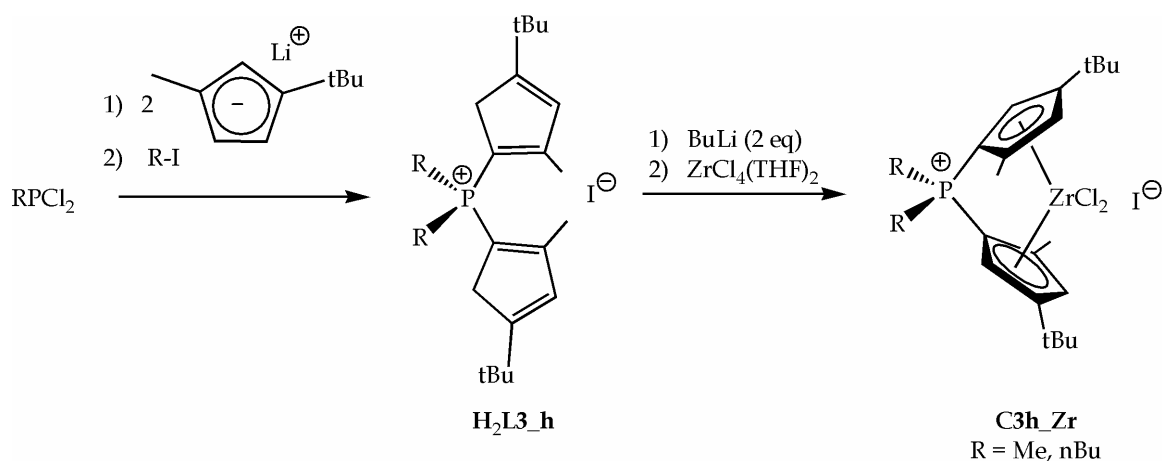


oxidized **C1b\_Zr** with  $O_2$ ,  $S_8$  or  $Se_x$  to synthesize the related ansa-metallocenes **C2b\_Zr** featuring neutral tetracoordinate phosphorus-bridges<sup>(17)</sup> (Figure 8).



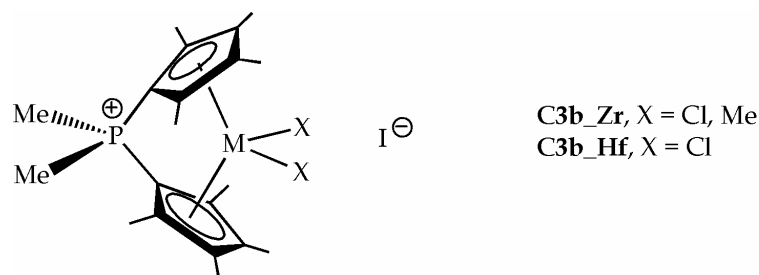
**Figure 8** Synthesis of the neutral tetracoordinate P-bridged metallocenes **C2b\_Zr**.

To complete the series of P-bridged metallocenes, phosphonium-bridged derivatives **C3** have also been investigated. Since the  $R_2P^+$  and  $R_2Si$  fragments are isoelectronic, these complexes are cationic analogs of the well-studied silylene-bridged metallocenes. In marked contrast with the  $RP(=E)$ -bridged complexes **C2**, cationic P-bridged metallocenes **C3** have not been prepared from the corresponding neutral tricoordinate phosphorus-bridged derivatives **C1** but rather by coordination of pre-assembled ansa-ligands<sup>(21, 22)</sup>. The required cationic ligands **H<sub>2</sub>L3** were first obtained by treatment of a dichlorophosphine with two equivalents of 2-methyl-4-tertbutylcyclopentadienyllithium followed by P-alkylation with an alkyl iodide<sup>(21)</sup> (Figure 9). Coordination to zirconium was then achieved classically by reaction with butyllithium followed by zirconium chloride. Due to the substitution pattern of the cyclopentadienyl rings, complexes **C3h\_Zr** were obtained as mixtures of *rac/meso* isomers than could not be separated<sup>(21)</sup>.



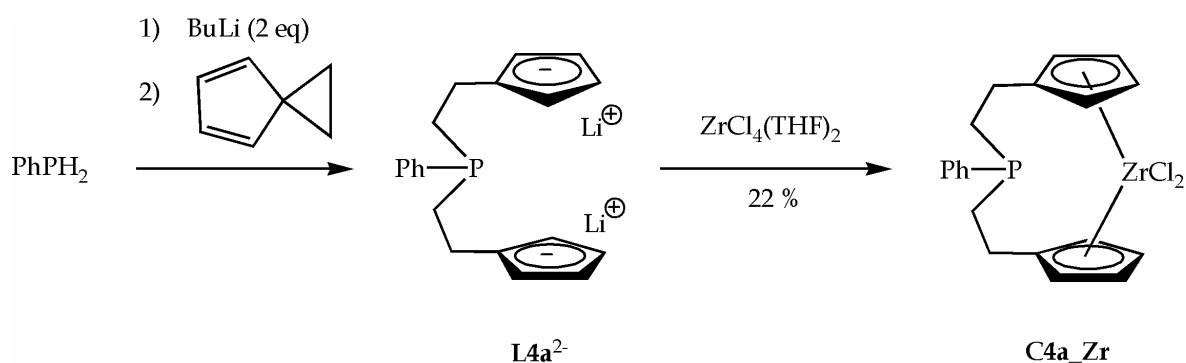
**Figure 9** Synthesis of the phosphonium-bridged zirconocenes **C3h\_Zr**.

Following the same strategy, Parkin et al. have prepared and isolated three  $\text{Me}_2\text{P}^+$ -bridged metallocenes **C3b\_M** ( $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$ ) featuring two tetramethylcyclopentadienyl rings<sup>(22)</sup> (Figure 10).



**Figure 10** Structure of the phosphonium-bridged metallocenes **C3b\_M** ( $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$ ).

As already mentioned, the incorporation of phosphorus in ansa-metallocenes has also offered the opportunity to modify the size of the bridge, from a single atom to a  $\text{C}_2\text{PC}_2$  skeleton. Indeed, Curnow et al. have been interested in tridentate ligands, featuring a phosphine tethered to two cyclopentadienyl rings via ethylene spacers<sup>(23)</sup>. The corresponding zirconocene **C4a\_Zr** has been prepared in 22% yield by addition of dilithiophenylphosphine  $\text{PhPLi}_2$  to the highly strained spiro[2,4]hepta-4,6-diene, followed by coordination to  $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$  (Figure 11). The propensity of the bridging phosphorus to coordinate the zirconium center was indicated in solution and in the solid state by  $^{31}\text{P}$  NMR spectroscopy and X-Ray analysis, respectively (see below).



