



HAL
open science

Etude des modes de coordination des ligands ambiphiles PE (E = B, Al, Ga)

Marie Sircoglou

► **To cite this version:**

Marie Sircoglou. Etude des modes de coordination des ligands ambiphiles PE (E = B, Al, Ga). Autre. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2009. Français. NNT: . tel-00450170

HAL Id: tel-00450170

<https://theses.hal.science/tel-00450170>

Submitted on 25 Jan 2010

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.



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par *l'Université Toulouse III - Paul Sabatier*

Discipline ou spécialité : *Chimie Organométallique et de Coordination*

Présentée et soutenue par Marie SIRCOGLOU, le 10 Juillet 2009

ETUDE DES MODES DE COORDINATION DES LIGANDS AMBIPHILES PE (E = B, Al, Ga)

JURY

Annie-Claude Gaumont
Jean-Cyrille Hierso
Michel Etienne
Frank Breher
Ghenwa Bouhadir
Didier Bourissou

Professeur de l'Université de Caen
Maître de Conférences de l'Université de Bourgogne
Professeur de l'Université de Toulouse
Professeur de l'Université de Karlsruhe
Maître de Conférences de l'Université de Toulouse
Directeur de Recherche C.N.R.S. à Toulouse

Rapporteur
Rapporteur
Président

Ecole doctorale : Ecole Doctorale des Sciences de la Matière
Unité de recherche : Laboratoire Hétérochimie Fondamentale et Appliquée
Directeur(s) de Thèse : Didier Bourissou et Ghenwa Bouhadir



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par *l'Université Toulouse III - Paul Sabatier*

Discipline ou spécialité : *Chimie Organométallique et de Coordination*

Présentée et soutenue par Marie SIRCOGLOU, le 10 Juillet 2009

ETUDE DES MODES DE COORDINATION DES LIGANDS AMBIPHILES PE (E = B, Al, Ga)

JURY

Annie-Claude Gaumont
Jean-Cyrille Hierso
Michel Etienne
Frank Breher
Ghenwa Bouhadir
Didier Bourissou

Professeur de *l'Université de Caen*
Maître de Conférences de *l'Université de Bourgogne*
Professeur de *l'Université de Toulouse*
Professeur de *l'Université de Karlsruhe*
Maître de Conférences de *l'Université de Toulouse*
Directeur de Recherche C.N.R.S. à *Toulouse*

Rapporteur
Rapporteur
Président

Ecole doctorale : Ecole Doctorale des Sciences de la Matière
Unité de recherche : Laboratoire Hétérochimie Fondamentale et Appliquée
Directeur(s) de Thèse : Didier Bourissou et Ghenwa Bouhadir

Je souhaiterais tout d'abord remercier ceux qui m'ont guidée jusqu'ici : mes grands parents, dont l'existence a souvent été bien moins confortable que la mienne et qui se sont toujours battus malgré les épreuves pour nous transmettre leurs valeurs : amour et tolérance, travail et persévérance (papou, yaya, papi, mamie je vous porte en mon cœur!), mes parents qui m'ont toujours poussée à dépasser mes limites, à donner le meilleur de moi-même, mais toujours avec beaucoup d'amour et de générosité (papa je sais que tu as souvent dû te battre contre mes préjugés, merci d'avoir tenu bon, maman tu as toujours été là pour me soutenir et me consoler, mais arrête donc de t'inquiéter...), ma petite sœur, la plus persévérante d'entre nous qui a toujours été pour moi une source de fierté et de respect (Merci sœurette pour tous tes encouragements ! Je suis sûre que toi aussi tu trouveras ta voie), ma nona (tu as aiguisé mon appétit de la Chimie), un grand merci à toute ma famille qui tient une place si importante dans ma vie. Enfin Merci Mickael, pour ton soutien sans faille (MMM)...

Je voudrais ensuite remercier tous ceux grâce à qui j'ai trouvé ma voie. Ces 3 années ont réellement été pour moi une parenthèse enchantée, au cours de laquelle je me suis pleinement épanouie, et ce en grande partie grâce à vous. J'ai une pensée toute particulière pour Seb qui m'a initiée aux Ambiphiles, et avec la manière s'il vous plait : Merci Seb ; nombre de mes pas ont été guidés par l'envie de t'égalier, de te rendre fier. Je remercie du fond du cœur mes deux Chefs : Rinoi, Merci pour ton accueil, ton soutien sans concession, tes conseils, tes attentions, Didier, Merci pour ta disponibilité, ton management sans faille, ta confiance... Merci aussi à Blanca ; tu as toujours été directe dans tes réponses, lorsque j'avais des questions que je n'osais pas poser aux chefs, attentive à ma progression dans l'équipe. Abder, ça ne fait qu'un an que tu as rejoins l'équipe, mais tu t'es fait Ta place, et plus le temps passe plus je t'apprécie, merci de m'avoir supportée pendant la rédaction et conseillée si judicieusement.

Viennent ceux qui m'ont accueillie au labo et ont donné de sa couleur au HFA. Mr Magnus Magnusson, (alors, la thèse avance bien ptite conne ?), Gad, aaaaah Gad ! (tu as bien fait de rester, je suis sûre que nos routes se recroiseront de nouveau), Aimée la Libanaise (que de fous rires tu nous as offerts, j'espère qu'on se verra à ton mariage), Fabien (le plus efficace des post docs que j'ai croisés), Colin (alors la Chimie Verte, tu en penses quoi ?)...

Puis tous les loulous qui m'ont accompagnée : Mes « aînés » : Raluca (toujours prête à jouer la maman de substitution et à titiller les gens là où il faut, bonne chance à Dijon !), Susana (Alors pétite ? Comment ça va ? Ton accent andalous me manquera beaucoup, tu es discrète mais quand tu décides de dire quelque chose, attention !!), Pascal (laisse-moi te

considérer comme un grand frère, toi sur qui j'ai éprouvé mes théories les plus foireuses et qui étais toujours là pour me donner un coup de main, pense à toi aussi mon grand !), Olivier (Merci pour ta gentillesse et ton humour, bonne chance pour la suite !).

Mes collocs, mes partenaires, mes supporters, mes ambianceurs de bureau : vous allez vraiment me manquer ! Aurélie (il a fallu du temps pour qu'on se découvre, mais je ne t'en apprécie que plus ! Courage pour monter ta boîte !), Damien (tu t'en sors très bien je trouve, et je t'envie pour ta vie extra-lab), Bensaid Fethi (je suis bien contente que tu nous aies rejoins, ça manquait de Méditerranéens par ici ! N'oublie pas de me ramener des olives !), Pauline, ma ptite Pauline (ne prends pas trop exemple sur ta grande sœur et apprends à relativiser, je suis sûre que tu sauras tracer ta route et imprimer ta personnalité à tes travaux, tu es la plus forte !)...

J'ai aussi une pensée toute particulière pour tous les courageux étrangers qui sont passés par ici et ont pimenté la vie du Labo : Matt l'Américain, Oscar l'Espagnol, Martha la Mexicaine, Jun le Japonais, Steffen l'Allemand, Juan le Vénézuélien, les Espagnols : Ricardo, Laura (courage Laura, bientôt la rédaction !), Noel (Bacalhau !!! Bon vent pour la suite !)...

Je salue aussi tous les gens du labo que j'ai pu emm*** à la boîte à gant ou à la RMN (Désolée !!! et merci de m'avoir supportée !) : Nico, Florie, Sophie, David, Damien, Dumitru, Dimitri, Nadia, Aymeric, Aurélie, Roland, Lucian, et tous les autres !

Je remercie aussi ceux qui ont participé de près où de loin à ma réussite : Laurent et Karinne (ce fut un réel plaisir de travailler avec vous, les calculs sont un outil formidable, et vous avez été adorables avec moi), Maxime (Merci pour tous les mails échangés, bon courage pour ta rédaction !) Nathalie S. (Merci de m'avoir formée aux RX je t'en suis très reconnaissante), Sonia (Merci pour tous tes efforts lorsque tu as du gérer la crise en l'absence de Nathalie et dans des conditions pas faciles), Yannick (un grand merci pour ta disponibilité et tes conseils avisés, je ne regarderai plus jamais un spectre RMN du même œil), Nathalie M. (vive la HRMS !), Christian (Merci pour ta bonne humeur), Isabelle (heu je crois qu'il y a un problème à la boîte à gant...), Pierre (sous tes airs bourrus je sais que tu nous aime bien), Olivier (ton accent ensoleillé aura égayé nos journées à la paillasse), Marie-Jo (Heu il me faudrait un bon de commande s'il te plait...), Maryse (MERCY !), Sylveeette...

Enfin, je souhaite exprimer ma profonde reconnaissance aux chercheurs qui ont référé ce travail avec beaucoup d'attention et de tolérance, mais aussi de franchise : Prof. Annie Claude Gaumont et Dr Jean-Cyrille Hierso, ainsi qu'aux Professeurs Michel Etienne et Frank Breher qui ont participé à mon jury et ont provoqué une discussion scientifique très enrichissante au cours de ma soutenance.

Résumé

Ce travail porte sur la chimie de coordination des ligands ambiphiles combinant une base et un acide de Lewis. Le rôle que peut jouer l'acide de Lewis dans la sphère de coordination du métal est en particulier étudié par le biais d'une approche expérimentale et théorique. Le premier chapitre introduit le contexte et les principaux objectifs de ce travail.

Le deuxième chapitre propose une étude des interactions métal→borane supportées par des ligands ambiphiles. Une description précise de l'interaction Au→B est proposée dans le cadre de la coordination de ligand diphosphine boranes. L'influence du fragment métallique sur la force de l'interaction M→B est également évaluée à travers l'étude d'une série isoélectronique de 7 complexes de triphosphine borane des métaux des groupes X et XI.

Le troisième chapitre aborde les limites d'existence de ce type d'interaction en combinant ligands flexibles et métal peu basique. Un mode de coordination multi-centre est mis en évidence au sein d'une famille de complexes de Cuivre de mono- et di- phosphine boranes. Ce résultat met en lumière la capacité de ces ligands à adapter leur coordination en fonction de la demande électronique du métal.

Le quatrième chapitre vise à déterminer l'influence du fragment acide de Lewis sur le mode de coordination des ligands ambiphiles. De façon inattendue, la complexation des ligands di- et tri- phosphine alanes conduit à des espèces zwitterioniques résultant d'une activation « totale » de la liaison M-X par l'acide de Lewis. La complexation des ligands phosphine gallanes conduit quant à elle à deux isomères de coordination, neutres et zwitterioniques, obtenus séparément ou en équilibre suivant le nombre de groupements donneurs du ligand.

Mots-Clés : Ligand ambiphile, acide de Lewis, interaction métal→acide de Lewis, activation M-X interne, complexe zwitterionique, DFT, Mössbauer.

Sommaire Général

CHAPITRE I :

INTRODUCTION GENERALE.....	1
A. Domaines d'application des dérivés amphiphiles	3
1. En Catalyse, ou quand la Nature inspire le Chimiste.....	3
2. Pour piéger des intermédiaires réactionnels	4
3. Pour capter et/ou détecter des molécules d'intérêt biologique.....	6
a. Détection des sucres et autres molécules dihydroxylées.....	6
b. Analyse de mélanges chiraux	7
c. Détection et piégeage de l'acide fluorhydrique.....	8
4. Pour le stockage et l'activation d'Hydrogène.....	9
5. En Optique.....	10
B. Etude des dérivés amphiphiles en tant que ligands	11
1. Travaux antérieurs menés dans le groupe	11
a. Idée fondatrice	11
b. Quelques résultats intéressants.....	13
2. Objectifs de ce travail de Thèse.....	16
Références	18

CHAPITRE II :

COORDINATION DE LIGANDS AMBIPHILES VIA σ -DONATION DU METAL DANS L'ORBITALE VACANTE DU BORE

20

A. Contexte	22
1. Premiers exemples d'interaction Métal→Borane	22
2. Premières tentatives de description de l'interaction.....	25
a. Formalisme	25
b. Deux propositions complémentaires.....	26
3. Vers une meilleure compréhension des interactions M→B.....	28
B. Description de l'interaction Au→B : coordination de deux ligands diphosphine boranes sur un fragment d'Au(I).....	29
1. Synthèse et caractérisation des complexes en solution	29
2. Caractérisation à l'état solide	30
3. Problématique	31
4. Mise en évidence et description de l'interaction par les calculs.....	32
5. Détermination du degré d'oxydation de l'Or par analyse Mössbauer.....	34
a. Principe de la spectrométrie Mössbauer	34
b. Résultats	36

6. Description de l'interaction Au→B.....	38
C. Etude d'une série isoélectronique de complexes d10 de triphosphine boranes : Influence de la basicité des Métaux via l'interaction M→B.....	39
1. Basicité des Métaux de Transition.....	39
2. Stratégie.....	41
3. (TPB)[M] du groupe XI.....	42
a. Synthèse et description du complexe de (TPB)AuCl.....	42
b. Variation dans le groupe XI.....	44
4. (TPB)[M] du groupe X.....	46
a. Synthèse et description du complexe (TPB)Pt.....	46
b. Variation dans le groupe X.....	47
5. Symétrie C ₃	48
a. Evaluation de la barrière d'inversion.....	48
b. Etude du mécanisme d'inversion.....	51
6. Incidence du Bore sur la couleur des complexes.....	52
7. Etude comparative de l'interaction M→B dans la série.....	54
a. Facteurs structuraux.....	55
b. Données analytiques.....	56
c. Études théoriques.....	56
d. Influence trans du Bore ?.....	59
8. Bilan.....	60
D. Conclusion.....	62
Références.....	63
Partie expérimentale et théorique.....	66

CHAPITRE III :

COORDINATION DE LIGANDS AMBIPHILES INDUISANT UNE INTERACTION MULTI-CENTRES : CUIVRE, BORE, CARBONE(S)..... 83

A. Introduction.....	85
1. Quelques différences entre le Cuivre et l'Or.....	85
2. Interactions Cu→B connues.....	86
B. Coordination de deux diphosphine boranes sur le Cu(I).....	88
1. Synthèse et caractérisation des complexes (DPB)CuCl.....	88
a. Synthèse et caractérisation en solution.....	88
b. Caractérisation du complexe (DPPhBPh)CuCl à l'état solide.....	88
c. Caractérisation du complexe (DPiPrBPh)CuCl à l'état solide.....	89
2. Contexte.....	91
3. Nature de l'interaction.....	93
C. Evolution du mode de coordination avec un Cuivre « appauvri ».....	96
1. Effet de la cationisation du Cuivre.....	96

a. Coordination du ligand sur un précurseur cationique	96
b. Cationisation du complexe neutre	98
2. Influence du ligand : coordination de monophosphine borane.....	99
D. Bilan et perspectives.....	103
Références	104
Partie expérimentale et théorique	105

Chapitre IV :

Coordination de ligands amphiphiles induisant une activation M-X..... 113

A. Contexte	115
1. Acidité de Lewis dans le Groupe XIII	115
2. Existence d'interactions $M \rightarrow E$, $E = Al, Ga$	117
B. Coordination des ligands phosphine alanes : activation M-X	119
1. Synthèse et caractérisation des complexes d'Or.....	119
a. Choix des ligands.....	119
b. Synthèse des ligands TPA et DPA et coordination à l'Au	119
c. Etude structurale des complexes obtenus.....	123
2. Comparaison DPB/DPA	125
3. Synthèse et caractérisation des complexes de Cuivre	127
4. Intérêt de tels complexes	130
C. Coordination des ligands phosphine gallanes : vers un système fluxionnel.....	137
1. Etude de la coordination du ligand TPG.....	137
a. Synthèse	137
b. Etude structurale des deux complexes obtenus.....	138
2. Etude de la coordination du ligand DPG.....	141
a. Synthèse et étude structurale.....	141
b. Mise en évidence d'un phénomène d'échange dynamique	142
3. Proposition d'un mécanisme pour l'interconversion des isomères.....	146
a. Détermination des paramètres thermodynamiques par RMN.....	147
b. Etude théorique du mécanisme intramoléculaire.....	148
Conclusion et perspectives	150
Références	151
Partie expérimentale et théorique	153

Conclusion générale..... 166

Les travaux décrits dans ce manuscrit ont été effectués au « Laboratoire Hétérochimie Fondamentale et Appliquée » à l'Université Paul Sabatier de Toulouse sous la direction de Ghenwa Bouhadir et de Didier Bourissou. Les études théoriques ont été réalisées par K. Miqueu, chargée de Recherche à l'Université de Pau et des Pays de l'Adour et Laurent Marron, Professeur et Maxime Mercy, doctorant du laboratoire LPCNO de l'INSA à l'Université Paul Sabatier de Toulouse.

Conditions générales de manipulation

Les réactions nécessitant une atmosphère inerte sont effectuées sous argon sec. Les solvants utilisés sont fraîchement distillés sous argon et séchés selon les méthodes appropriées : le dichlorométhane, le pentane, l'acétonitrile et le chloroforme sur hydrure de calcium ; le tétrahydrofurane, l'éther diéthylique, le benzène et le toluène sur sodium. Les chromatographies sont réalisées sur colonne de silicagel (60-100 Mesh).

Appareillage

Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) :

RMN en solution : Bruker Avance 300 et 500, AMX 400 (^{27}Al)

RMN à l'état solide AMX 400

Les déplacements chimiques sont comptés positivement vers les champs faibles, et exprimés en ppm. Les références sont le tétraméthylsilane pour le ^{13}C et le ^1H , le trifluoroborane pour le ^{11}B , l'acide phosphorique (solution à 85 %) pour le ^{31}P , Na_2PtCl_6 pour le ^{195}Pt , $\text{Al}(\text{acac})_3$ pour l' ^{27}Al . Les abréviations suivantes ont été utilisées pour décrire les signaux : s (singulet), d (doublet), t (triplet), q (quadruplet), sept (septuplet), m (multiplet), br (broad, signal large).

Rayons X (RX) :

Les études par diffraction des rayons X ont été effectuées par Nathalie Saffon-Merceron et Sonia Ladeira sur diffractomètres Bruker-AXS CCD-1000 et Bruker Kappa APEX II au niveau de la Structure fédérative Toulousaine en Chimie Moléculaire et par le Pr Antonio, L. Llamas-Saiz de l'université de Santiago de Compostela (Espagne) sur un diffractomètre Bruker X8 Kappa APEXII. L'affinement a été réalisé par les programmes SHELXS-97¹ et

¹ G. M. Sheldrick, Acta Crystallogr. 1990, A46, 467.

SHELXL-97.² Je tiens à cette occasion à remercier Nathalie Saffon-Merceron qui m'a initiée à cette technique et m'a donné l'occasion d'effectuer certaines analyses par moi-même.