**Figure 11** Synthesis of the  $\text{C}_2\text{PC}_2$ -bridged zirconocene **C4a\_Zr**.

## 1.2 Structure and properties of phosphorus-bridged metallocenes

As expected,  $^{31}\text{P}$  NMR spectroscopy is a convenient tool to characterize P-bridged metallocenes (Table 1). Although the chemical shifts associated with

tricoordinate bridging phosphorus atoms strongly depend on the substituent, they all appear at a rather high field, significantly more deshielded signals being observed for neutral as well as cationic tetracoordinate bridging phosphorus (5 - 25 ppm). The influence of the bridging unit was also clearly evidenced by comparing the chemical shifts for  $\text{PhP}(\text{Cp})_2\text{ZrCl}_2$  (- 28.9 ppm) and  $\text{PhP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cp})_2\text{ZrCl}_2$  (+ 17.5 ppm). This high deshielding clearly indicates an intramolecular  $\text{P} \rightarrow \text{Zr}$  coordination that can only take place with the long and flexible  $\text{C}_2\text{PC}_2$  bridge.

**Table 1**

$^{31}\text{P}$  NMR chemical shifts (ppm) and geometric data (bond angles ( $^\circ$ ) and bond lengths ( $\text{\AA}$ )) for P-bridged metallocenes.

complex	ansa-metallocene type	$^{31}\text{P}$ NMR	centroid-M-centroid	M-centroid	ref
$\text{MeP}(\text{Cp})_2\text{ZrCl}_2$	C1	- 53.7	122.2	2.200	(14)
$\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})_2\text{ZrCl}_2$	comparison	-	125.4	2.197	(14)
$\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})_2\text{ZrCl}_2$	comparison	-	116.6	2.192	(14)
$\text{MeP}(\text{Cp}')_2\text{ZrCl}_2$	C1	-	125.8	2.226	(17)
$\text{PhP}(\text{Cp}')_2\text{ZrCl}_2$	C1	- 37.7	125.9	2.225	(17)
$\text{PhP}(\text{Cp}')_2\text{TiCl}_2$	C1	- 37.8	129.4	2.117	(17)
$\text{PhP}(\text{Cp}')_2\text{HfCl}_2$	C1	- 37.2	126.3	2.212	(17)
$\text{PhP}(=\text{S})(\text{Cp}')_2\text{ZrCl}_2$	C2	25.8	126.3	2.234	(17)
$\text{PhP}(=\text{Se})(\text{Cp}')_2\text{ZrCl}_2$	C2	4.7	126.3	2.302	(17)
$[\text{Me}_2\text{P}(\text{Cp}')_2\text{ZrCl}_2]\text{I}$	C3	16.0	126.0	2.240	(22)
$\text{PhP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cp})\text{ZrCl}_2$	C4	17.5	127.2	2.252 2.234	(23)
$\text{tBuP}(2\text{-Ind})_2\text{ZrCl}_2$	C1	-12.0	122.7	2.225 2.219	(20)

More insight into the precise structure of these P-bridged metallocenes has been gained thanks to X-Ray analyses performed on representative complexes (Table 1):

(i) The centroid-M-centroid angles in complexes  $\text{X}(\text{Cp})_2\text{ZrCl}_2$  were found to vary in the following order:  $\text{X} = \text{CMe}_2$  ( $116.6^\circ$ ) <  $\text{PMe}$  ( $122.2^\circ$ ) <  $\text{SiMe}_2$  ( $125.4^\circ$ )<sup>(14)</sup>. A very similar evolution has been predicted theoretically for the model active species  $[\text{X}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrH}]^+$ :  $\text{X} = \text{CH}_2$  ( $121.5^\circ$ ) <  $\text{PH}$  ( $127.2^\circ$ ) <  $\text{SiH}_2$  ( $129.4^\circ$ )<sup>(19)</sup>. The wider centroid-M-centroid angles of phosphorus and silicon-bridged complexes versus carbon-bridged derivatives clearly result from the larger size of the bridging atom ( $\text{Si} \approx \text{P} > \text{C}$ ). Notably, the following order was also predicted for the  $\text{CpXCp}$  angles:  $\text{PH}$  ( $87.7^\circ$ ) <  $\text{SiH}_2$  ( $94.3^\circ$ ) <  $\text{X} = \text{CH}_2$  ( $99.3^\circ$ ), in agreement with the ability of the bridging atom to accommodate acute bond angles.

(ii) The introduction of four methyl substituents at the cyclopentadienyl rings induced as expected a slight widening of the centroid-M-centroid angle (from  $122.2$  to  $125.8^\circ$ ) whereas replacement of the cyclopentadienyl rings by indenyl rings has practically no influence<sup>(17, 20)</sup>.

(iii) The replacement of the methyl group at phosphorus for a phenyl ring did not induce significant distortions<sup>(17)</sup>.

(iv) As expected, the geometries of zirconium and hafnium complexes were very similar, somewhat shorter M-centroid bond lengths and wider centroid-M-centroid angle being observed in the related titanium derivative<sup>(17)</sup>.

(v) The variation of the oxidation state and charge of the bridging phosphorus (from neutral tricoordinate to neutral as well as cationic tetracoordinate) did not induce significant variations<sup>(17, 22)</sup>.

(vi) An intramolecular P → Zr interaction was found in the solid-state structure of PhP(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cp)ZrCl<sub>2</sub>, with a P-Zr bond length of 2.78 Å and an approximately trigonal bipyramidal environment around zirconium<sup>(23, 24)</sup>. With this long and flexible C<sub>2</sub>PC<sub>2</sub> skeleton, the centroid-M-centroid angle (127.2°) is wider than in the single P-bridged complexes (122-126°) but still more acute than in the related non-bridged metallocene (129.2° for Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>).

The influence of the phosphorus bridge on the electron ability of the π-rings has been estimated based on the stretching frequencies for the related dicarbonyl zirconocenes<sup>(17)</sup> (Table 2). Since the higher the frequency, the lower the M → CO backdonation, the P-bridged ansa-ligand [PhP(C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] was found to engender a more electrophilic metal center than both Me<sub>2</sub>SiCp'<sub>2</sub> and Me<sub>2</sub>CCp'<sub>2</sub> ligands.

**Table 2**

Stretching frequencies (asymmetric and symmetric stretching combinations) for dicarbonyl zirconocenes.

complex	ν <sub>CO</sub> (cm <sup>-1</sup> )	
(Cp*) <sub>2</sub> Zr(CO) <sub>2</sub>	1946	1853
Me <sub>2</sub> Si(Cp') <sub>2</sub> Zr(CO) <sub>2</sub>	1956	1869
PhP(Cp') <sub>2</sub> Zr(CO) <sub>2</sub>	1959	1874

### 1.3 Catalytic activity of P-bridged metallocenes in Ziegler-Natta polymerization

Although only preliminary investigations have been reported so far, P-bridged metallocenes seem to be rather efficient precatalysts towards Ziegler-Natta polymerization under MAO activation. As far as ethylene polymerization is concerned, PhP(=X)(Cp')<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> complexes (X = lone pair, O, S, or Se) were found to be significantly less active than the related Me<sub>2</sub>C-bridged derivative, but almost as active as the Me<sub>2</sub>Si-bridged complex<sup>(17)</sup> (Table 3). Notably, the catalytic activity was not significantly altered by oxidation of the bridging phosphorus with oxygen, sulphur or selenium. This suggests that PhP(Cp')<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> is not deactivated by coordination of the tricoordinate phosphorus to MAO cocatalyst, probably due to the higher steric hindrance around phosphorus.

**Table 3**

MAO activated ethylene polymerization at room temperature, in toluene, under 1 bar of ethylene pressure and with an Al/Zr ratio of 460.

precatalyst	activity (g PE / mmol Zr / atm / min)
(Cp*) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	5.3
Me <sub>2</sub> Si(Cp') <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	1.9
PhP(Cp') <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	1.7
PhP(=O)(Cp') <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	1.8
PhP(=S)(Cp') <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	1.7
PhP(=Se)(Cp') <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	1.9

Several P-bridged zirconocenes have also been evaluated by Schaverien et al. towards propene polymerization. Atactic polypropenes (a-PP) are completely amorphous polymers that are usually obtained in only small amounts with metallocene precatalysts due to enantiomeric-site and/or chain-end control. In this regard, PhP(Flu)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> appeared rather promising, affording a-PP with similar molecular weight ( $M_v = 190.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) and triad distribution to those obtained with the related Me<sub>2</sub>Si-bridged complex<sup>(19)</sup> (Table 4). However the P-bridged metallocene was found to be significantly less active.

**Table 4**

Aspecific propene polymerization under MAO activation (Al/Zr ratio of 1000) at 50°C in liquid propene.

precatalyst	activity (kg PP / g Zr / h)	distribution of mm / mr / rr triads
PhP(Flu) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	8	16 / 50 / 35
Me <sub>2</sub> Si(Flu) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	176	19 / 49 / 32

In marked contrast, the mixed complex PhP(Cp)(Flu)ZrCl<sub>2</sub> was found to give syndiotactic polypropenes (s-PP) with rather high activities (100 and 155 kg PP / g Zr / h at 50 and 67 °C, respectively) and 81 mol% of rrrr pentads<sup>(19)</sup>. These values are slightly lower than those obtained with the related Me<sub>2</sub>C-bridged derivative but significantly higher than those observed with the corresponding Me<sub>2</sub>Si-bridged complex (Table 5). Ab initio calculations on the model active species X(Cp)(Flu)ZrH<sup>+</sup> (X = CH<sub>2</sub>, SiH<sub>2</sub> and PH) allowed for rationalizing this trend. Indeed, the centroid-M-centroid angles were predicted to vary as follows: X = CH<sub>2</sub> < PH < SiH<sub>2</sub>. Since the smaller this bite angle, the more difficult the inversion at the metal center, the amount of stereoerrors measured with the P-bridged complex is logically higher (resp. lower) than with the C- (resp. Si-)bridged derivative<sup>(19)</sup>.

**Table 5**

Syndiospecific propene polymerization under MAO activation (Al/Zr ratio of 1000) in liquid propene.

precatalyst	T (°C)	activity (kg PP / g Zr / h)	tacticity (mol% of rrrr pentads)
PhP(Cp)(Flu)ZrCl <sub>2</sub>	50	100	34
PhP(Cp)(Flu)ZrCl <sub>2</sub>	67	155	not determined
Me <sub>2</sub> C(Cp)(Flu)ZrCl <sub>2</sub>	67	400	85
Me <sub>2</sub> Si(Cp)(Flu)ZrCl <sub>2</sub>	67	18	51

It should be mentioned that the presence of the tetrahedral (Ph)P-bridge does not affect the syndiospecificity of PhP(Cp)(Flu)ZrCl<sub>2</sub> precatalyst, the local symmetry at the metal center being apparently not affected by this remote perturbation. This stimulated the investigation of C<sub>2</sub>-symmetric P-bridged zirconocenes as isospecific precatalysts (Table 6). The bis(indenyl)derivative PhP(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> was found to be only moderately active (24 kg PP / g Zr / h at 67 °C), affording poorly isotactic polypropene (i-PP). Significantly better results were obtained with the related zirconocenes featuring 2-methyl-4-phenylindenyl rings (Ind'), with activities up to 576 kg PP / g Zr / h at 67 °C and stereoselectivity up to 97.5 - 98.0 % (according to the mol% of mmmm pentads). Raising the polymerization temperature from 50 to 67°C resulted in a significant increase of the activity while raising the Al/Zr ratio from 8000 to 37000 did not bring any improvement. Replacement of the phenyl ring for an isopropyl substituent at the bridging phosphorus resulted in even higher activities (up to 1265 kg PP / g Zr / h at 67 °C) and similar isotacticities (98 %). However, the major limitation of these C<sub>2</sub>-symmetric P-bridged bis(indenyl)zirconocenes towards isospecific propene polymerization is probably the concomitant obtention of small amounts of a-PP (from 2.0 to 7.8 mol%). The formation of this undesirable atactic polymer has been attributed to the fact that these precatalysts have been obtained as unseparable mixtures of *rac*/*meso* isomers.

**Table 6**

Isospecific propene polymerization under MAO activation in liquid propene. <sup>a</sup>Pure *rac* isomer. <sup>b</sup>Mixture of *rac*/*meso* isomers. Ind' = 2-methyl-4-phenylindenyl.

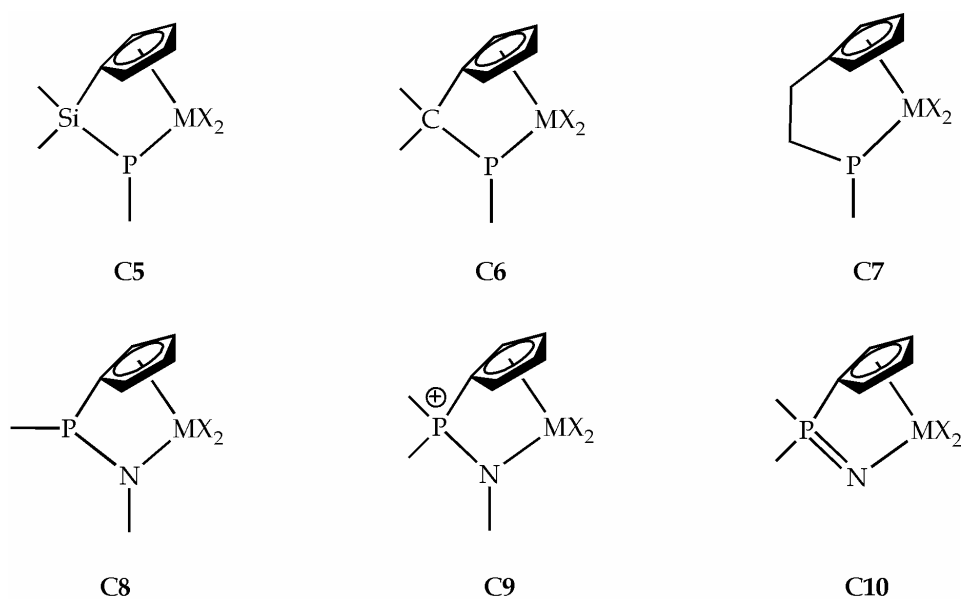
precatalyst	T (°C)	Al/Zr	activity (kg PP / g Zr / h)
PhP(Ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> <sup>a</sup>	67		24
PhP(Ind') <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> <sup>b</sup>	50	37000	200
PhP(Ind') <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> <sup>b</sup>	50	8000	184
PhP(Ind') <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> <sup>b</sup>	67	37000	576
iPrP(Ind') <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> <sup>b</sup>	30	8186	180
iPrP(Ind') <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> <sup>b</sup>	50	8004	495
iPrP(Ind') <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> <sup>b</sup>	50	37600	1265

According to these preliminary studies, simple variation of the  $\pi$ -donor rings in P-bridged metallocenes allows the aspecific, syndiospecific as well as isospecific polymerization of propene. However, further investigations are clearly deserved, especially for P-bridged metallocenes complexes **C3** and **C4** that have not been evaluated so far.