Point de fusion :

Appareil digital Electrothermal.

Spectroscopie de masse :

Les spectres de masse ont été réalisés en utilisant la méthode d'ionisation par électrospray (ESI) sur un spectromètre Waters LCT.

Microanalyse :

Les analyses élémentaires ont été réalisées avec un appareil Perkin Elmer 2400 série II (LCC, Toulouse).

Etudes théoriques

Les études théoriques ont été réalisées avec le logiciel de calcul Gaussian 98.³ Les différentes structures ont été optimisées à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité avec les fonctionnelles et les bases détaillées dans les Parties expérimentales de chaque chapitre. Quand cela s'est avéré nécessaire, des orbitales de polarisation ont été ajoutées sur les atomes lourds.

Une analyse des valeurs propres de la matrice de dérivés 2^{nde} (matrice Hessienne) a été menée de façon systématique afin de confirmer que les structures optimisées étaient bien des minima sur la surface de potentiel (minimum : toutes les valeurs propres sont positives).

Les énergies des différentes structures obtenues ont été corrigées par "l'énergie de point zéro" (plus communément appelée zero point energy ou ZPE). Il s'agit d'une correction apportée à l'énergie électronique de la molécule qui tient compte du fait que même à une température de 0 K, une molécule connaît des phénomènes vibrationnels.

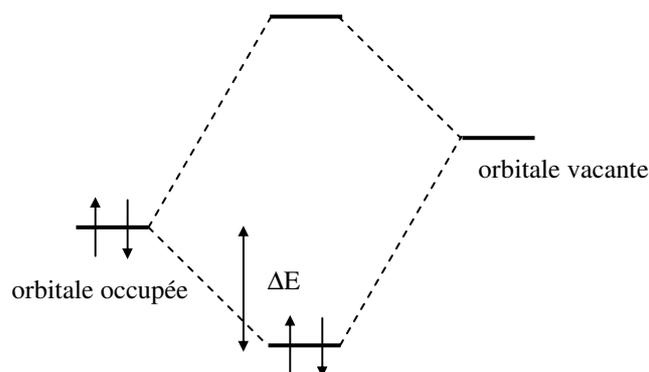
² G. M. Sheldrick, Göttingen 1997.

³ Gaussian 98, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratman, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. K. Rabuck, Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres,

Des calculs de type NBO⁴ (Natural Bond Orbital) ont été effectués afin de décrire l'interaction métal acide de Lewis. Il s'agit d'un traitement mathématique des fonctions propres, obtenu après un calcul itératif, permettant de localiser les doublets électroniques soit sur deux centres (liaison), soit sur un centre (paire libre). Un tel calcul permet de représenter les fonctions propres initiales sous une forme localisée correspondant au modèle de Lewis. Une paire libre, localisée sur un seul centre, est développée sur les orbitales atomiques de l'élément concerné. Une orbitale σ ou π est développée sur les orbitales atomiques s, p, d des deux centres impliqués dans la liaison.

Un tel calcul permet entre autre :

- de mettre en évidence des orbitales moléculaires naturelles localisées (NLMO : Natural Localized Molecular Orbital) rendant compte de l'interaction métal acide de Lewis
- de connaître la participation des orbitales atomiques s ou p dans une liaison, une paire libre ...
- de déterminer les interactions stabilisantes entre une orbitale occupée et une orbitale virtuelle et d'en estimer la valeur ΔE .



- de déterminer les charges naturelles afin de quantifier le transfert électronique du métal vers l'acide de Lewis.

Les différentes orbitales frontières et NLMO ont été tracées grâce au logiciel Molekel.⁵

M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, *Gaussian 98*, Revision A.11.1, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2001**.

⁴ a) A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 899-926. b) J. P. Foster, F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 7211-7218.

⁵ a) P. F. Flükiger, Development of the molecular graphics package MOLEKEL and its application to selected problems in organic and organometallic chemistry, thèse, Université de Genève, Suisse, **1992**. b) S. Portmann, H. P. Lüthi, MOLEKEL : An Interactive Molecular Graphics Tool. *Chimia*, 54, **2000**.

Choix des références pour les Rayons covalents et de Van der Waals

Dans de nombreux cas, nous avons comparé les distances mesurées dans les structures obtenues par diffraction des RX aux rayons covalents et rayons de Van der Waals des atomes impliqués. Les sources que nous avons utilisées pour ces comparaisons sont les articles de Batsanov⁶ (2001) pour les rayons de Van der Waals et de Alvarez⁷ (2008) pour les rayons covalents.

Notation

Afin d'alléger la lecture de ce manuscrit, une notation a été introduite pour désigner les ligands et les complexes qui ont été décrits ou mentionnés dans ce travail.

Les ligands seront notés **NPE** où :

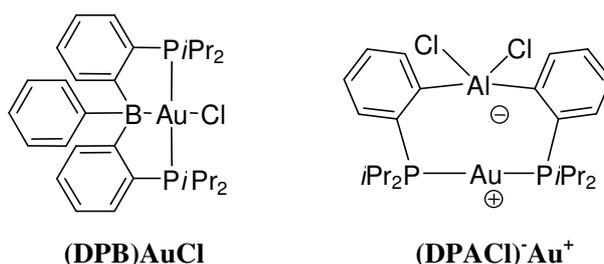
N désigne le nombre de groupes **Phosphino** : M (mono) pour un, D (di) pour deux, T (tri) pour trois,

E désigne la première lettre de l'acide de Lewis utilisé : B pour Bore, A pour aluminium, G pour Galium.

Si besoin est, les groupements portés par les phosphores et les acides de Lewis pourront être précisés de la façon suivante : **NP^RE^{R'}** (les substituants étant symétriques ils ne seront précisés qu'une fois).

Enfin les complexes neutres seront notés **(NPE)ML_n** et les complexes zwitterioniques, **(NPEX)⁻M⁺** où X représente l'atome arraché par l'acide de Lewis au Métal.

Exemples de Notation :



⁶S. S. Batsanov, *Inorganic Materials* **2001**, 37, 871-885.

⁷B. Cordero, V. Gomez, A. E. Platero-Prats, M. Reves, J. Echeverria, E. Cremades, F. Barragan, S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2008**, 2832-2838.

Abbreviations et sigles

Ar	Aryl
Alk	Alkyl
9-BBN	9-Borabicyclo[3.3.1]nonane
(<i>n, t</i>)Bu	<i>n, tertio</i> -Butyl
LUMO	Orbitale plus basse vacante
COD	Cyclooctadiène
Cy	Cychlohexyl
DFT	Density Functional Theory
DMAP	Diméthylaminopyridine
DMS	Diméthylsulfure
DRX	Diffraction des rayons X
ESI	Ionisation par Electrospray
Et	Ethyl
EXSY	Exchange Spectroscopy
Flu	Fluorène
HOMO	Orbitale plus haute occupée
I	Intensité
Ind	Indénium
IR	Infra rouge
<i>i</i> Pr	Isopropyl
m.p.	Température de fusion
Me	Méthyl
Mes	Mésityl
MPB	MonoPhosphine Borane
NBO	Natural Bonding Orbital
NPA	Natural Population Analysis
OM	Orbitale moléculaire
Ph	Phényl
R	Rayon
RMN	Résonance magnétique nucléaire
SST	Expérience RMN de Transfert de Saturation de Spin
TA	Température Ambiante
THF	Tétrahydrofurane
tmeda	Triméthylethylene diamine
TMS	Triméthylsilane
UV	Ultra-violet
VDW	Van der Waals
$\chi_{P/M}$	Electronégativité de Pauling / Mulliken

Chapitre I

Introduction générale

Table des matières

A. Domaines d'application des dérivés amphiphiles	3
1. En Catalyse, ou quand la Nature inspire le Chimiste	3
2. Pour piéger des intermédiaires réactionnels	4
3. Pour capter et/ou détecter des molécules d'intérêt biologique	6
a. Détection des sucres et autres molécules dihydroxylées	6
b. Analyse de mélanges chiraux	7
c. Détection et piégeage de l'acide fluorhydrique	8
4. Pour le stockage et l'activation d'Hydrogène	9
5. En Optique	10
B. Etude des dérivés amphiphiles en tant que ligands	11
1. Travaux antérieurs menés dans le groupe	11
a. Idée fondatrice	11
b. Quelques résultats intéressants	13
2. Objectifs de ce travail de Thèse	16
Références	18

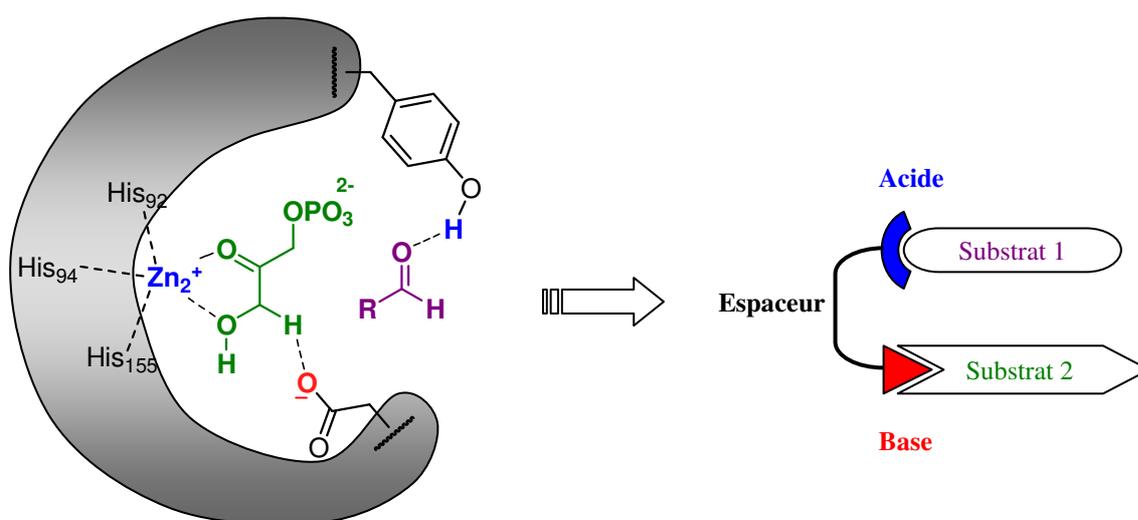
Depuis quelques années, notre équipe étudie la coordination de molécules dites amphiphiles combinant un groupement phosphine et un groupement borane, alane, ou galane. Ce travail, avant tout fondamental, vise à étudier structurellement, spectroscopiquement et électroniquement la nature même de ces complexes, qui mettent en jeu des interactions nouvelles. La diversité de domaines, parfois très appliqués, dans lesquels ces molécules bifonctionnelles sont étudiées depuis une quinzaine d'années donne une idée de leur potentiel.

A. Domaines d'application des dérivés amphiphiles

1. En Catalyse, ou quand la Nature inspire le Chimiste

Un système est dit amphiphile lorsqu'il combine deux sites possédant des propriétés ou des capacités antagonistes, pouvant être exploitées de façon coopérative. Certaines enzymes sont des exemples naturels de systèmes amphiphiles très puissants. Elles sont capables de catalyser des réactions qui ne peuvent pas avoir lieu en leur absence ou qui nécessitent des temps très longs. Une enzyme au fonctionnement bien connu est l'aldolase qui participe aux chaînes des dégradations du glycogène ou du glucose dans l'organisme, en scindant le fructose 1-6 diphosphate (ou ester de Harden et Young) en deux trioses phosphates : le dihydroxyacétone phosphate (en vert) et le phosphoglycéraldéhyde (en violet, Figure 1).

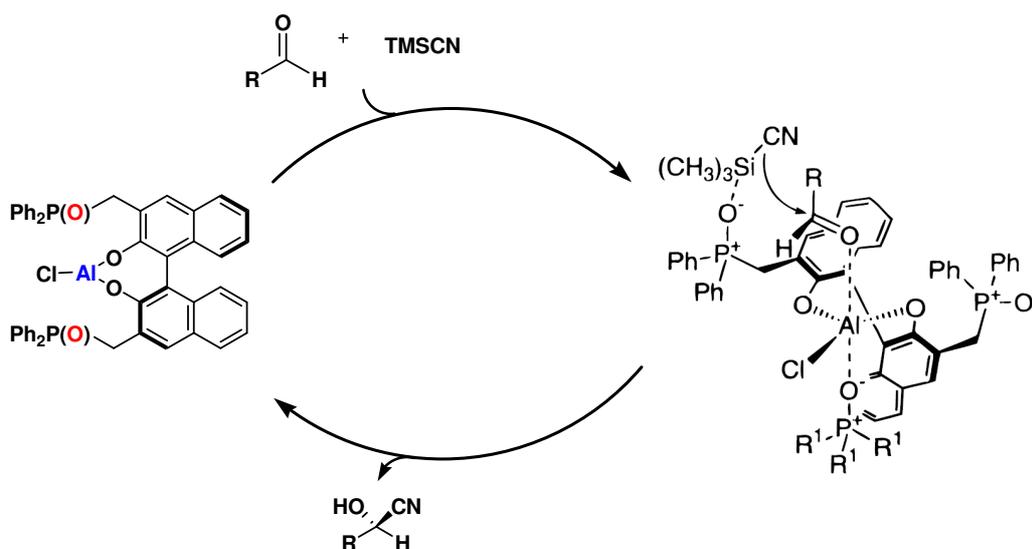
Figure 1 : Mimétisme du mécanisme d'action de l'enzyme aldolase par un catalyseur amphiphile



S'inspirant de la Nature, les Chimistes ont récemment commencé à concevoir des dérivés bifonctionnels. Shibasaki fut ainsi le premier, en 1999, à mettre au point un système

capable de mimer un tel comportement.^[1,2] Ce dérivé ambiphile, intègre un acide (Al) et une base de Lewis (P=O), susceptibles d'activer simultanément les sites nucléophiles et électrophiles mis en jeu dans la réaction de cyanosilylation des aldéhydes (Figure 2). Grâce à ce catalyseur bifonctionnel dérivé du BINOL, Shibasaki a pu synthétiser des cyanohydrines chirales avec de très bons rendements (86-100 %) associés à de bons excès énantiomériques (83-98%), à partir d'une gamme d'aldéhydes assez variée.

Figure 2 : Mécanisme d'activation bifonctionnel supposé du catalyseur de Shibasaki



Cet exemple a ouvert la voie à de nombreux travaux similaires.^[3,4] L'utilisation des dérivés ambiphiles peut être étendue à d'autres domaines de la Chimie. Dans notre groupe, par exemple, nous avons essayé d'exploiter la coopération d'un acide et d'une base de Lewis pour piéger des intermédiaires réactionnels à l'aide de dérivés phosphine boranes.

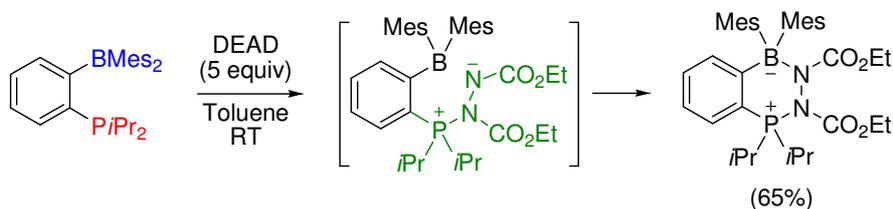
2. Pour piéger des intermédiaires réactionnels

Le piégeage d'intermédiaires réactionnels est essentiel pour mieux comprendre les mécanismes mis en jeu dans les réactions chimiques. Les réactions permettant de former des liaisons C-C, ou C-N (dont la très connue réaction de Mitsunobu) grâce à l'action concomitante d'une phosphine et du diéthylazodicarboxylate (DEAD) ont par exemple beaucoup été étudiées. Il a été postulé que le premier intermédiaire formé dans cette réaction résulte de l'attaque de la phosphine sur l'azote du DEAD.

En 2008, dans notre groupe, Sylvie Moebis-Sanchez a réussi à piéger un tel intermédiaire en faisant réagir un composé *o*-phosphinophénylborane avec le DEAD.^[5] Le

zwitterion ainsi obtenu est stable grâce à l'interaction $N \rightarrow B$ et a ainsi pu être caractérisé à l'état solide et en solution.

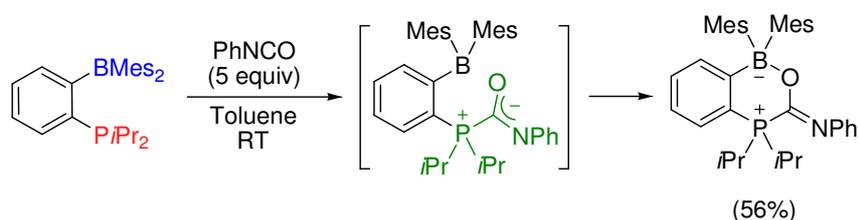
Figure 3 : Piégeage de l'adduit phosphine borane - azodicarboxylate



Un autre intermédiaire intervenant dans la réaction d'oligomérisation des isocyanates a été ciblé. On sait que cette réaction est catalysée par les phosphines mais son mécanisme est mal connu. On suppose que le premier intermédiaire formé résulte de l'addition nucléophile de la phosphine sur l'isocyanate. Jusqu'ici, celui-ci avait seulement pu être détecté par spectroscopie RMN ou IR.

Sylvie Sanchez-Moebis est aussi parvenue à piéger et caractériser un tel intermédiaire grâce au couplage du dérivé phosphine borane utilisé précédemment et de $PhNCO$ (Figure 4). Il résulte de l'attaque nucléophile de la liaison $C=O$ de l'isocyanate par la phosphine et de l'apparition d'une interaction $O \rightarrow B$ stabilisante. Des calculs DFT ont de plus permis de mieux comprendre la sélectivité de la fixation de l'isocyanate (addition de la phosphine sur la liaison $C=O$ et interaction $O \rightarrow B$ vs. addition sur la $C=N$ et interaction $N \rightarrow B$). Celle-ci semble fortement dépendre des effets stériques des substituants. Il est par ailleurs apparu que cette fixation était probablement réversible comme le laissent supposer le caractère essentiellement entropique de l'énergie de formation de l'adduit et la libération de $PhNCO$ par l'adduit lorsqu'il est laissé en solution.