Lastly, preliminary studies revealed that complex **C1g\_Zr** featuring a PtBu bridge exhibits very high activity towards ethylene polymerization and ethylene/1-octene copolymerization (from 64 050 g to 76 300 g PE / mmol Zr / h / atm at 80°C under 5 atm of ethylene pressure), producing low molecular weight (co)polymers<sup>(20)</sup>.

## 2 Constrained geometry catalysts

The spectacular achievements reported over the last 15 years for the constrained geometry catalysts have stimulated the investigation of numerous structural analogs of the initial "CpSiN" complexes **III**. In particular, complexes **C5-7** featuring a phosphido group instead of the amido moiety, and bridging units varying from a single atom (silicon or carbon) to a C<sub>2</sub> backbone, have been described (Figure 12). Alternatively, phosphorus has been used to bridge the cyclopentadienyl and nitrogen ligands, such as in the recently studied complexes **C8-10**.

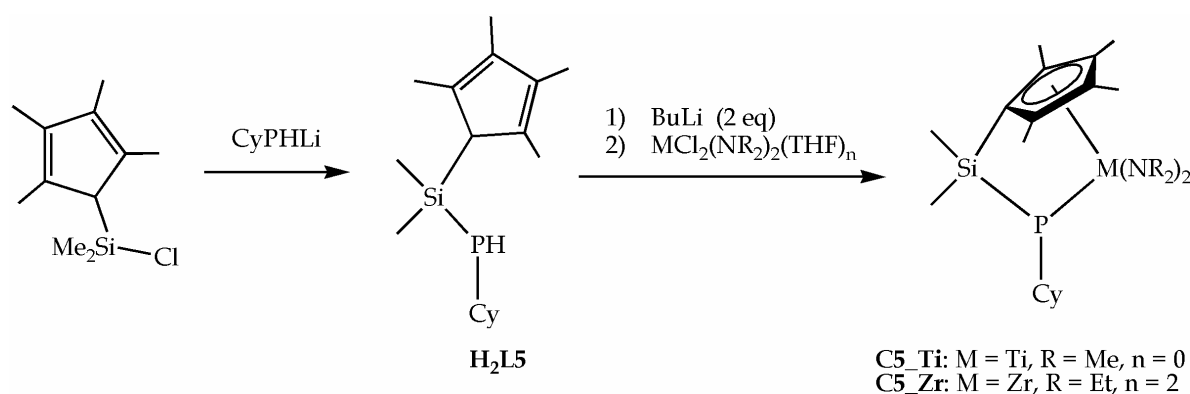


**Figure 12** Phosphorus-containing constrained geometry complexes **C5-10** (M = Ti, Zr, Hf).



## 2.1 Mixed (cyclopentadienyl)(phosphido) complexes featuring R<sub>2</sub>Si or R<sub>2</sub>C bridges

The synthetic route developed to access “CpSiN” and “CpCN” complexes could be readily extrapolated to the related “CpSiP” and “CpCP” derivatives **C5** and **C6**. Indeed, the required neutral “CpSiP” ligand **H<sub>2</sub>L5** was isolated in > 80% yield by treatment of the Me<sub>2</sub>SiCl-functionalized tetramethylcyclopentadiene with CyPHLi. Coordination was then achieved by double deprotonation with butyllithium followed by reaction with the appropriate metal chloride (Figure 13).

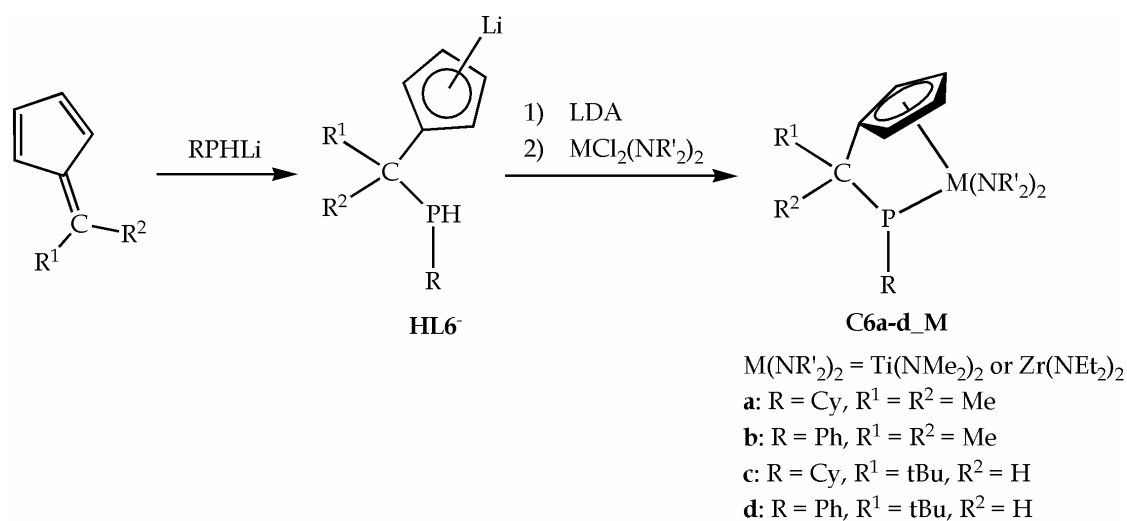


**Figure 13** Synthesis of the “CpSiP” complexes **C5<sub>M</sub>** (M = Ti or Zr).

In contrast to what is usually observed with (cyclopentadienyl)(amido) ligands, this step proved unsuccessful with simple  $\text{MCl}_4(\text{THF})_2$  precursors<sup>(25)</sup> and required diamido  $\text{MCl}_2(\text{NR}_2)_2(\text{THF})_2$  reagents<sup>(26)</sup>. Accordingly, titanium and zirconium “CpSiP” complexes **C5<sub>Ti</sub>** and **C5<sub>Zr</sub>** were obtained in 67 and 59% yield, respectively.

The related “CpCP” framework was readily prepared in its singly deprotonated form **HL6** by nucleophilic addition of a lithium phosphide RPHLi (R = Cy or Ph) to a fulvene. Further deprotonation with LDA followed by reaction with the diamido  $\text{MCl}_2(\text{NR}_2)_2(\text{THF})_n$  reagents finally led to the desired “CpCP” complexes **C6** in good yields<sup>(27, 28)</sup> (Figure 14). Following this three-step procedure, the substituents at both the chelating phosphorus and bridging carbon atoms could be easily varied and accordingly, several titanium and zirconium complexes **C6a-d<sub>M</sub>** were prepared. Notably, even the enolizable 6,6-dimethylfulvene could be engaged in this reaction due to the higher nucleophilicity/basicity ratio of lithium phosphides compared to lithium amides.





**Figure 14** Synthesis of the “CpCP” complexes **C6a-d<sub>M</sub>** (M = Ti or Zr).

X-Ray diffraction studies performed on “CpSiP” complexes **C5<sub>Ti</sub>** and **C5<sub>Zr</sub>** revealed the expected constrained geometries although significant distortions were noticed compared to the related “CpSiN” derivatives (*Table 7*).

**Table 7**

Selected angles (°) for “CpSiP” and “CpSiN” complexes.  $\Sigma(\text{X})$  = sum of the bond angles at atom X. <sup>a</sup>Two independent enantiomeric molecules with slightly different geometric data were found in the crystal.

complex	$\text{C}_{\text{ipso}}\text{-Si-P(N)}$	$\Sigma(\text{C}_{\text{ipso}})$	centroid-M-P(N)	$\Sigma(\text{P(N)})$
$\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp}')(\text{PCy})\text{Ti}(\text{NMe}_2)_2$ <b>C5<sub>Ti</sub></b> <sup>a</sup>	91.8 - 93.1	355.7 - 356.0	103.9	310.1 - 321.1
$\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp}')(\text{PCy})\text{Zr}(\text{NEt}_2)_2$ <b>C5<sub>Zr</sub></b>	94.2	356.1	98.2	321.2
$\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{NtBu})\text{Ti}(\text{NMe}_2)_2$	93.9	349.2	105.5	359.4
$\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp}')(\text{NtBu})\text{Zr}(\text{NMe}_2)_2$	94.5	352.2	100.2	359.6

The steric constraints induced by the ligand framework are clearly evidenced by the narrow endocyclic  $\text{C}_{\text{ipso}}\text{SiP}$  angles (92 - 94°). These values are very similar to those observed in the related “CpSiN” complexes  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{NtBu})\text{Ti}(\text{NMe}_2)_2$  ( $\text{C}_{\text{ipso}}\text{SiN}$  angles of 93.9°) and  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp}')(\text{NtBu})\text{Zr}(\text{NMe}_2)_2$  ( $\text{C}_{\text{ipso}}\text{SiN}$  angles of 94.5°)<sup>(29)</sup>, suggesting that the replacement of nitrogen by the larger phosphorus does not induce the expected relief to the steric constraints. This feature is corroborated by the marginal differences observed between the sum of bond angles at  $\text{C}_{\text{ipso}}$  (356° and 349 - 352° in the “CpSiP” and “CpSiN” complexes, respectively) and the centroid-M-P(N) angles (98 - 104° and 100 - 105° in the “CpSiP” and “CpSiN” complexes, respectively). In fact, it is the phosphorus coordination that makes “CpSiP” complexes **C5** so different from their “CpSiN” analogs. Indeed, the sum of the bond

angles around phosphorus only amount to ca 310 - 320°, indicating that the environment around this atom strongly deviates from the planar geometry typically observed around nitrogen in (Cp)(amido) complexes. This pyramidalization clearly results from the higher inversion barrier of phosphorus versus nitrogen and suggests only partial P-M  $\pi$ -bonding, in agreement with the rather long P-M bond lengths (2.50 - 2.54 Å for Ti, 2.65 Å for Zr).

Although X-Ray data are not available for the related “CpCP” complexes **C6**, detailed NMR investigations combined with DFT calculations revealed analogous structural features<sup>(28)</sup>. In particular, the pyramidal environment around phosphorus was unambiguously evidenced by decoalescence of the C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> <sup>1</sup>H NMR signals at low temperature. Moreover, activation energies  $\Delta G^\ddagger$  ranging from 7.5 to 10.0 kcal.mol<sup>-1</sup> could be estimated for the P-inversion process in these “CpCP” complexes. These rather low values (compared to ca 35 kcal.mol<sup>-1</sup> typically encountered with phosphines) have been rationalized by computational studies, the stabilization of the corresponding transition states via P-M  $\pi$ -bonding being indicated by phosphorus planarization and shortening of the P-M bond lengths.

All of these (cyclopentadienyl)(phosphido) complexes have been evaluated towards Ziegler-Natta polymerization under MAO activation. As far as ethylene polymerization is concerned, the best results were obtained for the “CpCP” zirconium complexes **C6a\_Zr** and **C6b\_Zr** but in most cases, only moderate activities were observed whatever the bridging unit and the phosphorus substituent (*Table 8*).

**Table 8**

MAO activated ethylene polymerization at 60°C, in toluene, under 2 bars of ethylene pressure.

precatalyst	Al/M	activity (g PE / mmol catalyst / bar / h)	ref
Me <sub>2</sub> Si(Cp')(PCy)Ti(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <b>C5_Ti</b>	1100	40	(26)
Me <sub>2</sub> Si(Cp')(PCy)Zr(NEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <b>C5_Zr</b>	1100	66	(26)
Me <sub>2</sub> C(Cp)(PCy)Ti(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <b>C6a_Ti</b>	825	21	(28)
Me <sub>2</sub> C(Cp)(PPh)Ti(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <b>C6b_Ti</b>	840	56	(28)
(tBu)HC(Cp)(PCy)Ti(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <b>C6c_Ti</b>	1200	18	(28)
(tBu)HC(Cp)(PPh)Ti(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <b>C6d_Ti</b>	1000	9	(28)
Me <sub>2</sub> C(Cp)(PCy)Zr(NEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <b>C6a_Zr</b>	1450	193	(28)
Me <sub>2</sub> C(Cp)(PPh)Zr(NEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <b>C6b_Zr</b>	825	78	(28)
(tBu)HC(Cp)(PCy)Zr(NEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <b>C6c_Zr</b>	1400	6	(28)
(tBu)HC(Cp)(PPh)Zr(NEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <b>C6d_Zr</b>	950	6	(28)

Similar trends were observed for ethylene/1-octene copolymerization (*Table 9*).