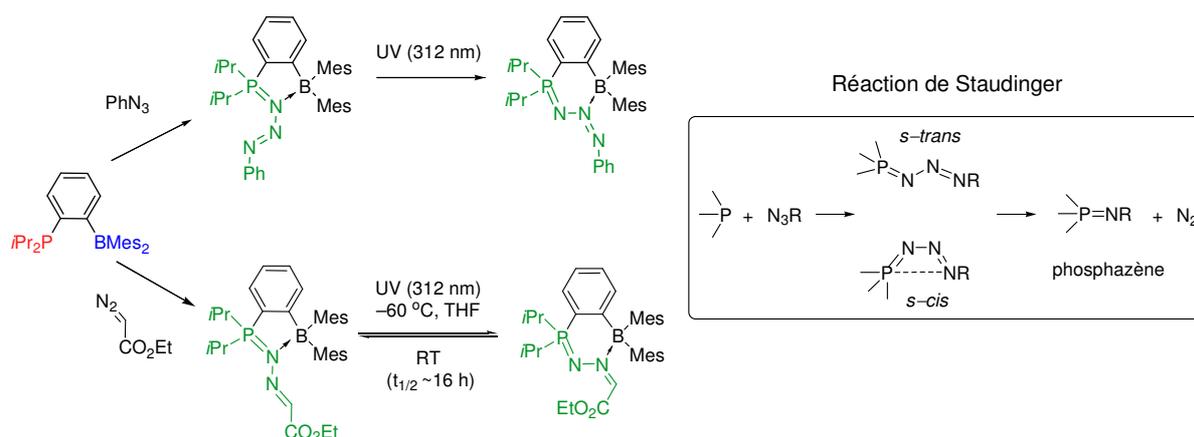
Figure 4 : Piégeage de l'adduit phosphine borane-isocyanate



Antérieurement à ce travail, un autre intermédiaire, un peu plus étudié, a également été piégé. C'est l'intermédiaire de type phosphazide formé au cours de la réaction de Staudinger qui permet d'obtenir un phosphazène par couplage d'une phosphine avec un azoture. Cet intermédiaire est généralement instable mais peut être stabilisé en modifiant ses substituants ou en le coordonnant sur un métal.^[6] Dans notre groupe, Magnus Bebbington est parvenu à synthétiser un phosphazide stable en couplant un azoture avec un dérivé phosphine borane.^[7]

Le composé obtenu est d'ailleurs tellement stable thermiquement qu'il faut le chauffer à 220°C sous vide pour éliminer le diazote et obtenir le phosphazène correspondant. Il a par ailleurs été découvert, de façon assez inattendue, que le phosphazide s'isomérise sous l'effet d'une irradiation UV, le Bore interagissant initialement avec l'Azote en α du Phosphore se retrouvant alors lié à l'Azote en β du Phosphore. Cette propriété a pu être généralisée à la phosphazine correspondante et sa réversibilité a pu être démontrée dans ce cas.

Figure 5 : Accès à un phosphazide et une phosphazine photo-isomérisables à partir d'un dérivé ambiphile



Ces trois études ont ainsi permis de montrer que grâce à la coopération d'un groupement phosphino et d'un groupement borane reliés par un espaceur rigide à deux chaînons, les ligands ambiphiles étaient des précurseurs adéquats pour piéger des intermédiaires réactionnels phosphorés jusqu'ici postulés.

Dans d'autres groupes, des dérivés ambiphiles ont été employés, non pas pour piéger des intermédiaires instables, mais pour détecter ou capter des molécules stables d'intérêt biologique ou environnemental.

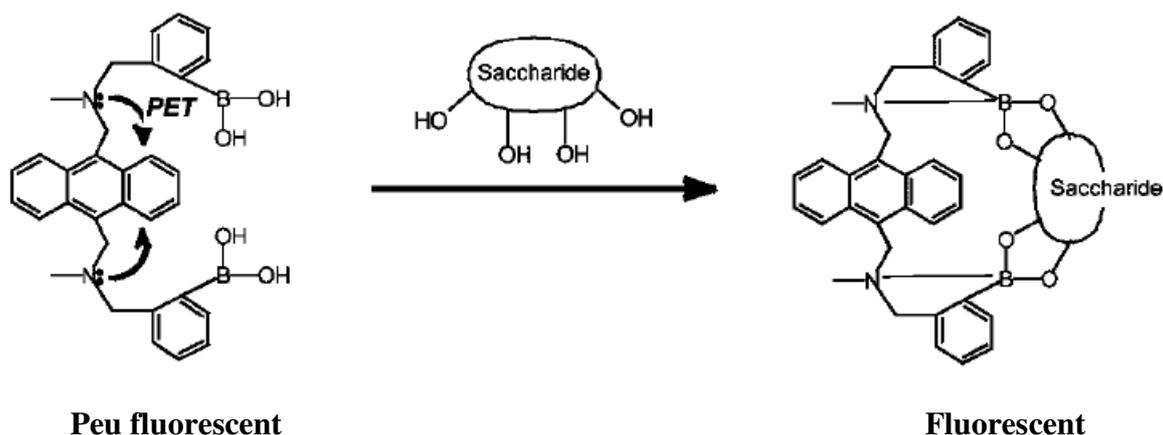
3. Pour capter et/ou détecter des molécules d'intérêt biologique

a. Détection des sucres et autres molécules dihydroxylées

Le piégeage de molécules dihydroxylées comme les saccharides, les α -hydroxycarboxylates et les diols vicinaux a notamment fait l'objet de nombreux travaux.^[8, 9] En particulier, le groupe de Shinkai a depuis le début des années 90, développé toute une famille de composés capables de détecter les sucres.^[9-12] Ces molécules contiennent un groupement acide boronique et un groupement amino combiné à un chromophore. En

l'absence de saccharide, le groupement amino libre agit comme un inhibiteur de fluorescence du chromophore par transfert électronique photoinduit (PET). En présence de saccharide, ce dernier réagit avec l'acide boronique, induisant une interaction forte entre l'azote et le bore, permettant de lever cette inhibition. Par le biais d'une mesure de fluorescence, ces systèmes permettent ainsi d'évaluer le taux de sucre présent dans un milieu.

Figure 6 : Mécanisme de détection des saccharides par fluorescence ^[10]



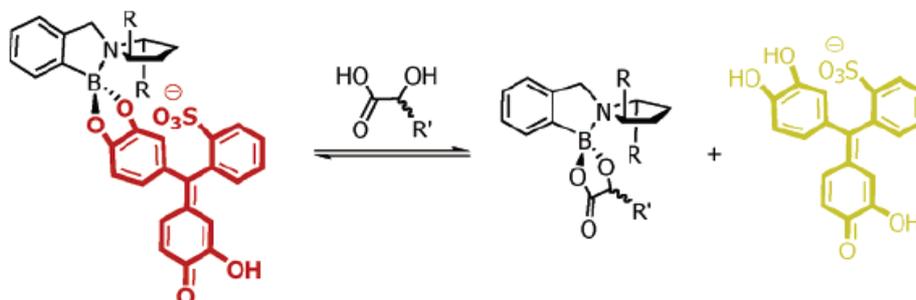
En 2004, Shinkai a notamment réussi à greffer ces molécules sur support solide et sur membrane, tout en conservant leur mode de fonctionnement caractéristique.^[10] Ces systèmes de détection du glucose en continu se rapprochent ainsi d'une application clinique et pourraient à l'avenir être implantés chez les patients atteints de diabète. Un tel procédé aurait l'avantage d'offrir une alternative efficace et indolore aux méthodes de contrôle ponctuel courantes.^[10]

b. Analyse de mélanges chiraux

En Chimie médicinale, un enjeu important est la détection énantiosélective de molécules chirales. Ces dernières interviennent en effet dans la grande majorité des synthèses de molécules biologiquement actives. En ce sens, Anslyn a récemment permis d'améliorer encore le système aminoborane-chromophore en le rendant énantiosélectif.^[13, 14] Le chromophore (un indicateur colorimétrique ou fluorescent) est cette fois lié au récepteur chiral de façon énantiosélective, et réversible. Sa libération est provoquée par la coordination du substrat chiral approprié. L'excès énantiomérique et la concentration d'un échantillon chiral inconnu, auquel le dérivé ambiphile est ajouté, peuvent ainsi être quantifiés, grâce à une mesure rapide, simple et relativement précise de fluoro- ou colorimétrie. En combinant

habilement récepteur et chromophore, la sélectivité et la sensibilité de l'analyse a en outre pu être améliorée.

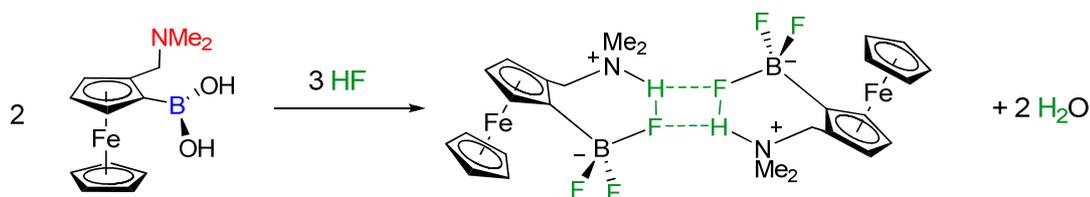
Figure 7 : Principe du déplacement énantiosélectif d'un indicateur coloré par piégeage d'un acide hydroxycarboxylique sur un aminoborane chiral^[15]



c. Détection et piégeage de l'acide fluorhydrique

La détection et le piégeage de molécules toxiques constituent également un domaine d'application intéressant. L'acide fluorhydrique est notamment un composé très dangereux qui s'attaque aux os, aux nerfs et à certains organes. Il est libéré dans certains processus chimiques industriels et c'est aussi un des « principes actifs » utilisé dans les armes chimiques comme le gaz Sarin. Il est donc très utile de mettre au point des systèmes capables de détecter et de piéger HF dans des conditions proches de la réalité.

Figure 8 : Piégeage de HF par un complexe ambiphile



Un des dérivés organométalliques ambiphiles synthétisé par Marr^[16] et étudié par Shinkai^[9], et Norrild et Søjtofte^[17] pour le piégeage des carbohydrates, s'est avéré intéressant dans cette perspective. En 2005, Aldrige et Fallis^[18] ont en effet montré que ce système robuste permettait aussi de piéger l'acide fluorhydrique, de manière sélective (par rapport à HCl et HBr) et dans des conditions normales d'utilisation.

On peut enfin avoir besoin de piéger des molécules non pas pour les empêcher « d'agir », mais au contraire pour les rendre plus actives et plus attractives. Ainsi, probablement l'une des applications les plus spectaculaires des dérivés ambiphiles est leur

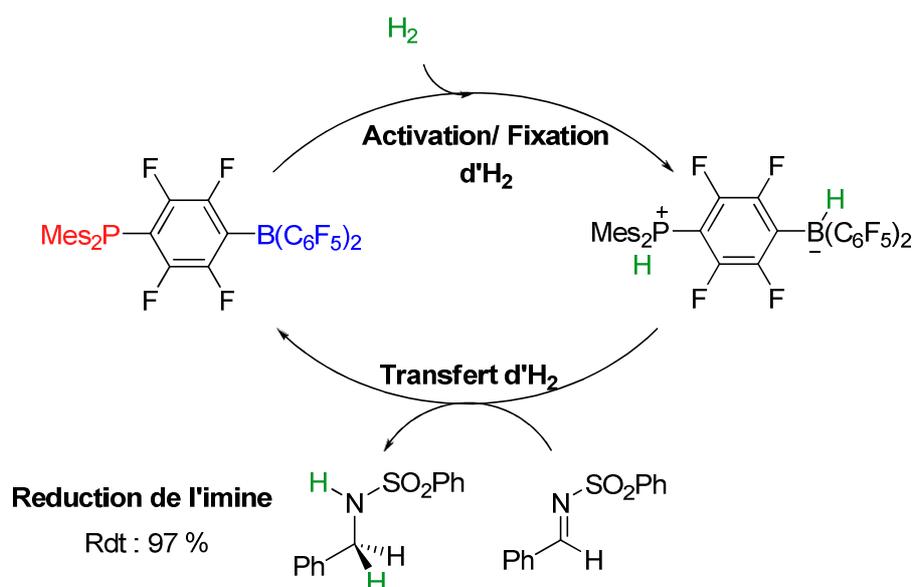
utilisation pour le piégeage et l'activation d'une petite molécule à haute valeur ajoutée : le dihydrogène.

4. Pour le stockage et l'activation d'Hydrogène

Le stockage et le transfert de dihydrogène sont un enjeu majeur actuel, tant sur le plan environnemental (pile à combustible) que chimique (les réactions d'« hydrogénation » occupent une place majeure en synthèse). Cette molécule simple est en effet un gaz, c'est donc un réactif encombrant à stocker, qui possède en outre un caractère explosif. Le dihydrogène nécessite par ailleurs une énergie très importante pour être « activé », la liaison H-H étant très forte (104 kcal/mol). Pour cette raison, jusqu'à très récemment, les systèmes capables de d'activer et de transférer une molécule de dihydrogène étaient tous métalliques.

En 2006, Stephan a cependant mis au point une molécule organique amphiphile capable de réaliser cette prouesse. Il a pour cela substitué un benzène perfluoré par une paire de Lewis $B(C_6F_5)_2$, $P(Mes)_2$, l'acide et la base en positions *para* ne pouvant interagir l'un avec l'autre ni intra- ni inter-moléculairement. Ce système « frustré » mis en présence d'une atmosphère de dihydrogène à température ambiante, est capable de cliver hétérolytiquement une molécule de dihydrogène. Le Phosphore accepte formellement un proton tandis que le Bore accepte un hydruure. Chauffée au-delà de 100°C, le composé zwitterionique ainsi obtenu est ensuite capable de libérer réversiblement une molécule de dihydrogène sans subir de dégradation.^[19]

Figure 9 : Fonctionnement du catalyseur amphiphile d'hydrogénation



Ce système permettant d'activer, de capter et de re-générer une molécule de dihydrogène de façon réversible est déjà une prouesse en soi, il est d'autant plus intéressant

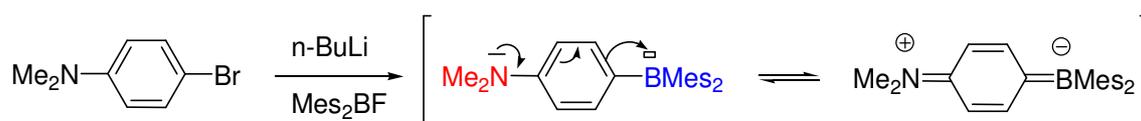
que c'est le premier catalyseur non métallique actif en hydrogénation d'imines, de nitriles et d'aziridines (Figure 9).^[20]

Il existe enfin des domaines d'applications plus éloignés de la Chimie comme l'Optique, et qui peuvent par extension concerner certaines technologies de pointe.

5. En Optique

Les systèmes π -conjugués présentent des propriétés intéressantes en Optique non linéaire (NLO). Ils sont en effet capables de modifier les caractéristiques (fréquence, amplitude) d'un laser qui les traverse, grâce à une interaction « non linéaire » de leurs électrons avec la lumière. Cette propriété présentée par certains matériaux est par exemple à la base de la technologie BlueRay ou des systèmes de communication par fibre optique. Quelques systèmes organiques actifs en Optique non linéaire ont également pu être développés. Marder^[21-23] a en particulier réussi à développer une famille de dérivés organiques amphiphiles. Ils sont constitués de systèmes π -conjugués (alcène, alcyne, aryle ou système mixte) dont la délocalisation électronique est exacerbée par l'effet push-pull généré par la présence, à chacune de ses extrémités, d'un groupement accepteur (BMes_2) et d'un groupement donneur (NMe_2 , SMe , OMe ...). On peut noter qu'ici l'action concomitante de la base et de l'acide de Lewis n'est pas coopérative mais additionnelle.

Figure 10 : Synthèse d'une molécule amphiphile active en Optique non linéaire



Ces dérivés organiques amphiphiles offrent une alternative avantageuse aux systèmes inorganiques classiques en raison de leur facilité d'accès et de leur faible coût.

Tous ces exemples démontrent le potentiel des dérivés ambiphiles combinant l'action d'un acide de Lewis et d'une base de Lewis au sein d'une même molécule. Nous avons pour notre part, essayé de tirer parti de cette synergie en Chimie de Coordination, en envisageant l'utilisation de composés ambiphiles en tant que ligands. Ce domaine est encore assez récent et l'étude que nous avons menée est donc essentiellement axée sur la synthèse de nouveaux complexes de ligands ambiphiles et l'étude fondamentale de leurs propriétés structurales et électroniques. Ce travail préliminaire essentiel devrait nous permettre d'acquérir une connaissance précise de ces systèmes et désigner les modèles les plus prometteurs pour une étude de réactivité.

Le chapitre qui suit n'est pas un rapport exhaustif sur l'utilisation des ligands ambiphiles en tant que ligands mais vise à situer mon travail par rapport aux résultats obtenus antérieurement dans l'équipe. Les études menées par d'autres groupes de recherche en rapport avec ce sujet seront détaillées dans les chapitres suivants, en relation avec les résultats présentés.

B. Etude des dérivés ambiphiles en tant que ligands

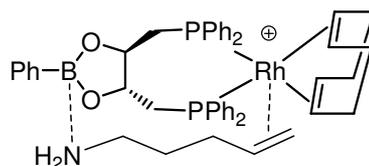
1. Travaux antérieurs menés dans le groupe

a. Idée fondatrice

L'idée d'étudier les dérivés ambiphiles en tant que ligands représente un double avantage ; celui de disposer de ligands bifonctionnels et celui d'incorporer un acide de Lewis dans la sphère de coordination du Métal. En effet, ce dernier peut y endosser différentes fonctions.

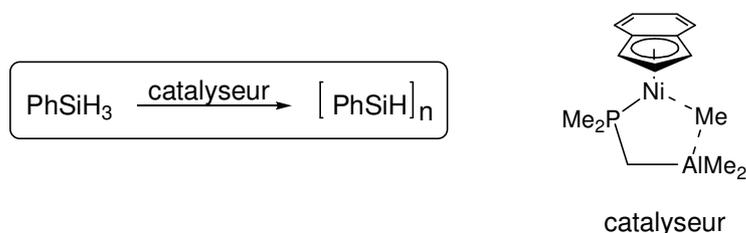
L'acide de Lewis peut tout d'abord jouer le rôle d'hameçon, en ancrant un substrat et en l'orientant de façon contrôlée vers le centre métallique. Kagan^[24] et Jacobsen^[25] ont simultanément proposé ce concept en synthétisant un ligand ambiphile boré dérivé de la DIOP en vue d'étudier l'efficacité des complexes correspondants en catalyse asymétrique. Kagan a notamment montré l'efficacité du complexe de Rh pour l'hydrogénation asymétrique de la N-acétyldéhydrophénylalanine avec un excès énantiomérique légèrement inférieur à celui obtenu avec la DIOP. Ce résultat n'est toutefois pas généralisable.