**Table 9**

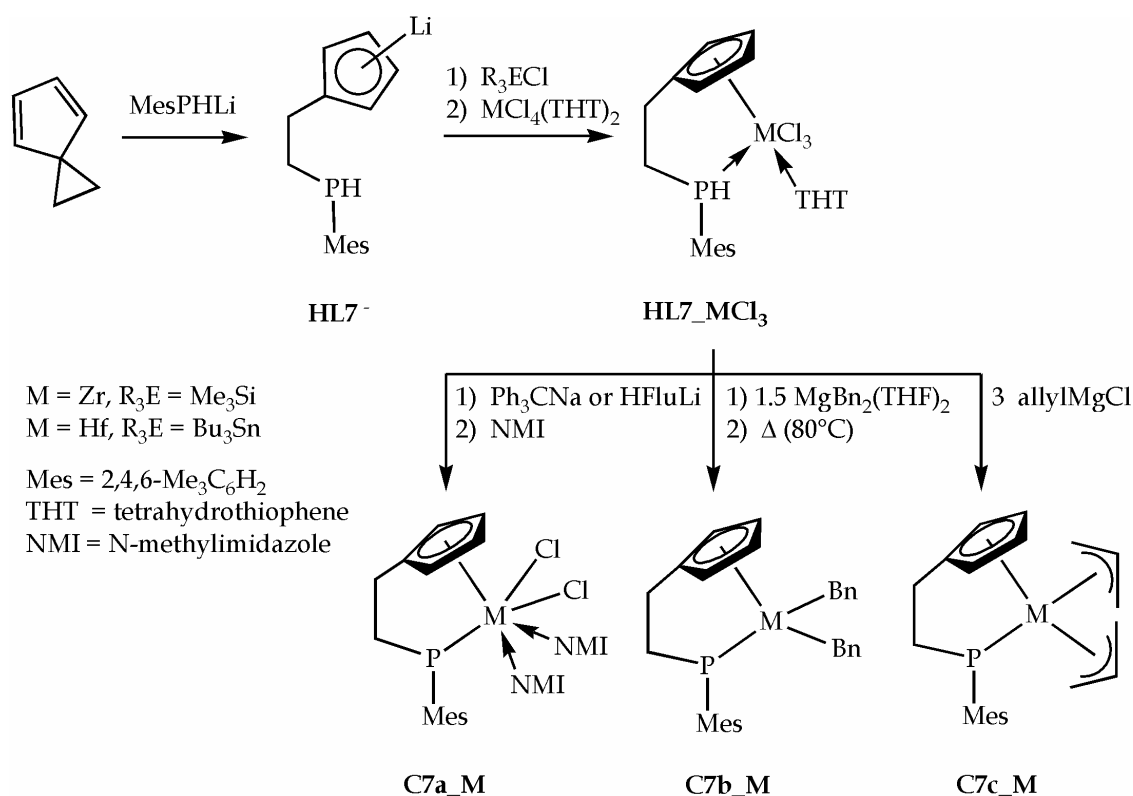
MAO activated ethylene / 1-octene copolymerization at 90°C, in toluene, under 2 bars of ethylene pressure.

precatalyst	Al/M	activity (g copolymer / mol of catalyst / bar / h)	ethylene/1-octene	ref
Me <sub>2</sub> Si(Cp')(PCy)Ti(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <b>C5_Ti</b>	1100	16	6	(26)
Me <sub>2</sub> Si(Cp')(PCy)Zr(NEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <b>C5_Zr</b>	1320	9	6	(26)
Me <sub>2</sub> C(Cp)(PCy)Ti(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <b>C6a_Ti</b>	960	15	6	(28)
Me <sub>2</sub> C(Cp)(PPh)Ti(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <b>C6b_Ti</b>	825	25	5	(28)
(tBu)HC(Cp)(PCy)Ti(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <b>C6c_Ti</b>	960	18	6	(28)
(tBu)HC(Cp)(PPh)Ti(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <b>C6d_Ti</b>	1000	5	7	(28)
Me <sub>2</sub> C(Cp)(PCy)Zr(NEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <b>C6a_Zr</b>	1650	860	6	(28)
Me <sub>2</sub> C(Cp)(PPh)Zr(NEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <b>C6b_Zr</b>	1500	400	6	(28)
(tBu)HC(Cp)(PCy)Zr(NEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <b>27c-Zr</b>	1400	40	6	(28)
(tBu)HC(Cp)(PPh)Zr(NEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <b>27d-Zr</b>	1500	12	6	(28)

In all cases a reasonable incorporation of the long-chain 1-alkene was achieved (ethylene / 1-octene ratios around 6). Both the metal and bridging unit were found to have a critical influence on the catalytic performances [zirconium > titanium and Me<sub>2</sub>C > Me<sub>2</sub>Si ≈ (tBu)HC], the highest activities being herealso obtained with the "CpCP" zirconium complexes **C6a\_Zr** and **C6b\_Zr**.

## 2.2 Mixed (cyclopentadienyl)(phosphido) complexes featuring an ethylene bridge

Mixed (cyclopentadienyl)(phosphido) complexes featuring an ethylene bridge **C7** have also been reported. The "CpC<sub>2</sub>P" framework was first prepared in its singly deprotonated form **HL7<sup>-</sup>** by nucleophilic addition of MesP<sup>-</sup>HLi (Mes = 2,4,6-trimethylphenyl) on the spiro[2,4]hepta-4,6-diene. Coordination to zirconium and hafnium was then achieved by silylation or stannylation of the anionic "CpC<sub>2</sub>P" ligand **HL7<sup>-</sup>** followed by reaction with MCl<sub>4</sub>(THT)<sub>2</sub> (Figure 15).