Figure 11 : Coordination d'une amino-oléfine par l'acide de Lewis pendant du complexe de Bora-DIOP (décrite par Jacobsen)



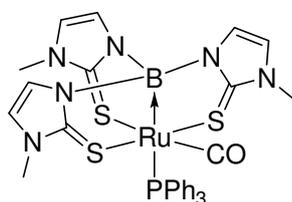
L'acide de Lewis peut aussi activer la liaison M-X d'un complexe. Ce mode d'action a été postulé par Fontaine et Zargarian^[26] pour expliquer très bonne réactivité d'un catalyseur alliant un complexe de Nickel à un ligand ambiphile. Cette étude sera plus longuement détaillée dans le chapitre IV.

Figure 12 : Activation intramoléculaire M-X postulée par Fontaine et Zargarian



On peut enfin envisager que l'acide de Lewis agisse comme un ligand σ -accepteur en se coordonnant directement au métal via une interaction M→B. Quand ce travail a été amorcé il existait peu d'exemples de ce mode de coordination, la première interaction M→B ayant été mise en évidence structurellement par Hill en 1999.^[27] Les études effectuées sur ce mode d'action seront détaillées plus amplement dans le chapitre II.

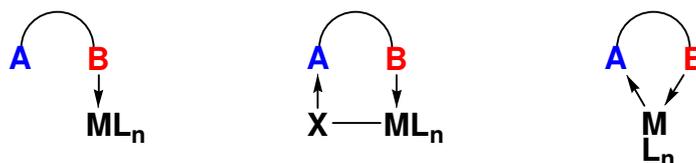
Figure 13 : Premier complexe contenant une interaction M→B caractérisé par diffraction des Rayons X



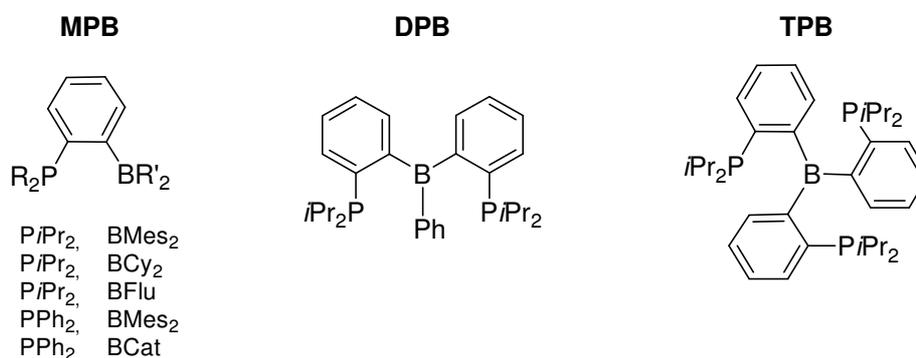
Pour chacun des rôles pouvant être joués par l'acide de Lewis, on peut donc envisager un mode de coordination spécifique du ligand ambiphile (Figure 14). Sébastien Bontemps, l'étudiant qui a initié cette thématique, a donc dans un premier temps cherché à illustrer chacune de ces situations.

Figure 14 : Trois modes de coordination possibles du ligand ambiphile

(A : acide de Lewis, B : base de Lewis)

**b. Quelques résultats intéressants**

Les ligands qui ont été ciblés sont des *o*-phosphinophénylboranes. Le choix de la phosphine et du borane comme base et acide de Lewis a été dicté par leur accessibilité par les méthodes d'hétérofonctionnalisation classiques, et par la possibilité de leur caractérisation par RMN ^{31}P et ^{11}B . Celui du phényl provient de la volonté de relier les deux fragments par un espaceur rigide afin de mieux contrôler leur position relative et à deux chaînons pour défavoriser l'interaction $\text{P} \rightarrow \text{B}$ qui pourrait être un frein à la coordination du centre métallique. Des ligands mono-, di-, et triphosphine boranes ont ainsi été synthétisés.

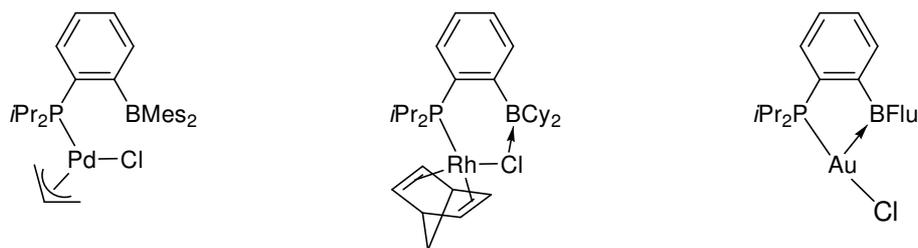
Figure 15 : Principaux ligands synthétisés par Sébastien Bontemps

Une étude approfondie^[28] (Diffraction par Rayons X, RMN, calculs) des di- et triphosphine boranes a en fait montré que l'interaction $\text{P} \rightarrow \text{B}$ n'est pas complètement défavorisée. Dans les deux cas il existe un équilibre en solution entre une forme ouverte (sans interaction $\text{P} \rightarrow \text{B}$) et une forme fermée (avec une interaction $\text{P} \rightarrow \text{B}$). Par contre, seule la forme ouverte est observée à l'état solide dans le cas de la DPB, alors que c'est la forme fermée qui est obtenue à froid et par cristallisation dans le cas de la TPB.

Sébastien Bontemps a ensuite étudié la coordination des ligands phosphine boranes obtenus. Grâce à des combinaisons adéquates de ces ligands avec divers fragments métalliques, les trois modes de coordination mentionnés précédemment ont pu être illustrés. D'une manière générale, les ligands DPB et TPB ont tous conduit à la coordination du Bore sur le Métal, tandis que les ligands MPB ont permis d'observer les trois modes de

coordination en faisant varier la nature des substituants du Bore et du fragment métallique. Pour le mode où seul le bras phosphine est coordonné, le Bore a ainsi été substitué par des groupements mésityl encombrants afin d'empêcher stériquement son interaction avec le fragment métallique (Pd(Allyl)Cl^[29], AuCl). La coordination de type M-X→B a pu être mise en évidence dans le cas de Métaux d⁸ (M = Rh, Pd) possédant des ligands chlorures.^[29] Enfin, une interaction du Bore avec le Métal a pu être observée dans le cas du fragment linéaire AuCl et d'un fragment borafuorène très électro-déficient.^[30]

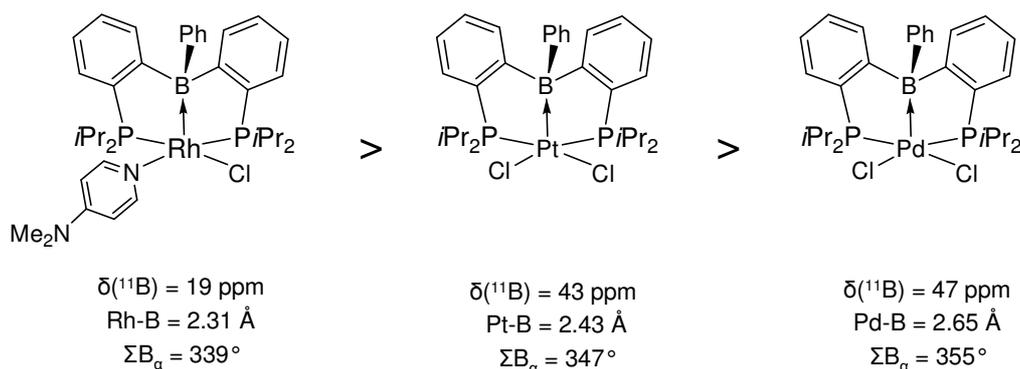
Figure 16 : Complexes de MPB illustrant les 3 modes de coordination possibles des ligands ambiphiles



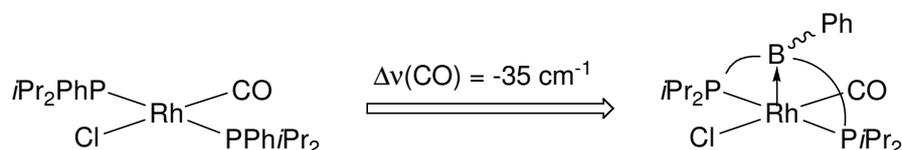
La synthèse de tous ces complexes a permis d'illustrer chaque mode de coordination avec plusieurs exemples ce qui nous a permis de commencer à identifier les facteurs dictant un mode de coordination plutôt qu'un autre.

Sébastien Bontemps a ensuite focalisé son travail sur le mode de coordination le plus original, à savoir celui où le Bore interagit directement avec le Métal. Parmi les complexes comportant une interaction M→B, il a obtenu un complexe de Rh dimérique.^[31] L'ajout d'un équivalent de DMAP sur ce complexe a permis de dissocier le pont chloré au lieu de supprimer l'interaction Rh→B. Cette dernière résiste même à l'ajout d'un deuxième équivalent de DMAP. Il a ainsi montré que l'interaction Rh→B était suffisamment forte pour subsister en présence d'une base de Lewis.

Il a ensuite commencé à étudier l'influence du fragment métallique sur la force de l'interaction M→B en synthétisant deux autres complexes isoélectroniques du complexe de Rhodium monomérique^[32]. En comparant des données analytiques, comme la RMN ¹¹B qui donne une bonne indication sur la coordinence du Bore, et structurales, comme la distance M-B ou la pyramidalisation du Bore, il a observé des différences assez importantes. L'interaction M→B s'affaiblit progressivement du Rh vers le Pt et enfin le Pd. Des calculs NBO ont d'ailleurs permis de confirmer cette tendance. Ceci montre que l'interaction M→B dépend fortement de la nature du Métal et que la position du Bore n'est pas contrainte géométriquement dans ces complexes.

Figure 17 : Variation de la force de l'interaction M→B dans la série isoélectronique de complexes d⁸

Il a ensuite envisagé d'introduire un ligand carbonyle sur ce complexe afin de mesurer l'effet électro-accepteur du fragment borane. Le complexe (DPB)Rh(CO)Cl et son analogue sans Bore (PhPiPr₂)₂Rh(CO)Cl ont pour cela été synthétisés. Les bandes IR du CO ont été mesurées à 2001,8 et 1966,7 cm⁻¹ respectivement, indiquant un transfert électronique significatif du Rhodium vers le Bore via l'interaction Rh→B. La diminution de la fréquence de vibration de la liaison CO traduit en effet une plus faible rétro-donation du Rhodium vers le carbonyle dans le cas du complexe boré.

Figure 18 : Mesure de la capacité σ -acceptrice du fragment borane

Réciproquement la distance Rh-B de ce complexe est apparue légèrement allongée par rapport à celle du complexe de Rh dimère précédemment décrit, de manière cohérente avec l'appauvrissement du Métal induite par la π rétro-donation du Rhodium dans le CO.

Ces travaux ont permis de mettre en évidence une modulation de la force de l'interaction M→B en fonction du caractère basique du Métal et de la nature électronique des coligands.

2. Objectifs de ce travail de Thèse

Encouragés par les résultats obtenus par Sébastien Bontemps, nous avons voulu profiter de la facilité d'accès aux interactions $M \rightarrow B$, grâce à la simple coordination de ligands amphiphiles sur un précurseur métallique, pour mener une exploration plus poussée de ces interactions et ainsi acquérir une connaissance plus précise de leur nature électronique, et des facteurs qui les influencent.

Nous nous sommes tout d'abord demandé si la formation de cette liaison dative $M \rightarrow B$ se traduit par un transfert partiel ou total des deux électrons impliqués par le Métal, vers le Bore. Autrement dit, est-ce que l'interaction $M \rightarrow B$ conduit à l'oxydation formelle du Métal ou non ? Est ce que la nature électronique de l'interaction est la même quelle que soit sa force ? Nous avons, donc dans un premier temps, synthétisé et étudié deux complexes d'Or diphosphine boranes, en vue de proposer une description précise de l'interaction $Au \rightarrow B$ mise en évidence dans ces complexes. Nous verrons notamment que grâce à une analyse Mössbauer ^{197}Au , le degré d'oxydation du métal a pu être déterminé.

Dans un deuxième temps, nous avons cherché à montrer que l'utilisation d'un Borane comme ligand Z était généralisable, en étendant notre étude à l'ensemble des métaux des groupes X et XI. Se faisant, nous avons complété l'étude initiée par Sébastien Bontemps en s'attachant à évaluer l'influence de la nature du Métal sur la force de l'interaction $M \rightarrow B$. Quels sont les paramètres spectroscopiques, géométriques, électroniques, qui permettent de mesurer la force d'une interaction $M \rightarrow B$? Sont-ils tous corrélables ? Peut-on rationaliser les tendances dégagées ? Nous avons tenté d'y répondre en menant une étude comparative sur 7 complexes isoélectroniques d^{10} de triphosphine boranes de même géométrie.

Nous avons ensuite essayé d'éprouver les limites d'existence d'une interaction $M \rightarrow B$ en associant des ligands plus flexibles et moins riches que les ligands triphosphine borane avec le métal le plus « pauvre » de la série précédente : le Cuivre. Ce Métal est-il toujours capable de céder de la densité électronique au Bore dans ces complexes ? Le mode d'interaction est-il le même qu'observé précédemment ? Jusqu'où peut-on « appauvrir » le métal sans supprimer son interaction avec l'acide de Lewis ? Une famille de complexes de mono- et diphosphine boranes Cuivre a été synthétisée et étudiée en ce sens.

Enfin, après avoir évalué l'influence du Métal sur la force des interactions $M \rightarrow B$, il semblait intéressant d'étudier celle de son partenaire, l'acide de Lewis. Les paramètres qui régissent l'acidité des dérivés du groupe XIII sont en effet complexes, et il est difficile de prévoir quelle influence la nature de l'acide de Lewis pourrait avoir sur la coordination d'un ligand ambiphile. Est-ce que les éléments du groupe XIII, plus gros et plus électropositifs que le Bore, peuvent former avec les Métaux mous du groupe XI des interactions encore plus fortes que celles obtenues avec le Bore ? Est-il possible d'établir une comparaison entre les complexes des ligands phosphine borane, alane et gallane ? Quelles perspectives ces nouveaux ligands peuvent-ils offrir ? Nous avons donc dans cette troisième partie synthétisé de nouveaux ligands PE ($E = Al, Ga$), étudié leur mode de coordination et tenté de comprendre les différences qu'ils pouvaient présenter avec les ligands borés.

Ce travail est à la fois un travail de synthèse, de caractérisation et de comparaison qui a été guidé par une réelle motivation de comprendre et d'expliquer les résultats que nous avons obtenus, en vue d'apporter une meilleure connaissance de la Chimie de Coordination des ligands ambiphiles. Nous nous sommes appuyés pour cela, sur un large spectre d'analyses spectroscopiques en solution et à l'état solide, qui ont été, parfois précédées, parfois complétées par des analyses théoriques très précieuses. Celles-ci ont été menées en partie par Karinne Miqueu (Chargée de Recherche) de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour, et par Maxime Mercy (Doctorant) et Laurent Maron (Professeur) du Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets de l'INSA de Toulouse et que je tiens à remercier à cette occasion.

Références

- [1] Y. Hamashima, D. Sawada, M. Kanai, M. Shibasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2641-2642.
- [2] M. Shibasaki, M. Kanai, K. Funabashi, *Chem. Commun.* **2002**, 1989-1999.
- [3] M. Kanai, N. Kato, E. Ichikawa, M. Shibasaki, *Synlett* **2005**, 1491-1508.
- [4] D. H. Paull, C. J. Abraham, M. T. Scerba, E. Alden-Danforth, T. Lectka, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 655-663.
- [5] S. Moebs-Sanchez, G. Bouhadir, N. Saffon, L. Maron, D. Bourissou, *Chem. Commun.* **2008**, 3435-3437.
- [6] M. W. P. Bebbington, D. Bourissou, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 1248-1261.
- [7] Magnus W. P. Bebbington, S. Bontemps, G. Bouhadir, D. Bourissou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3333-3336.
- [8] L. Zhu, Z. Zhong, E. V. Anslyn, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4260-4269.
- [9] T. D. James, K. Sandanayake, S. Shinkai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 1910-1922.
- [10] T. Kawanishi, M. A. Romey, P. C. Zhu, M. Z. Holody, S. Shinkai, *J. Fluoresc.* **2004**, *14*, 499-512.
- [11] A. Ori, S. Shinkai, *J. Chem. Com., Chem. Soc.* **1995**, 1771-1772.
- [12] T. D. James, K. R. A. S. Sandanayake, S. Shinkai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 477-478.
- [13] L. Zhu, E. V. Anslyn, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3676-3677.
- [14] L. Zhu, Z. Zhong, E. V. Anslyn, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4260-4269.
- [15] L. Zhu, Z. Zhong, E. V. Anslyn, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4260-4269.
- [16] G. Marr, R. E. Moore, *J. Chem. Soc. C* **1968**, 24-27.
- [17] J. C. Norrild, I. Sotofte, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2001**, 727-732.
- [18] C. Bresner, S. Aldridge, A. Fallis Ian, C. Jones, L.-L. Ooi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3606-3609.
- [19] G. C. Welch, R. R. S. Juan, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Science* **2006**, *314*, 1124-1126.
- [20] P. A. Chase, G. C. Welch, T. Jurca, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8050-8053.
- [21] C. D. Entwistle, T. B. Marder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2927-2931.
- [22] Z. Yuan, C. D. Entwistle, J. C. Collings, D. Albesa-Jove, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, N. J. Taylor, H. M. Kaiser, D. E. Kaufmann, S. Y. Poon, W. Y. Wong, C. Jardin, S. Fathallah, A. Boucekkine, J. F. Halet, T. B. Marder, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 2758-2771.
- [23] C. D. Entwistle, T. B. Marder, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4574-4585.
- [24] A. Boerner, J. Ward, K. Kortus, H. Kagan, *Tetrahedron: Asymmetry* **1993**, *4*, 2219-2228.
- [25] L. B. Fields, E. N. Jacobsen, *Tetrahedron: Asymmetry* **1993**, *4*, 2229-2240.
- [26] F.-G. Fontaine, D. Zargarian, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8786-8794.
- [27] A. F. Hill, G. R. Owen, A. J. P. White, D. J. Williams, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2759-2761.
- [28] S. Bontemps, G. Bouhadir, P. W. Dyer, K. Miqueu, D. Bourissou, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5149-5151.
- [29] S. Bontemps, G. Bouhadir, D. C. Apperley, P. W. Dyer, K. Miqueu, D. Bourissou, *Chem.-Asian J.* **2009**, *4*, 428-435.
- [30] S. Bontemps, G. Bouhadir, K. Miqueu, D. Bourissou, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12056-12057.

- [31] S. Bontemps, H. Gornitzka, G. Bouhadir, K. Miqueu, D. Bourissou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1611-1614.
- [32] S. Bontemps, M. Sircoglou, G. Bouhadir, H. Puschmann, J. A. K. Howard, P. W. Dyer, K. Miqueu, D. Bourissou, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 731-740.

Chapitre II

**Coordination de ligands ambiphiles
via σ -donation du Métal dans
l'orbitale vacante du Bore**

Table des matières

Coordination de ligands ambiphiles via σ-donation du Métal dans l'orbitale vacante du Bore	20
A. Contexte.....	22
1. Premiers exemples d'interaction Métal→Borane	22
2. Premières tentatives de description de l'interaction	25
a. Formalisme.....	25
b. Deux propositions complémentaires	26
3. Vers une meilleure compréhension des interactions M→B.....	28
B. Description de l'interaction Au→B : coordination de deux ligands diphosphine boranes sur un fragment d'Au(I).....	29
1. Synthèse et caractérisation des complexes en solution.....	29
2. Caractérisation à l'état solide	30
3. Problématique	31
4. Mise en évidence et description de l'interaction par les calculs.....	32
5. Détermination du degré d'oxydation de l'Or par analyse Mössbauer.....	34
a. Principe de la spectrométrie Mössbauer	34
b. Résultats	36
6. Description de l'interaction Au→B	38
C. Etude d'une série isoélectronique de complexes d¹⁰ de triphosphine boranes : Influence de la basicité des Métaux via l'interaction M→B... 39	39
1. Basicité des Métaux de Transition.....	39
2. Stratégie	41
3. (TPB)[M] du groupe XI.....	42
a. Synthèse et description du complexe de (TPB)AuCl	42
b. Variation dans le groupe XI.....	44
4. (TPB)[M] du groupe X	46
a. Synthèse et description du complexe (TPB)Pt	46
b. Variation dans le groupe X.....	47
5. Symétrie C ₃	48
a. Evaluation de la barrière d'inversion.....	48
b. Etude du mécanisme d'inversion.....	51
6. Incidence du Bore sur la couleur des complexes	52
7. Etude comparative de l'interaction M→B dans la série.....	54
a. Facteurs structuraux.....	55
b. Données analytiques	56
c. Études théoriques.....	56
d. Influence <i>trans</i> du Bore ?	59
8. Bilan	60
D. Conclusion.....	62
Références	63

A. Contexte

1. Premiers exemples d'interaction Métal \rightarrow Borane

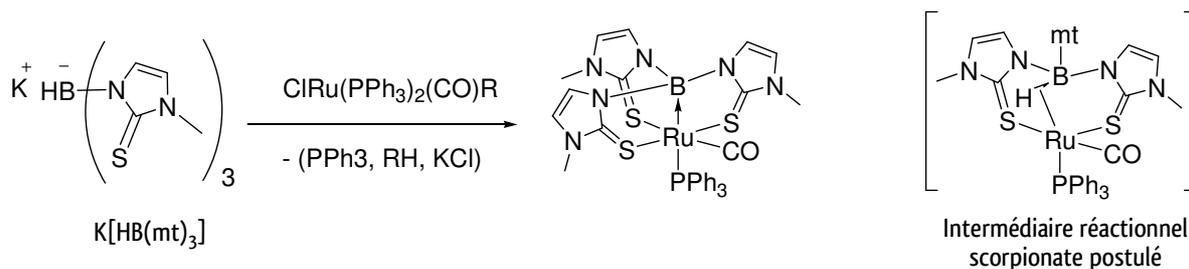
La capacité des acides de Lewis à se comporter comme ligands σ -accepteurs vis à vis de Métaux de Transition possédant un caractère basique a été postulée depuis la fin des années 1960.^[1, 2] Pourtant aucun exemple d'interaction dative entre un Métal de Transition et un Borane « libre » n'a pu être mis en évidence. En effet, si en 1963, Shriver a postulé la présence d'une interaction $W \rightarrow B$ dans un adduit issu de la coordination du complexe de tungstène Cp_2WH_2 avec BF_3 ,^[3, 4] Braunschweig l'a réfutée par la suite, en démontrant que l'adduit obtenu était en réalité une paire d'ions $Cp_2WH_4^+$, BF_4^- .^[5]

En 1979, la première interaction $M \rightarrow Al$ a été mise en évidence structuralement par Burlitch, entre un complexe de Fer anionique et le triphénylaluminium. Par analogie, l'existence d'une interaction $M \rightarrow B$ dans le complexe boré correspondant a également été postulée sans toutefois avoir été caractérisée à l'état solide.^[6]

C'est en 1999 que Hill, fournit la première preuve irréfutable d'une telle interaction.^[7] L'ajout du ligand $[(mt)_3BH]^-$, ($mt = 2$ -sulfanyl-1-methylimidazole) sur le précurseur métallique $[RuCl(R)(CO)(PPh_3)_2]$ dans le dichlorométhane ne conduisant pas à la coordination tridente de celui-ci, mais à la coordination tétradente (S,S,S,B) du tri(azolyl)borane $(mt)_3B$ correspondant, par activation de liaison B-H.

Le mécanisme postulé procède via un intermédiaire clé de type « scorpionate », appelé ainsi en raison de sa géométrie particulière. Deux bras mt sont coordonnés tandis que la liaison B-H vient se « fixer » sur le Métal via une interaction agostique. L'addition oxydante de la liaison B-H suivie d'une élimination réductrice de l'alcane permettent ensuite de générer l'interaction $Ru \rightarrow B$ au sein même de la sphère de coordination du Métal, et ainsi d'obtenir un complexe octaédrique de $Ru(0)$ à 18 électrons, de type métallaboratrane.

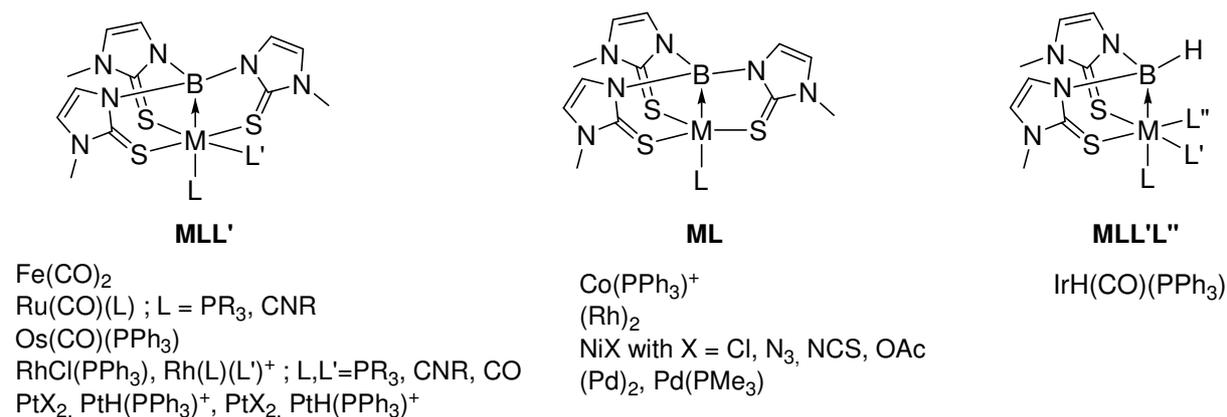
Figure 1 : “The sting of the scorpion” : Synthèse du premier Métallaboratrane



Le Bore occupe une des positions apicale, située en *trans* du ligand le plus basique, c'est à dire la phosphine. La distance Ru-B de 2,16 Å, qu'Hill compare aux distances observées dans les complexes d'osmium- σ -boryl précédemment décrits (2,05-2,20 Å), et la nette pyramidalisation du Bore ($\Sigma B_{\alpha} = 325^{\circ}$) traduisent une interaction M \rightarrow B assez forte.

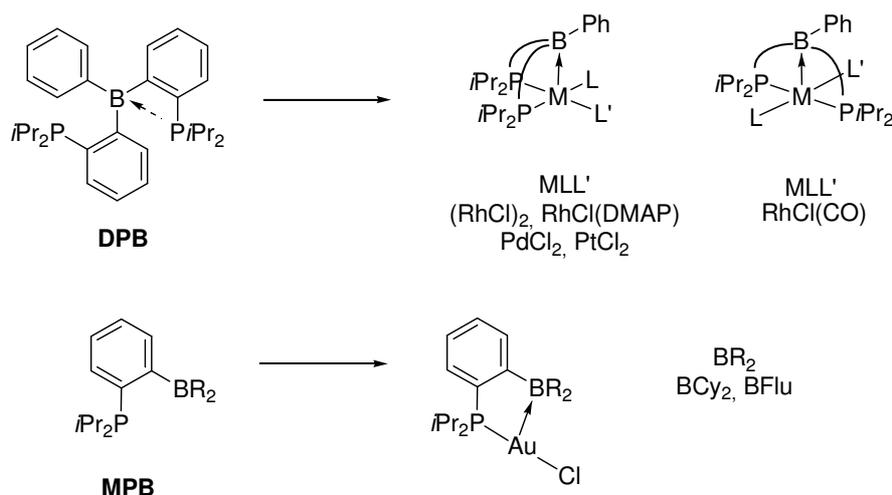
S'inspirant de cette voie d'accès, de nombreux systèmes utilisant des ligands tris^[8-23] ou bis(imazoly)borate^[24] ont été développés depuis, permettant d'étendre le spectre des Métaux susceptibles d'être impliqués dans ce type de coordination aux éléments des groupes VIII à X. On peut remarquer que dans ces exemples, toutes les conditions sont réunies pour favoriser l'interaction : les complexes résultants possèdent 18 ou 16 électrons, contiennent tous (à l'exception des complexes dimériques) un ligand L en *trans* du Bore. Enfin les interactions M \rightarrow B sont supportées par trois bras azolyl (voire deux dans un cas).

Figure 2 : Métallaboratrans ayant été caractérisés structuralement

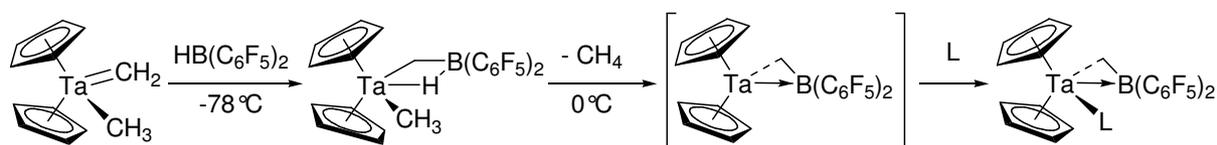


Parallèlement, Sébastien Bontemps a développé dans notre groupe, une stratégie de synthèse complètement différente, en réussissant à générer des interactions M \rightarrow B par simple coordination d'un ligand amphiphile phosphine borane préformé.

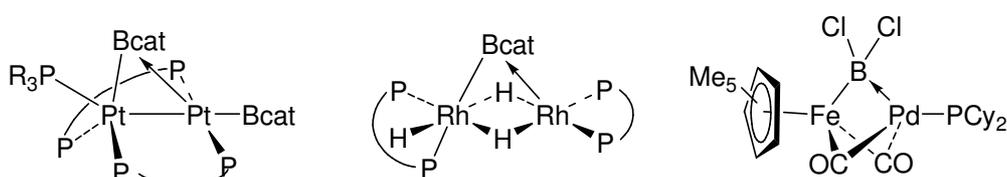
Il a ainsi pu illustrer les premières interactions M \rightarrow B supportées par des bras phosphines.^[25-27] A cette occasion le domaine d'existence de ce type de coordination a pu être élargi à des situations a priori moins favorables ; à savoir (i) en l'absence de coligand σ -donneur en *trans* du fragment borane, (ii) lorsque le fragment borane n'est supporté que par deux voire même un seul bras (iii) dans des complexes à 14 électrons^[27] (voir Figure 3).

Figure 3 : Formation d'interactions M \rightarrow B via la coordination de ligands amphiphiles phosphine borane

On peut également noter que des interactions M \rightarrow B ont également été mises en évidence par Piers^[28] dans deux complexes de tantalocène- η^2 -borataalcène (Figure 4). L'hydroboration d'un complexe carbénique de Tantale de type Schrock par HB(C₆F₅)₂, suivie de l'élimination d'une molécule de méthane conduit à la formation d'un complexe de borataalcène qui peut être stabilisé par coordination au centre métallique d'un ligand π accepteur (L=CO, ^tBuNC). La présence d'une interaction Ta \rightarrow B a pu être démontrée expérimentalement à l'état solide et en solution, et confirmée par des calculs DFT.

Figure 4 : Synthèse et piégeage de complexes de borataalcène comportant une interaction Ta \rightarrow B

Norman^[29], Marder^[30] et Braunschweig^[31] ont également pu mettre en évidence la présence d'interactions M \rightarrow B dans des complexes comportant un boryl ponté par deux Métaux de Transition (Figure 5). Ces trois exemples démontrent ainsi la capacité des boryls à se comporter à la fois comme de bons ligands σ -donneurs, mais aussi, dans une moindre mesure, comme des ligands σ -accepteurs. On remarquera que dans ces cas, la pyramidalisation du B est assez faible (352,3-357,4°).

Figure 5 : Complexes de boryls pontés comportant une interaction M \rightarrow B

Il existe également des interactions multi-centres, impliquant une interaction $M \rightarrow B$; elles seront détaillées dans le chapitre III.

Devant l'intérêt croissant porté pour ces ligands Z peu représentés jusqu'alors, est apparue la nécessité de décrire précisément la nature et la force de leur interaction avec les Métaux de Transition.

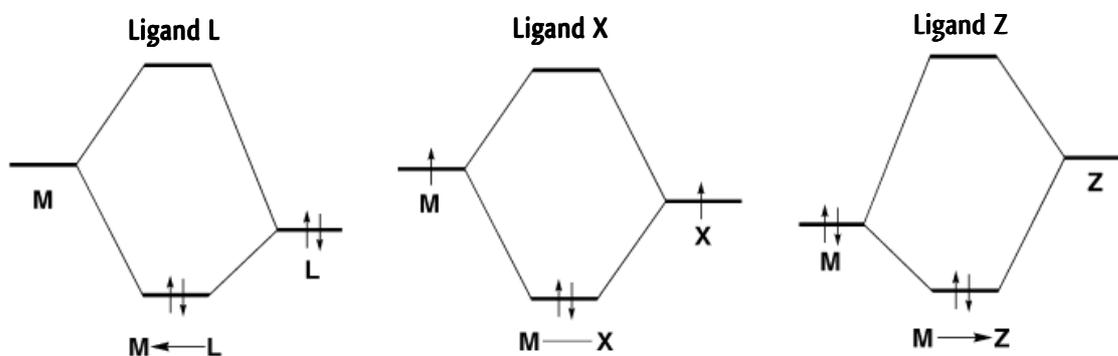
2. Premières tentatives de description de l'interaction

a. Formalisme

Classification des ligands

Dès 1967 et avant même leur réelle exemplification expérimentale, l'existence des ligands Z a été postulée. Par analogie avec les ligands L donateurs de 2 électrons et les ligands X donateurs d'1 électron, King les a décrits comme des ligands donateurs de 0 électron, accepteurs de 2 électrons, leur coordination entraînant une oxydation à 2 électrons du Métal.^[32]

Figure 6 : Classification des ligands



Les Boranes entrent dans cette catégorie. Pour autant, peut-on affirmer qu'une interaction Métal \rightarrow Borane s'accompagne forcément d'un transfert total de 2 électrons du Métal vers le Bore ? Répondre à cette question revient à déterminer la configuration électronique de complexes de Métaux de Transition comportant un ligand Z.

Détermination de la configuration électronique d'un Métal de Transition

Dans un complexe de Métal de Transition, la configuration d^n du Métal fait référence au nombre d'électrons du Métal occupant des orbitales non liantes ou anti-liantes, c'est à dire

ne participant pas à des liaisons Métal-Ligand. Lorsqu'il n'y a pas d'ambiguïté sur le nombre d'oxydation (NO) du Métal, la formule suivante peut être appliquée :

$$n = \text{ME} - \text{NO} \quad (1)$$

où ME est le nombre d'électrons de valence du Métal à son degré d'oxydation 0 (égal au Groupe d'Ölander).

Dans les cas plus litigieux, la définition alternative proposée par Green dans sa classification des liaisons covalentes (CBC)^[2] peut être préférée :

$$n = \text{ME} - \text{NV} \quad (2)$$

où NV est le nombre de valence. La valence décrivant la capacité du Métal à former des liaisons, NV est égal au nombre d'électrons du Métal occupant des orbitales liantes c'est à dire participant aux interactions Métal-Ligand. Plus simplement, le nombre de valence peut être décrit comme $\text{NV} = x + 2z$ avec x : nombre de ligands X et z : nombre de ligands Z.

Mais n'oublions pas que toutes ces notions ne sont que des formalismes, des représentations simplifiées et pratiques qui permettent aux chimistes de discuter de situations réelles plus complexes. Il ne faut donc pas perdre de vue que si ces formalismes s'accordent avec la réalité dans la plupart des cas, ils peuvent induire des raisonnements faux si on les utilise sans discernement.

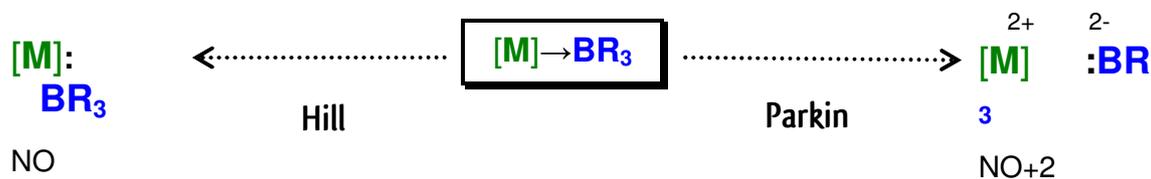
b. Deux propositions complémentaires

Les deux chimistes qui ont le plus contribué en matière de métallaboratranes ont simultanément essayé de proposer une description de l'interaction $\text{M} \rightarrow \text{B}$.