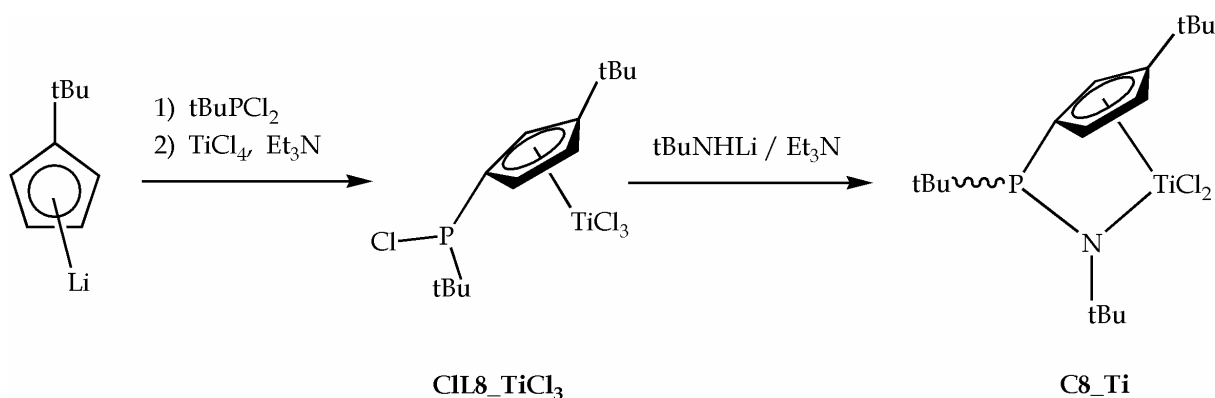


**Figure 15** Synthesis of the “CpC<sub>2</sub>P” complexes **C7a-c<sub>M</sub>** (M = Zr or Hf).

Accordingly, the (cyclopentadienyl)(phosphine) complexes **HL7\_MCl<sub>3</sub>** were obtained as tetrahydrothiophene (THT) adducts in high yields<sup>(30)</sup>. Finally, the desired phosphido derivatives were generated by deprotonation of **HL7\_MCl<sub>3</sub>** with NaCPh<sub>3</sub> or HFluLi and isolated in ca 40% yield as N-methyl imidazole (NMI) adducts **C7a<sub>M</sub>**<sup>(31)</sup>. Alternatively, treatment of **HL7\_MCl<sub>3</sub>** with Grignard reagents allowed for the substitution of the chlorides at the metal by benzyl or allyl groups, subsequent elimination of toluene (upon heating) or propene (spontaneous) affording the di(benzyl) and di(allyl) complexes **C7b<sub>M</sub>** and **C7c<sub>M</sub>**, respectively<sup>(31)</sup>. So far, only complex **C7a<sub>Zr</sub>** has been structurally characterized<sup>(31)</sup>. Of particular interest, the Zr-P bond length (2.60 Å) is shorter than in the related “CpSiP” complex **C5<sub>Zr</sub>** (2.65 Å) and the phosphorus is in a less pyramidal environment (sum of the bond angles around P: 341° in **C7a<sub>Zr</sub>** versus 321° in **C5<sub>Zr</sub>**), indicating stronger P-Zr π-bonding. It may also be anticipated that the longer and more flexible ethylene bridge induce less steric constraints, as indicated by the perfectly planar environment around C<sub>ipso</sub> (sum of the bond angles around C<sub>ipso</sub>: 360° in **C7a<sub>Zr</sub>** versus 356° in **C5<sub>Zr</sub>**). Unfortunately, none of these “CpC<sub>2</sub>P” complexes has been evaluated towards olefin polymerization, so that the precise influence of the bridging unit on the catalytic activity of (cyclopentadienyl)(phosphido) complexes remains to be determined.

### 2.3 P-Bridged (cyclopentadienyl)(amido) complexes

The preparation of P-bridged (cyclopentadienyl)(amido) complexes **C8** was found to be much more difficult than that of (cyclopentadienyl)(phosphido) complexes. Indeed, pre-assembled “CpPN” ligands could not be coordinated to group 4 metals despite numerous attempts. In fact, the synthesis of such a derivative only proved successful when the readily available PCI-functionalized cyclopentadienyl complex **CIL8\_TiCl<sub>3</sub>** was treated with an equimolar amount of tBuNHLi and Et<sub>3</sub>N<sup>(32)</sup> (Figure 16).



**Figure 16** Synthesis of the P-bridged (cyclopentadienyl)(amido) complex **C8\_Ti**.

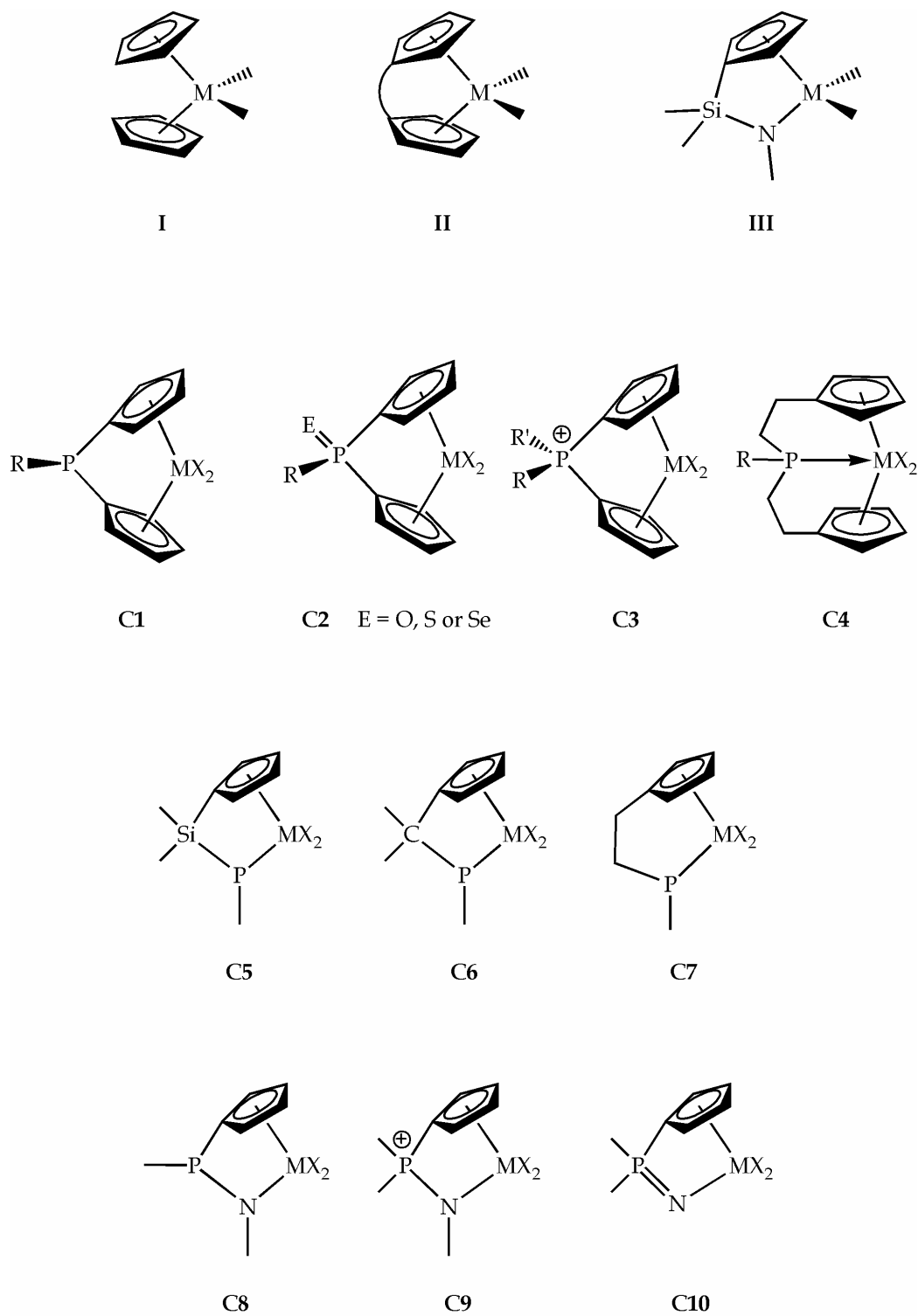
No X-Ray data are available for the resulting complex but the pyramidal environment around phosphorus could be established by NMR spectroscopy, **C8\_Ti** being obtained as a mixture of *syn/anti* diastereomers (relative to the orientation of the tBu groups at the phosphorus atom and Cp ring). According to preliminary investigations, complex **C8\_Ti** proved to be a moderately active precatalyst for ethylene polymerization in the presence of MAO, leading to high molecular weight PE with an activity of 100 kg PE / mol Ti / bar / h at 80°C under 3 bars of ethylene pressure and for an Al/Ti ratio of 2000<sup>(32)</sup>.