Pour A. Hill, d'une part, l'un ou l'autre des formalismes est utilisable.^[33] Il affirme en effet, qu'il n'y a pas d'ambiguïté concernant le NO dans (1) puisque les ligands boratranes, tout comme les ligands amphiphiles décrits dans notre groupe sont neutres et n'affectent donc pas le degré d'oxydation du Métal par leur coordination. Les deux définitions conduisent cependant à deux descriptions différentes. Dans (1), la coordination du ligand Z n'affecte pas le nombre d'électrons d du Métal, tandis qu'avec le formalisme de Green (2) celui-ci est diminué de 2. La paire d'électron engagée par le Métal dans l'interaction avec le ligand Z est en effet entièrement transférée sur ce dernier, quelle que soit la force de cette interaction. Or, la plupart des Métaux de Transition sont plus électronégatifs que le Bore ; cette hypothèse est donc contre intuitive. Hill préfère donc la première définition, même s'il précise que chaque métallaboratrane représente une situation particulière qui se situe plus ou moins proche de l'une ou l'autre des deux définitions extrêmes en fonction de la force de l'interaction $\text{M} \rightarrow \text{B}$. Seule une étude théorique poussée pourrait permettre d'apporter une description plus subtile.

Enfin, afin d'éviter toute confusion, il suggère d'utiliser une notation analogue à celle qui avait été introduite par Enemark et Feltham^[34] pour « résoudre » le cas litigieux des ligands nitrosyls: $(M \rightarrow B)^n$ dans laquelle n décrit la configuration du Métal avant coordination du Borane.

Figure 7 : Deux formalismes extrêmes pour décrire une situation complexe : nature de l'interaction $M \rightarrow B$?



Pour sa part, G. Parkin a une position plus tranchée.^[15, 16] Il explique qu'afin de déterminer le NO, il faut procéder à une dissociation fictive des ligands et du Métal et attribuer les deux électrons impliqués dans chaque coordination soit au Métal soit au Ligand. C'est donc en ça que réside le point délicat de cette méthode (1). Si l'on « décide » d'attribuer la paire électronique à l'atome le plus électronégatif alors la coordination d'un boratrane ($\chi_P[B] = 2,0$) sur un $M(I) d^8$ conduirait à un $M(III) d^6$ dans le cas du Cobalt ($\chi_P[Co] = 1,8$), alors qu'il laisserait la configuration électronique d'un Rhodium inchangée ($\chi_P[Rh] = 2,2$). Des situations aussi opposées pour deux Métaux d'un même groupe lui paraît improbable. D'autres critères peuvent être pris en compte. Si l'on ne s'appuie que sur le fait que la dissociation doit conduire à un ligand dans sa configuration à couche fermée la plus stable, alors on attribue une charge nulle au ligand soit BR_3 . Si par contre, on considère que la dissociation doit permettre au ligand de respecter la règle de l'octet, alors on attribue une charge doublement négative au ligand soit BR_3^{2-} . Le choix d'un critère ou d'un autre étant quelque peu subjectif, il décide de mettre de côté ce formalisme au profit de celui de Green (2). Pour valider ce modèle il essaie de démontrer que la liaison dative $M \rightarrow B$ implique bien le transfert de 2 électrons du Métal vers le Bore. Pour cela, il s'appuie sur le fait qu'à partir du moment où il y a recouvrement entre une orbitale d pleine du Métal et l'orbitale vacante p du Bore, 2 électrons d anciennement non liants du Métal se retrouvent dans l'orbitale $M-B$ liante, le NE est donc augmenté de 2 et la configuration du Métal passe bien de d^n à d^{n-2} .

Enfin, Parkin rejette la notation proposée par Hill car elle lui semble peu appropriée. Il lui semble en effet, que puisque les notations $D \rightarrow A$ et $D^+ - A^-$ sont deux représentations différentes d'une même nature de liaison, à savoir dative, dire que $M \rightarrow B$ correspondrait à une configuration d^n et $M^+ - B^-$ à une configuration d^{n-2} est incorrect.

3. Vers une meilleure compréhension des interactions $M \rightarrow B$

Nous avons décidé pour notre part de tirer profit de la facilité d'accès aux complexes de ligands ambiphiles pour mener une exploration plus poussée des interactions qu'ils peuvent présenter, et espérer ainsi acquérir une meilleure compréhension de la nature des interactions $M \rightarrow B$. Nous avons, dans un premier temps, tenté d'apporter une description précise de l'interaction $Au \rightarrow B$ présentée dans deux complexes d'Or diphosphine borane. Dans un deuxième temps, nous avons essayé de mesurer l'influence de la nature du Métal sur la force de l'interaction $M \rightarrow B$ grâce une étude comparative de 7 complexes isoélectroniques d^{10} de triphosphine borane. Pour mener à bien ces travaux, nous avons eu recours à un large spectre d'analyses expérimentales étroitement complété par des études théoriques.

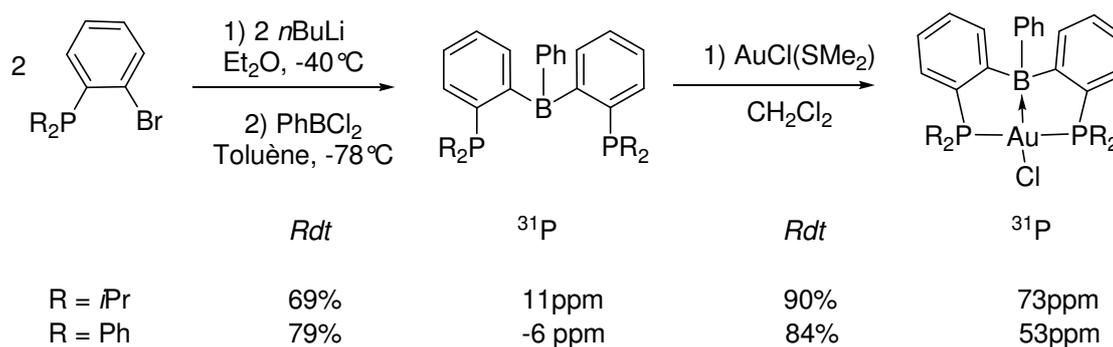
B. Description de l'interaction Au \rightarrow B : coordination de deux ligands diphosphine boranes sur un fragment d'Au(I)

1. Synthèse et caractérisation des complexes en solution

Un premier complexe d'Or diphosphine borane a été synthétisé par Sébastien Bontemps^[35]. Le ligand bis(diisopropylphosphino)phénylborane (DP^{iPr}B^{Ph})^[25, 36] est obtenu avec un rendement de 69 % par *o*-lithiation du 1-diisopropylphosphino-2-bromobenzène à -40 °C, suivi de son piégeage électrophile par 0,5 équivalent de dichlorophénylborane dans le toluène à -78°C. Après isolation, son ajout sur le précurseur AuCl(SMe₂) dans le dichlorométhane aboutit à la coordination symétrique des deux phosphines par déplacement du diméthylsulfure (DMS) labile. On observe en effet par RMN ¹H la disparition du signal des méthyl correspondant au DMS coordiné (2,69 ppm) au profit de ceux du DMS libre (2,53 ppm) et par RMN ³¹P un unique signal à 73,2 ppm, déblindé d'une soixantaine de ppm par rapport au ligand libre. Le complexe (DP^{iPr}B^{Ph})AuCl est obtenu avec un rendement de 90 % après filtration rapide sur Silice/Alumine et évaporation du solvant.

Afin d'étudier les modifications que pourrait entraîner la substitution des groupements PiPr₂ par les groupements moins donneurs PPh₂, nous avons entrepris la synthèse du complexe perphénylé correspondant. Suivant une procédure analogue à celle décrite par Sébastien Bontemps, le ligand DP^{Ph}B^{Ph} et son complexe ont ainsi pu être isolés avec des rendements de 79 et 84 % respectivement. Les déplacements chimiques obtenus par RMN ³¹P sont dans ce cas plus blindés en raison du caractère moins basique des ligands phosphino, mais l'écart observé entre les résonances du ligand (-6 ppm) et du complexe (54 ppm) reste du même ordre de grandeur que celui observé avec les substituants isopropyls (Figure 8).

Les déplacements chimiques obtenus en RMN ¹¹B pour les deux complexes sont proches ; 24,6 pour (DP^{iPr}B^{Ph})AuCl et 28,5 ppm pour (DP^{Ph}B^{Ph})AuCl. Ils sont intermédiaires entre ceux des boranes libres (ex. BPh₃ : 60 ppm) et des borates (ex. [BPh₃Cl]⁻ : 3,5 ppm). Il sont par ailleurs comparables à ceux des complexes (DPB)[Rh] précédemment décrits^[25, 26] ([Rh] = RhCl(DMAP), RhCl(dimère), RhCl(CO)) pour lesquels une interaction Rh \rightarrow B avait été mise en évidence (δ = 19,4-26,7 ppm). Cette donnée analytique nous laisse donc supposer que les deux complexes présentent une interaction Au \rightarrow B.

Figure 8 : Synthèse des $(D^{PrB^{Ph}})AuCl$ 

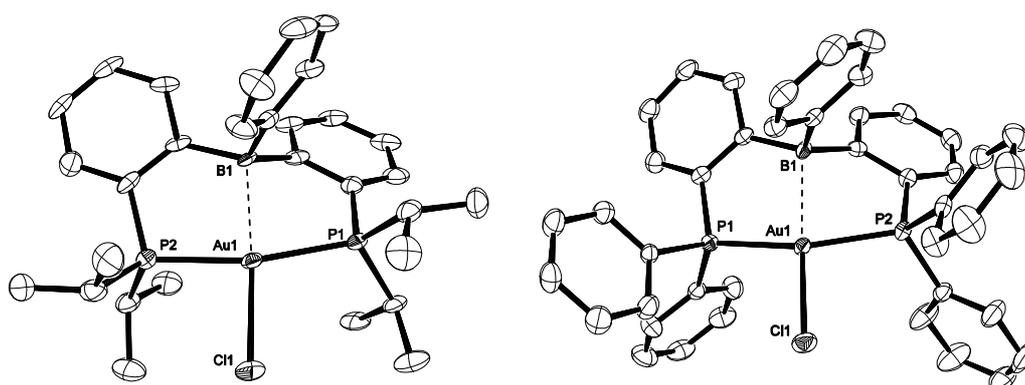
2. Caractérisation à l'état solide

Les complexes $(DP^{iPrB^{Ph}})AuCl$ et $(DP^{PhB^{Ph}})AuCl$ ont pu être obtenus sous forme de monocristaux par refroidissement de solutions saturées de pentane et dichlorométhane/pentane respectivement. Leur analyse par diffraction des Rayons X (DRX) révèle des géométries très similaires.

L'Or tétracoordiné se trouve au centre d'un plan carré légèrement distordu. La somme des angles à l'Or vaut $\Sigma(Au)_\alpha = 362,2$ et $364,2^\circ$. Les deux phosphines sont en *trans* l'une de l'autre et forment un angle P Au P avec le M \acute{e} tal de $160,2$ et $157,2^\circ$ respectivement.

Les distances Au-B ($2,31$ et $2,34$ Å pour les complexes $(DP^{iPrB^{Ph}})AuCl$ et $(DP^{PhB^{Ph}})AuCl$) sont légèrement plus longues que la somme des rayons covalents des deux atomes ($2,20$ Å), mais relativement plus courtes que dans le cas du complexe de monophosphine borane $(MP^{iPrB^{Flu}})AuCl$ ($2,66$ Å) précédemment décrit par Sébastien^[27], où le Borafluorène constituait pourtant un fragment plus électrophile. Elles se rapprochent plus des distances Rh-B rencontrées dans les complexes $(DPB)[Rh]^{[25, 26]}$ ($2,29$ - $2,37$ Å, $\Sigma R_{cov}(Rh, B) = 2,26$ Å) ce qui reflète l'influence du nombre de ligands L coordonnés, et sûrement aussi de l'effet chélate, sur la force de l'interaction M \rightarrow B.

Enfin la somme des angles au Bore ($\Sigma B_\alpha = 341,2$ et $343,8^\circ$) révèle une pyramidalisation notable de cette atome, diagnostique elle aussi d'une interaction du Bore avec le M \acute{e} tal.

Figure 9 : Structures cristallographiques des $(DP^{Pr}B)AuCl$ et $(DP^{Ph}B)AuCl$ 

L'ensemble de ces données structurales permet ainsi de confirmer pour ces 2 complexes l'existence d'interactions $Au \rightarrow B$ assez « fortes », que nous avons pressentie grâce à l'analyse RMN ^{11}B . Nous pouvons en outre remarquer que les substituants des phosphines ne modifient quasiment pas les paramètres structuraux, le complexe perch nyl  présentant toutefois une interaction $M \rightarrow B$ légèrement plus faible que celle de son analogue alkylé, ce qui est cohérent.

3. Problématique

Les études théoriques que nous avons menées précédemment sur les différents complexes de ligands amphiphiles présentant une interaction $M \rightarrow B$ nous laissent plutôt penser que dans notre cas au moins, le transfert de densité électronique du Métal vers le Bore est partiel et ne s'accompagne pas d'une oxydation du Métal.

En effet les données analytiques (RMN ^{11}B) et structurales (distance M-B, pyramidalisation du Bore) suggèrent une interaction certes forte dans certains cas, mais encore relativement éloignée d'une liaison covalente.

De plus, dans les complexes pour lesquels nous avons effectué un calcul de charge (méthode NPA) le transfert électronique du Métal vers le Bore se situe entre -0,06 et -0,3, Ce qui est bien éloigné du transfert de 2 électrons postulé par Parkin. Ces valeurs peuvent d'ailleurs être rapprochées de celles rencontrées dans le cas de liaisons datives « classiques » comme celui de l'adduit amino borane bien connu $H_3N \rightarrow BH_3$. Même si on peut écrire la forme limite de résonance $H_3N^+ - BH_3^-$, il est communément admis que la liaison dative $N \rightarrow B$ ne traduit pas une oxydation de l'amine par le borane. Or le transfert de charge de l'azote vers le bore qui a été évalué par la même méthode s'élève à 0,12^[37], ce qui soutient notre raisonnement.

Dans le cas des complexes d'Or diphosphine borane, on s'attend donc à conserver la configuration électronique Au(I) d^{10} du précurseur AuCl(SMe₂). Or, curieusement ces complexes exhibent une géométrie plan carré, alors que tous les complexes d^{10} tétravalents décrits jusqu'à présent possèdent une géométrie tétraédrique et que les complexes tétravalents d^8 sont eux plans carrés.^[38] Cette relation géométrie-configuration électronique est largement utilisée en Chimie de Coordination, et c'est d'ailleurs un des arguments sur lesquels s'appuie Parkin pour attribuer la configuration d'un de ses complexes de palladaboratrane.^[17] Qu'en est-il donc réellement ?

Ces complexes (DPB)AuCl qui présentent à la fois deux des interactions M→B les plus fortes que nous ayons observé d'une part, et pour lesquels il existe a priori un désaccord entre géométrie et configuration électronique du Métal nous sont apparus comme des candidats idéaux pour une étude théorique approfondie, susceptible de nous éclairer sur cette question. De plus, l'Or étant un des noyaux étudiables par spectroscopie Mössbauer, nous en avons tiré profit pour accéder expérimentalement à son degré d'oxydation.

4. Mise en évidence et description de l'interaction par les calculs

Pour tenter de décrire plus précisément la nature de l'interaction Au→B, nous avons procédé à une modélisation des complexes réels par la méthode de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT). Le niveau de calcul utilisé est B3PW91 avec un pseudo-potentiel agrémenté d'une fonction de polarisation pour les atomes les plus gros : l'Au et le P et les fonctionnelles de base 6-31G(d,p) pour les autres atomes. Les géométries ont été optimisées sans contraintes et les extrema vérifiés par un calcul de fréquence. Les données géométriques obtenues pour les formes les plus stables sont en très bon accord avec celles obtenues par l'analyse par diffraction des rayons X comme le montre le tableau ci-dessous.

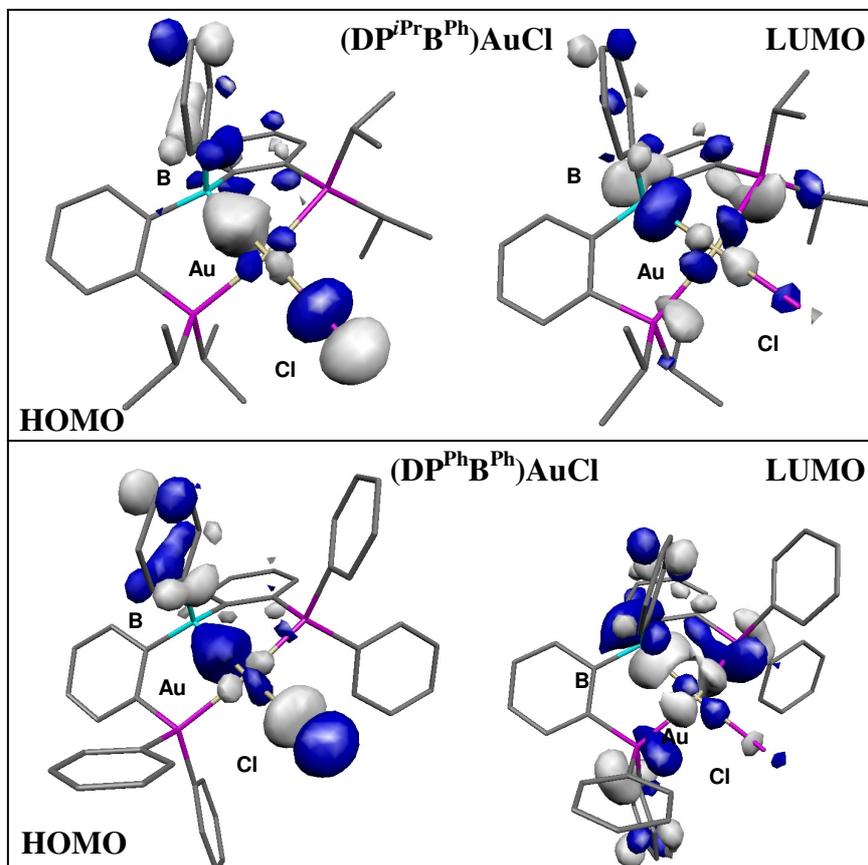
Tableau 1

		P-Au	Au-B	Au-Cl	ΣB_{α}	$\Sigma(Au)_{\alpha}$	PAuP	BAuCl
(DP^{iPr}B^{Ph})AuCl	Exp	2,313(2) 2,328(2)	2,309(8)	2,522(2)	341,2	362,2	160,2(1)	168,7(2)
	Théo	2,35 2,37	2,32	2,56	340,1	362,5	158,0	170,8
(DP^{Ph}B^{Ph})AuCl	Exp,	2,307(1) 2,329(1)	2,335(5)	2,524(1)	343,8	364,2	157,2 (1)	162,0(2)
	Théo,	2,34 2,36	2,35	2,56	343,5	362,9	158,2	168,8

Pour les deux complexes, Les orbitales frontières correspondantes révèlent une interaction à 3 centres B-Au-Cl. Elle fait intervenir l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ de l'Au et les orbitales p_y

du B et du Cl. Les interactions liante Au-B et anti-liante Au-Cl sont visibles au niveau de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO), tandis que les interactions anti-liantes Au-B et Au-Cl sont apparentes dans l'orbitale plus basse vacante (LUMO).

Figure 10 : Orbitales frontières des $(DP^{iPr}B^{Ph})AuCl$ et $(DP^{Ph}B^{Ph})AuCl$



Le calcul NBO au second ordre met également en évidence une interaction de type donneur-accepteur $Au \rightarrow B$ associée à une énergie de délocalisation de 52 et 58 kcal/mol pour les complexes $(DP^{iPr}B^{Ph})AuCl$ et $(DP^{Ph}B^{Ph})AuCl$ respectivement. Nous avons ensuite tenté de mesurer le transfert électronique de l' Au vers le B pour le complexe $(DP^{iPr}B^{Ph})AuCl$. Pour cela nous avons tout d'abord comparé la charge du Bore dans le complexe, avec celle obtenue pour le ligand. Comme nous avons montré pr c demment^[36] que ce dernier existait sous 2 formes ; avec un P en interaction avec le B (forme fermée) ou sans interaction $P \rightarrow B$ (forme ouverte) nous avons logiquement pris pour référence la forme ouverte. La charge positive sur le Bore diminue de +0,85 dans le ligand   +0,37. Parallèlement, nous avons comparé la charge calculée sur l' Au dans le complexe à celle du complexe modèle « sans bore » $(PhPMe_2)_2AuCl$ contraint dans une géométrie en T. Celle-ci augmente de +0,30 dans le complexe modèle à +0,64 et +0,63 pour les complexes $(DP^{iPr}B^{Ph})AuCl$ et $(DP^{Ph}B^{Ph})AuCl$ respectivement. On constate une variation a priori plus faible au niveau de l' Au que du B.

Ceci s'explique en r \acute{e} alit \acute{e} d'une part, parce que le complexe mod \acute{e} le auquel on se r \acute{e} f \acute{e} re contient des substituants m \acute{e} thyls et non isopropyls, d'autre parce que les phosphines et surtout le chlore (nous avons montr \acute{e} que nous sommes en pr \acute{e} sence d'une interaction π \rightarrow σ^* Cl-Au-B) compensent partiellement la diminution de densit \acute{e} σ du M \acute{e} tal engendr \acute{e} e par son interaction avec le Bore. Il aurait peut \hat{e} tre \acute{e} t \acute{e} plus juste d' \acute{e} tudier la variation de charge du fragment AuCl. N \acute{e} anmoins, et en accord avec les r \acute{e} sultats obtenus avec les pr \acute{e} c \acute{e} dents complexes, le transfert de charge de l'Au vers le B est globalement inf \acute{e} rieur \acute{a} 0,5 unit \acute{e} s ce qui soutient l'hypoth \acute{e} se d'un Au(I) plut \hat{o} t qu'un Au(III) sugg \acute{e} rer \acute{e} par la g \acute{e} om \acute{e} trie des complexes.

Enfin, le calcul de la configuration \acute{e} lectronique des centres m \acute{e} talliques des complexes donne [Xe] 6s (0.70) 5d (9.63) 6d (0.01) 7p (0.01) pour (DP^{Pr}B^{Ph})AuCl et [Xe] 6s (0.70) 5d (9.64) 6d (0.01) 7p (0.01) pour le complexe (DP^{Ph}B^{Ph})AuCl, ce qui diff \acute{e} re tr \acute{e} s peu du calcul obtenu pour le complexe d¹⁰ mod \acute{e} le (PhPMe₂)₂AuCl et vient corroborer le r \acute{e} sultat pr \acute{e} c \acute{e} dent.

Les calculs DFT nous ont donc permis de mettre en \acute{e} vidence les orbitales mises en jeu dans l'interaction Au \rightarrow B, d' \acute{e} valuer la stabilisation que cette interaction apporte au syst \acute{e} me et de mesurer le transfert de densit \acute{e} σ du M \acute{e} tal vers l'acide de Lewis qu'elle implique. Ils nous livrent par ailleurs une description univoque de l' \acute{e} tat de l'Au dans cette interaction, qui poss \acute{e} de une configuration \acute{e} lectronique quasi d¹⁰ et n'est pas oxyd \acute{e} par le B. M \acute{e} me si ces \acute{e} l \acute{e} ments nous confortent pleinement dans notre position, l'apport d'une preuve exp \acute{e} rimentale permettrait de lever d \acute{e} finitivement toute ambiguit \acute{e} . Nous avons donc envisag \acute{e} une analyse par spectroscopie M \ddot{o} ssbauer pour \acute{e} tablir exp \acute{e} rimentalement le degr \acute{e} d'oxydation de l'Au dans ces deux complexes.

5. D \acute{e} termination du degr \acute{e} d'oxydation de l'Or par analyse M \ddot{o} ssbauer

a. Principe de la spectrom \acute{e} trie M \ddot{o} ssbauer

L'effet M \ddot{o} ssbauer dont l'inventeur qui porte son nom obtint le Prix Nobel de Physique en 1961, est utilis \acute{e} dans des domaines aussi vari \acute{e} s que ceux de la Physique, la Chimie, la Biologie et la M \acute{e} tallurgie. Il s'appuie sur le ph \acute{e} nom \acute{e} ne de r \acute{e} sonance nucl \acute{e} aire sans effet recul du noyau. En Chimie, la spectroscopie M \ddot{o} ssbauer^[39], est une spectroscopie d'absorption de rayon γ . Elle ne s'applique qu' \acute{a} des \acute{e} chantillons solides (\acute{a} cause de la faiblesse intrins \acute{e} que

du signal détecté) et pour des noyaux de spin non nul, le plus étudié étant le Fer. L'élément constituant la source correspond à l'isotope de l'élément étudié dans son état excité. On utilise par exemple du ^{57}Co dans le cas l'étude du Fer, du ^{197}Pt dans le cas de l'Or. Sous l'effet du rayonnement monochromatique γ_0 de cette source, les niveaux nucléaires de l'atome étudié sont modifiés et induisent des Transitions entre les sous-niveaux des états fondamental et excités. En raison de l'étroitesse de la raie émise, on peut accéder aux interactions hyperfines électrons-noyau par le biais des paramètres Mössbauer :

- *Le déplacement isomérique δ ou IS* (mm.s^{-1})

Il donne accès à la distribution électronique, la valence, l'état de spin, la coordination, les variations de peuplement des orbitales, le type de Transition...

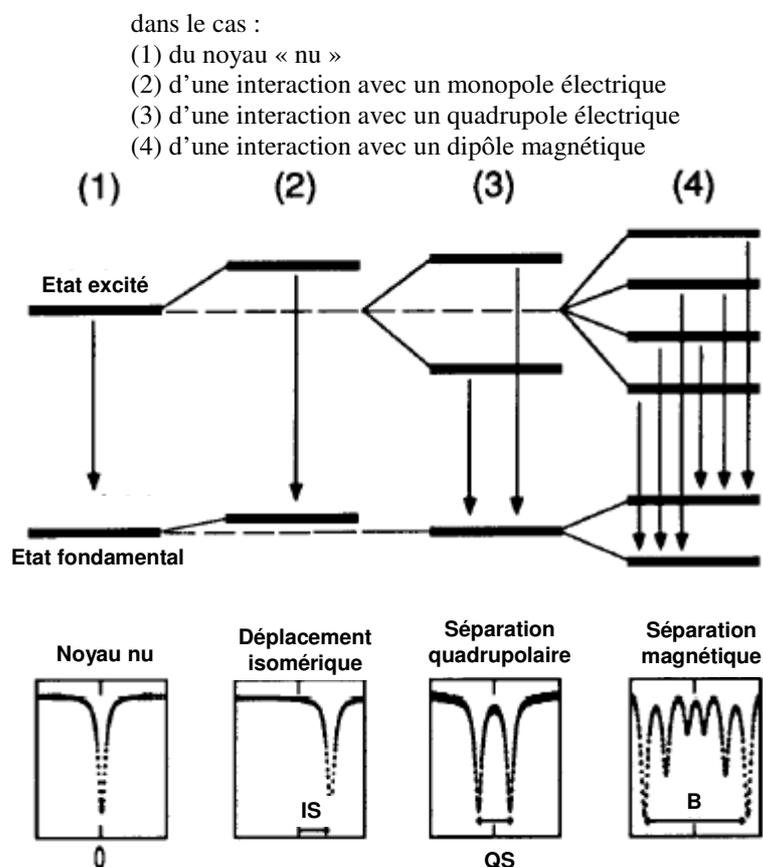
- *La séparation quadrupolaire QS* (mm.s^{-1})

Elle renseigne sur la valence, la symétrie de champ, les distorsions et les défauts du cristal le cas échéant, les réorientations de spin...

- *La séparation magnétique B* (Tesla)

Elle donne des informations sur la configuration électronique, le moment magnétique, le spin, l'ordre magnétique, les transitions magnétiques de température...

Figure 11 : Diagrammes d'énergie et leur spectres Mössbauer associés



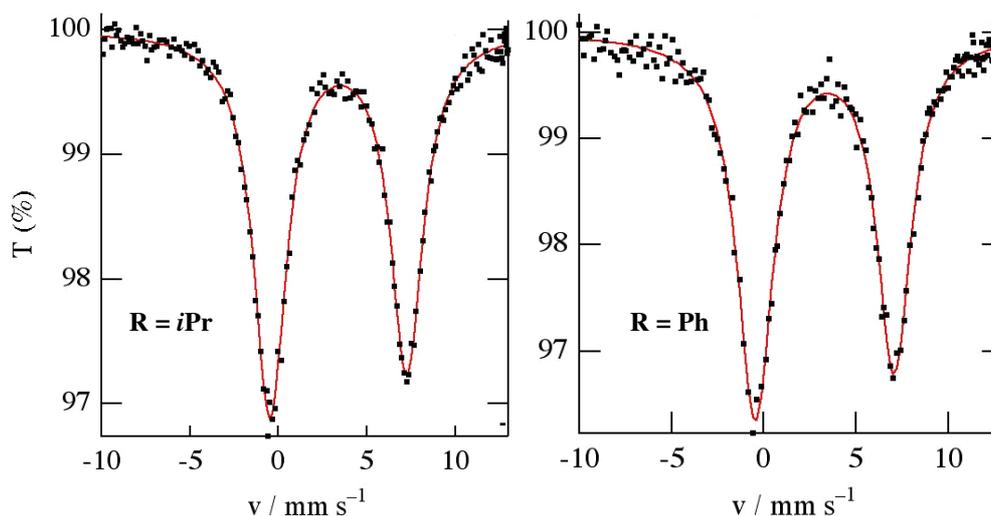
La spectroscopie M \ddot{o} ssbauer est largement utilis \acute{e} e en Chimie de Coordination pour d \acute{e} terminer le degr \acute{e} d'oxydation, la g \acute{e} om \acute{e} trie, la coordinence, mais aussi la nature (ligand X, L ...) des plus proches voisins d'un M \acute{e} tal. Cette technique a notamment \acute{e} t \acute{e} largement utilis \acute{e} e pour l' \acute{e} tude de compos \acute{e} s inorganiques contenant de l'Or.^[40-42]

b. R \acute{e} sultats

L' \acute{e} tude M \ddot{o} ssbauer de l'Or est plus contraignante que celle du Fer car elle n \acute{e} cessite l'utilisation de ^{197}Pt dont la dur \acute{e} e de demi-vie est d'une vingtaine d'heures. Il faut donc disposer \acute{a} proximit \acute{e} d'une infrastructure permettant de g \acute{e} n \acute{e} rer le radio-isotope juste avant l'analyse. Une des rares \acute{e} quipes \acute{a} disposer de ce dispositif est celle du Pr Masashi Takahashi \acute{a} l'universit \acute{e} de Toho au Japon. Nous avons donc \acute{e} tabli une collaboration avec le Pr M. Takahashi, afin de r \acute{e} aliser l' \acute{e} tude des deux complexes de $(\text{DPB})\text{AuCl}$. L'analyse n'est pas destructive, mais n \acute{e} cessite n \acute{e} anmoins une quantit \acute{e} de mati \acute{e} re relativement importante ($\approx 1\text{g}$ d'or) ; nous avons donc du synth \acute{e} tiser les complexes \acute{a} l' \acute{e} chelle de quelques grammes. D'autre part cette analyse n'a \acute{e} t \acute{e} possible que parce que les deux complexes sont stables \acute{a} l'air \acute{a} l' \acute{e} tat solide.

Les spectres obtenus sont les suivants :

Figure 12 : Spectres ^{197}Au -M \ddot{o} ssbauer des complexes $(\text{DP}^{\text{R}}\text{B}^{\text{Ph}})\text{AuCl}$ \acute{a} 12 K (R \acute{e} f \acute{e} rence de l'IS : $^{196}\text{Pt}/\text{Pt}$)

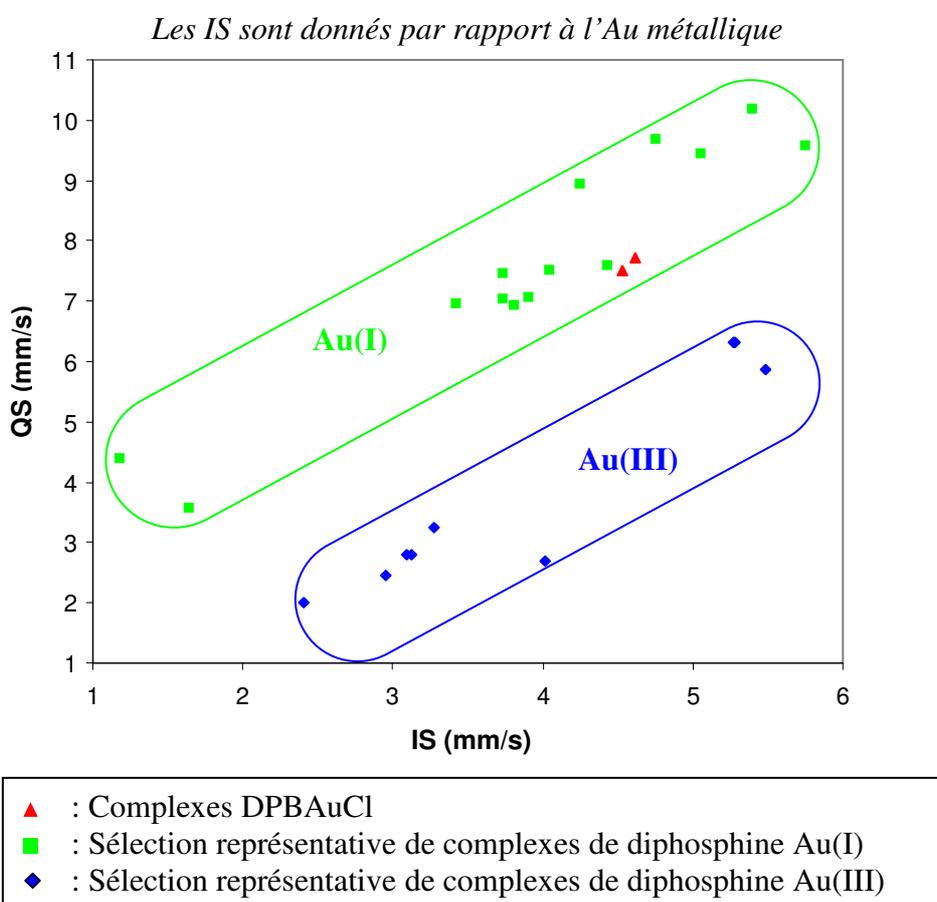


Echantillon	IS	QS
$(\text{DP}^{\text{iPr}}\text{B}^{\text{Ph}})\text{AuCl}$	3.40	7.73
$(\text{DP}^{\text{Ph}}\text{B}^{\text{Ph}})\text{AuCl}$	3.31	7.53

Les spectres se pr \acute{e} sentent sous la forme de doublets quadrupolaires bien r \acute{e} solus avec

des paramètres Mössbauer très proches pour les deux échantillons. Le déplacement isomérique est donné par le centre du doublet ($IS \approx 3,4$ mm/s) tandis que la séparation quadrupolaire correspond à l'écart entre les 2 pics ($QS \approx 7,6$ mm/s). Les valeurs sont un peu plus élevées dans le cas de la $DP^{iPr}BAuCl$ en raison du caractère donneur plus prononcé des phosphines. Le degré d'oxydation ne découle pas directement de la lecture de ces données, nous avons dû procéder par comparaison avec une sélection d'exemples décrits dans la littérature. Pour cela nous avons effectué un inventaire des complexes d'Au(I) et (III) contenant des phosphines comme ligand L, dont l'étude Mössbauer a été effectuée. Il apparaît que nos valeurs de QS sont bien plus élevées que celles des complexes phosphino-auriques tétracoordinés $(R_3P)AuX_3$. En revanche les couples (IS, QS) de $(DP^{iPr}B^{Ph})AuCl$ et $(DP^{Ph}B^{Ph})AuCl$ s'accordent mieux avec la plage de valeurs des complexes phosphino-aureux. Ils s'approchent plus précisément des valeurs rencontrées pour les complexes linéaires $(R_3P)AuX$ et le seul complexe trigonal étudié $(Et_3P)_2AuCl$. Enfin ils se situent un peu en deçà des complexes cationiques $(R_3P)_2Au^+$. Un aperçu de la répartition des complexes en fonction de la corrélation IS/QS et de leur degré d'oxydation est donné Figure 13.

Figure 13 : Corrélation IS/QS



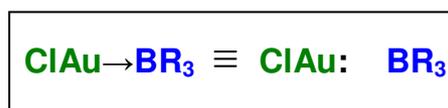
Cette étude comparative nous permet donc de positionner sans ambiguïté les (DPB)AuCl dans la famille des Au(I) plutôt que dans celle des Au(III). L'analyse Mössbauer apporte ainsi une preuve expérimentale qui vient donner plus de poids encore aux résultats des calculs DFT.