Lastly, it should be mentioned that DFT calculations have been reported for the related complexes **C9** and **C10** featuring phosphazene and phosphinimido arms<sup>(33)</sup>. Accordingly, the positive charge in the model complex  $\text{H}_2\text{P}(\text{Cp})\text{NHZrCl}_2^+$  **C9\_Zr** was found to mainly develop at the metal center and as a result the metal electrophilicity was predicted to significantly increase by replacing the silylene bridge  $\text{R}_2\text{Si}$  for a phosphonium unit  $\text{R}_2\text{P}^+$ . Moreover, the neutral model complex  $\text{H}_2\text{P}(\text{Cp})\text{NZrCl}_2$  **C10\_Zr** was found to be geometrically and electronically strongly related to the corresponding “CpSiN” complex  $\text{H}_2\text{Si}(\text{Cp})\text{N}(\text{H})\text{ZrCl}_2$ , but markedly more constrained than its isomer  $\text{HP}(\text{Cp})\text{N}(\text{H})\text{ZrCl}_2$  **C8\_Zr**. These theoretical predictions clearly deserve experimental confirmations.

## Conclusion and perspectives

From this review, it is clear that the incorporation of phosphorus in ansa-metallocene and constrained geometry catalysts has been an extremely intense research area over the last 10 years. Most of the synthetic challenges have been successfully addressed and promising results in olefin polymerization have been reported for almost all of the investigated phosphorus-containing complexes. Further progress in this direction will certainly be achieved in near future but besides the fundamental and synthetic interests of all these studies, the influence of each structural modification will clearly have to be precisely determined if practical applications complementary to those of the classical catalysts are to be found.

## Figure récapitulative



## Bibliographie

- [1] D. Bourissou, C. Freund, B. Martin-Vaca, G. Bouhadir, *C.R. Acad. Sci. Paris*, sous presse.
- [2] C. Freund, B. Martin-Vaca, G. Bouhadir, D. Bourissou, *Progress in Organometallic Chemistry*, sous presse.
- [3] H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. M. Waymouth, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1143.
- [4] A. L. McKnight, R. M. Waymouth, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2587.
- [5] G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, D. F. Wass, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 428.
- [6] H. G. Alt, A. Köppl, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1205.
- [7] G. W. Coates, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1223.
- [8] L. Resconi, L. Cavallo, A. Fait, F. Piemontesi, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1253.
- [9] E. Y. X. Chen, T. J. Marks, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1391.
- [10] V. C. Gibson, S. K. Spitzmesser, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 283.
- [11] T. Kaufmann, J. Ennen, K. A. Berghus, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 1971.
- [12] N. Klouras, *Z. Naturforsch.* **1991**, *46B*, 647.
- [13] H. Köpf, N. Klouras, *Monat. Chem.* **1983**, *114*, 243.
- [14] M. Hüp, T. Gilles, T. Kruck, K. F. Tebbe, *Z. Naturforsch.* **1999**, *54B*, 482.
- [15] G. K. Anderson, L. Minren, *Inorg. Chim. Acta* **1941**, *142*, 7.
- [16] G. K. Anderson, L. Minren, *Organometallics* **1988**, *7*, 2285.
- [17] J. H. Shin, T. Hascall, G. Parkin, *Organometallics* **1999**, *18*, 6.
- [18] H. G. Alt, M. Jung, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *568*, 127.
- [19] C. J. Schaverien, R. Ernst, W. Terlouw, P. Schut, O. Sudmeijer, P. H. M. Budzelaar, *J. Mol. Cat. A* **1998**, *128*, 245.
- [20] D. N. Kazul'kin, A. N. Ryabov, V. V. Izmer, A. V. Churakov, I. P. Beletskaya, C. J. Burns, A. Z. Voskoboynikov, *Organometallics* **2005**, *24*, 3024.
- [21] N. Leyser, K. Schmidt, H. H. Brintzinger, *Organometallics* **1998**, *17*, 2155.
- [22] J. H. Shin, B. M. Bridgewater, G. Parkin, *Organometallics* **2000**, *19*, 5155.
- [23] O. J. Curnow, G. Huttner, S. J. Smail, M. M. Turnbull, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *524*, 267.
- [24] J. R. Butchard, O. J. Curnow, S. J. Smail, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *541*, 407.
- [25] T. Koch, S. Blaurock, F. B. Somoza, A. Voigt, R. Kirmse, E. Hey-Hawkins, *Organometallics* **2000**, *19*, 2556.
- [26] G. Altenhoff, S. Bredeau, G. Erker, G. Kehr, O. Kataeva, R. Fröhlich, *Organometallics* **2002**, *21*, 4084.
- [27] D. Kunz, G. Erker, S. Döring, R. Fröhlich, G. Kehr, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6181.
- [28] S. Bredeau, G. Altenhoff, K. Kunz, S. Döring, S. Grimme, G. Kehr, G. Erker, *Organometallics* **2004**, *23*, 1836.
- [29] D. W. Carpenetti, L. Kloppenburg, J. T. Kupec, J. L. Petersen, *Organometallics* **1996**, *15*, 1572.
- [30] T. Ishiyama, H. Nakazawa, K. Miyoshi, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *648*, 231.



- [31] T. Ishiyama, T. Mizuta, K. Miyoshi, H. Nakazawa, *Chem. Lett.* **2003**, 32, 70.
- [32] V. V. Kotov, E. V. Avtomonov, J. Sundermeyer, K. Harms, D. A. Lemenovskii, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 678.
- [33] L. Truflandier, C. J. Marsden, C. Freund, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 1939.

Cette thèse s'intéresse à des complexes monocyclopentadiényles à bras phosphazène des métaux du groupe 4. L'objectif était de générer des espèces capables de s'autoactiver grâce à une interaction entre le phosphazène et le métal, ou du moins de faciliter l'activation nécessaire, pour former une espèce cationique super acide de Lewis du type Catalyseur à Géométrie Contrainte. Une étude théorique des systèmes présentant l'arrangement "Cp-P=N" montre que cette interaction est favorisée dans le complexe neutre, et qu'elle stabilise le complexe cationique. Plusieurs ligands monocyclopentadiényles à bras phosphazène ont été synthétisés, selon deux modèles : "Cp-Si-N=P" et "Cp-P=N". Ces systèmes offrent une structure particulièrement modulable. L'alcane élimination entre les ligands et le tétrabenzylzirconium a permis d'obtenir les complexes monocyclopentadiényle benzylzirconium à bras phosphazène correspondants. Ces complexes présentent des structures originales, par les modes de coordination des ligands (notamment une hapticité très rarement observée  $\eta^1$  pour le ligand fluorényle), et par les effets électroniques et stériques subtils qui favorisent ou non la coordination du bras phosphazène au centre métallique.