6. Description de l'interaction $Au \rightarrow B$

Grâce à cette étude approfondie, nous avons ainsi pu démontrer :

- Qu'il existe une interaction dative de l'Or vers le Bore se traduisant par une interaction à 3 centres Cl-Au-B au niveau des orbitales frontières. Qu'elle apporte au complexe une énergie de stabilisation d'environ 55 kcal/mol.
- Que cette interaction s'accompagne d'un transfert partiel d'électrons de l'Or vers le Bore trop faible pour valider l'hypothèse d'un transfert de deux électrons du Métal vers l'acide de Lewis.
- Que le Métal conserve une configuration « réelle » très proche d'une configuration d^{10}
- Qu'il peut sans ambiguïté être apparenté à un Au(I)
- Que la corrélation que l'on a l'habitude de faire entre géométrie et configuration des Métaux d^{10} n'est plus nécessairement valable lorsqu'ils sont coordonnés par un ligand Z. (DP^{iPr}B^{Ph})AuCl et (DP^{Ph}B^{Ph})AuCl sont en effet les premiers complexes d'Au(I) plan carré.

Figure 14 : Description de la nature électronique de l'interaction $Au \rightarrow B$ dans les complexes (DPB)AuCl



Si les études qui ont été menées ces dernières années se sont surtout attachées à illustrer et à caractériser des interactions Métal \rightarrow Acide de Lewis, ce travail de recherche nous a permis d'apporter, au delà des formalismes litigieux, la première description univoque de la nature électronique d'une interaction $M \rightarrow B$. Cette description s'applique évidemment dans le cadre de nos complexes.

Toujours dans un désir d'acquérir une connaissance plus précise dans le domaine des ligands Z, nous avons ensuite étudié l'influence de la nature du centre métallique sur la force des interactions $M \rightarrow B$.

C. Etude d'une série isoélectronique de complexes d^{10} de triphosphine boranes : Influence de la basicité des Métaux via l'interaction $M \rightarrow B$

1. Basicité des Métaux de Transition

Le concept d'acido-basicité de Lewis est fondamental en Chimie Organique car il permet de comprendre et d'expliquer une grande partie des mécanismes, de la cinétique et de la thermodynamique des réactions. De la même façon en Chimie Organométallique, la connaissance du caractère acido-basique du centre métallique d'un complexe doit pouvoir nous renseigner sur sa réactivité.

La notion d'acidité de Lewis des Métaux de Transition a été largement étudiée. Elle revient à mesurer l'affinité d'un Métal pour un ligand donneur d'électron. La série de stabilité d'Irwing-Williams^[43] fut l'une des premières tentatives de rationalisation. Pour un ligand donné, elle classe les ions métalliques en fonction de la stabilité des complexes correspondants : $Ba^{2+} < Sr^{2+} < Ca^{2+} < Mg^{2+} < Mn^{2+} < Fe^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+} > Zn^{2+}$. On observe ainsi que pour un même degré d'oxydation, la stabilité du complexe augmente le long de la série en accord avec l'évolution de l'acidité intrinsèque des métaux. Ce classement s'explique par la diminution de la taille des Métaux, et par des effets de champ des ligands.

En outre, les ligands et les Métaux peuvent être rangés en deux catégories de bases et d'acides en fonction de la stabilité des adduits qu'ils forment. Ce concept sera généralisé dans la théorie HSAB de Pearson^[44] sous le terme d'acides/bases durs et mous. Parmi les acides durs on trouve ainsi les alcalins, les alcalino-terreux et la plupart des Métaux de Transition légers dans un degré d'oxydation élevé, parmi les acides mous : la plupart des Métaux tardifs de degré d'oxydation faible. Le Tableau 2 donne un aperçu de cette tendance.

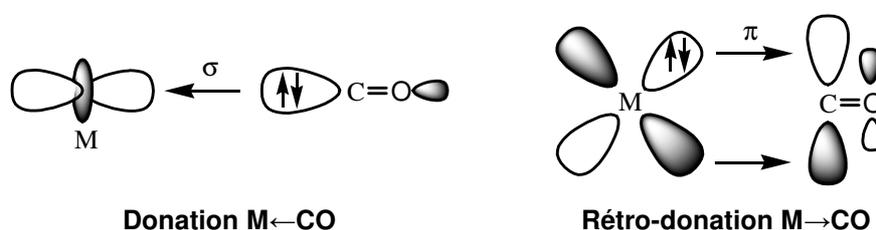
Tableau 2 : Stabilité relative des adduits Métal-Ligand formés en fonction de leur caractère acide/mou

Acides Durs $Ti^{4+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Co^{3+} \dots$	Acides Mous $Cu^+, Ag^+, Au^+, Hg^{(2)+}, Pd^{2+}, Pt^{2+} \dots$
<i>Forment des adduits stables avec:</i> N >> P > As > Sb O >> S > Se > Te F > Cl > Br > I	<i>Forment des adduits stables avec :</i> N << P > As > Sb O << S < Se \approx Te F < Cl < Br < I

Il faut garder à l'esprit que ces observations rendent compte de l'acidité intrinsèque d'un ion métallique. La nature (dur/mou) et la force de l'acidité du centre métallique d'un complexe de Transition sont aussi altérées par le nombre et la nature des ligands auxquels il est coordonné.

La notion de basicité des Métaux a quant à elle été moins développée. Les exemples où le Métal se comporte à la fois comme un acide et une base de Lewis sont courants. En effet, si un Métal suffisamment riche, est coordonné par un ligand L ou X possédant une orbitale vacante de symétrie appropriée, il peut rétro-donner de la densité électronique au ligand. Les ligands susceptibles d'induire ce genre de rétro-donation sont le CO, les alcènes, alcynes, les carbènes et analogues du groupe XIV, les boryles et analogues du groupe XIII, ...

Figure 15 : Exemple où le Métal se comporte à la fois comme acide et comme base vis à vis d'un ligand



Les cas où le Métal est susceptible de se comporter en pur Nucléophile vis à vis d'un ligand sont plus rares. Il faut tout d'abord un centre métallique assez riche, et un ligand purement accepteur comme H^+ , les boranes et analogues du groupe XIII, et dans une moindre mesure les silanes et équivalents plus lourds du groupe XIV. L'affinité des Métaux pour les protons, que l'on pourrait qualifier de basicité de Brønsted par analogie avec la notion développée en Chimie Organique a fait l'objet de quelques revues.^[45-47] Il en ressort que la basicité augmente généralement lorsqu'

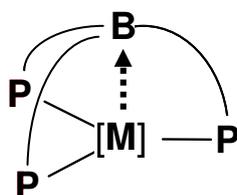
- on descend dans un groupe du tableau périodique
- on diminue le degré d'oxydation du Métal
- on augmente le caractère donneur des ligands
- on utilise des ligands chélates
- on utilise des ligands durs

S'il existe à présent plusieurs exemples illustrant le comportement de Métaux comme base de Lewis, aucune étude approfondie n'a encore été menée. En effet, même si la famille de complexes de Métallaboratranes initiée par Hill est bien représentée, elle n'est pas assez homogène pour permettre d'établir des comparaisons. Nous avons donc pensé qu'ici aussi

nous pourrions tirer profit d'un accès facile aux interactions $M \rightarrow B$ via la coordination de ligands ambiphiles, pour initier une analyse comparative.

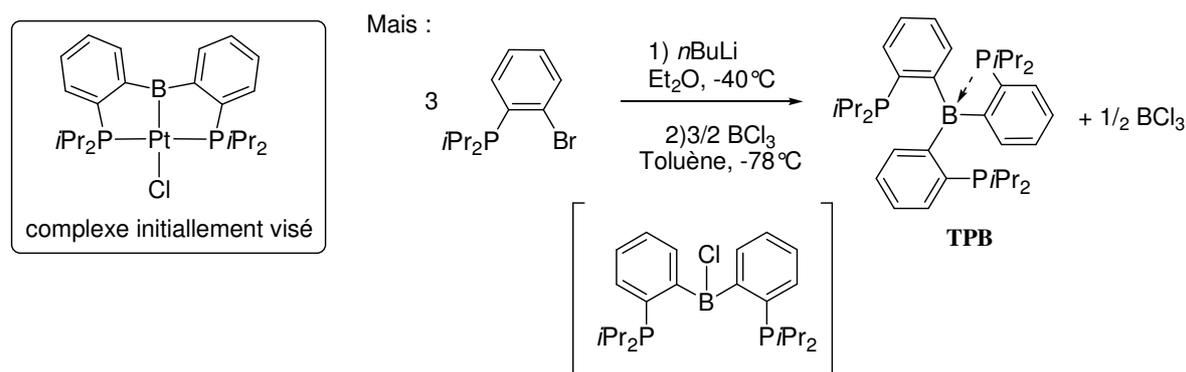
2. Stratégie

Pour ce faire nous avons décidé de synthétiser une série de complexes isoélectroniques de même géométrie. En effet un changement de géométrie engendrant une modification des énergies et de l'orientation des orbitales sur le Métal aurait forcément un impact sur la nature même de l'interaction $M \rightarrow B$. Nous avons donc choisi un modèle assez contraint stériquement grâce à l'utilisation de complexes cages de triphosphine borane.



Le ligand que nous avons utilisé pour cette étude est donc le ligand TPB, qui a initialement été synthétisé par Sébastien Bontemps (voir ci-dessous). Parallèlement, le groupe d'Oleg Ozerov a obtenu ce même ligand, en essayant de synthétiser le ligand $DP^{iPr}B^{Cl}$ en vue de le coordiner au $Pt(0)$. Le ligand ciblé n'est pas stable et se réarrange systématiquement en TPB en présence de BCl_3 . Nous avons d'ailleurs nous-même tenté de synthétiser ce composé sans succès (cf. Chapitre IV).

Figure 16 : Synthèse inopinée du ligand TPB dans le groupe d'Ozerov



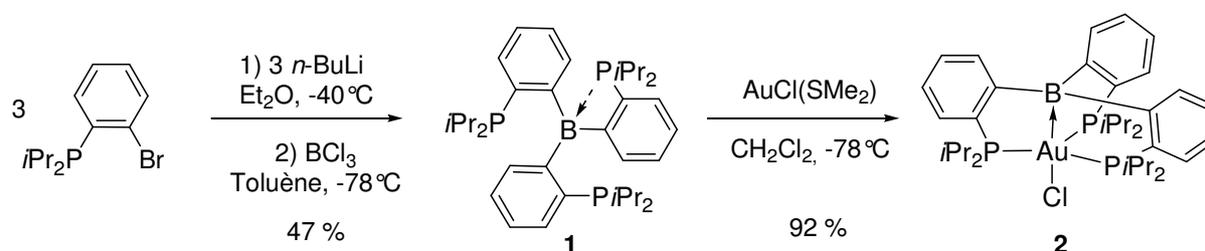
Nous avons donc décidé d'allier nos efforts pour synthétiser 7 complexes isoélectroniques des Métaux des groupes X et XI. Ce chapitre présente l'étude expérimentale et théorique de cette série de complexes. Notre objectif étant de compléter notre description de l'interaction $M \rightarrow B$ dans les complexes de ligands ambiphiles phosphino-borane en déterminant quelle influence la nature du Métal peut avoir sur la force de l'interaction. D'un point de vue différent, l'interaction $M \rightarrow B$ peut aussi être réciproquement envisagée comme

une sonde de la Basicité de Lewis des Métaux d^{10} dans le cadre de ces complexes de triphosphines boranes.

3. (TPB)[M] du groupe XI

a. Synthèse et description du complexe de (TPB)AuCl

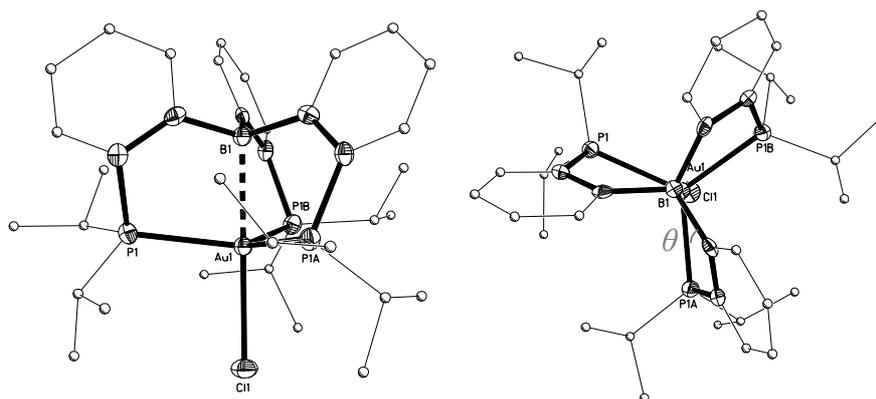
Tout comme dans le cas des complexes (DPB)AuCl, la chimie des triphosphines borane a été initiée par Sébastien Bontemps. Le ligand est obtenu par une voie analogue en faisant réagir 3 équivalents de 1-diisopropylphosphino-2-lithiobenzène généré in situ avec 1 équivalent de trichloroborane dans le toluène à -78°C . Après filtration et évaporation, le ligand **1** est repris dans le dichlorométhane et ajouté au précurseur AuCl(SMe₂) à -78°C , le complexe correspondant **2** est obtenu avec un rendement de 92 %.



La complexation des trois bras phosphines est symétrique, comme le montre l'unique déplacement chimique observé en RMN ^{31}P à 47,6 ppm. Le signal à 27,7 ppm observé en RMN ^{11}B semble quant à lui indiquer un Bore tétracoordiné. L'obtention de cristaux incolores dans une solution saturée d'éther à 4°C a permis une analyse par diffraction des rayons X. Celle-ci révèle une structure de type Métallaboratrane où l'Au est pentacoordiné. Il se trouve au centre d'une bipyramide à base triangulaire L_3XZAu , où les ligands X et Z occupent les positions axiales, les ligands L les positions équatoriales. C'est le premier exemple d'Au(I) pentacoordiné exempt d'interaction aurophilique, ce qui montre que la présence d'un ligand Z peut donner accès à des complexes de coordinence élevée.^[48, 49] La position du Métal ne dévie que de 0,301 Å du plan équatorial. La distance Au-B (2,318 Å) et la pyramidalisation du B ($\Sigma\text{B}_\alpha=339,3^\circ$) indiquent bien la présence d'une interaction $\text{Au}\rightarrow\text{B}$. La distance Au-Cl (2,607 Å) est légèrement plus longue que dans le cas de la $\text{DP}^{\text{iPr}}\text{BAuCl}$ ce qui peut s'expliquer par la présence d'une phosphine supplémentaire, qui en apportant plus de densité électronique au Métal affaiblit la liaison M-Cl. Enfin la maille hexagonale $R-3$ traduit la présence d'une symétrie C_3 dans le complexe. Cette géométrie inattendue est induite par la conformation en enveloppe adoptée par les trois Métallacycles (AuPCCB), tous pliés dans le même sens.

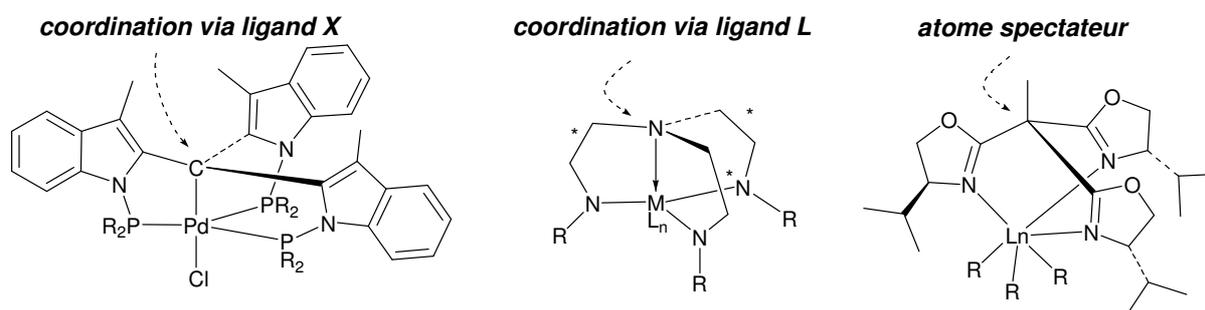
L'hélicité peut être notamment décrite par l'angle dièdre ($\theta = \pm 27^\circ$) qui mesure la pliure des Métallacycles. Ce paramètre a été introduit par Hill pour décrire la symétrie C_3 des complexes de tris(pyrazolyl)- ou tris(imidazolyl)borate. Notons que son signe nous renseigne sur la st reochimie du centre chiral (positif : Δ , négatif : Λ).^[50] Il est à noter que dans notre cas, les deux énantiomères Δ et Λ sont présents dans une même maille.

Figure 17 : Vue de profil et vue du dessus de la structure obtenue par DRX du complexe (TPB)AuCl **2**



L'obtention de complexes organométalliques possédant une symétrie C_3 par coordination de ligand tripodaux a été développée avec succès ces dernières années. L'atome ou espaceur pontant central peut participer à la coordination (ligand X ou L) ou rester spectateur.^[51, 52] Les complexes triphosphino^[53], trisamido^[54] et trisoxazoline^[55-60] présentés Figure 18 sont des exemples représentatifs de ces 3 situations. On peut remarquer qu'à l'exception du premier, la chiralité de ces complexes est introduite par la présence d'un élément de chiralité initialement présent sur le ligand.

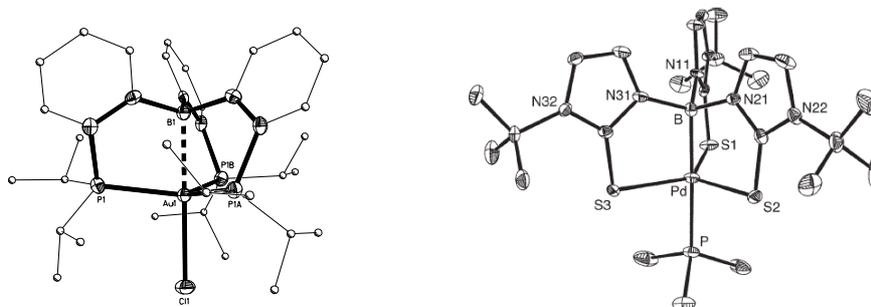
Figure 18 : Exemples de complexes C_3



Le complexe (TPB)AuCl est la première illustration qu'une telle symétrie peut être supportée par un ligand Z et parmi les premiers exemples d'obtention d'un complexe chiral par coordination d'un ligand achiral. Sa géométrie peut s'expliquer par l'hybridation sp^3 des P et du B et par la répulsion stérique générée par la proximité des substituants volumineux des 3

phosphines. En accord avec cette hypothèse, on peut remarquer que les complexes de tris(methimazolyl)boranes exhibent en revanche une symétrie C_{3v} . Les ligands mercapto étant très peu encombrés, permettent en effet aux Métallacycles (SCNBM) de rester plans.

Figure 19 : Comparaison de l'encombrement stérique au niveau des ligands L du complexe (TPB)AuCl (C_3) et d'un complexe de tris(mt)borane Pd(0) (C_{3v})^[17]



b. Variation dans le groupe XI

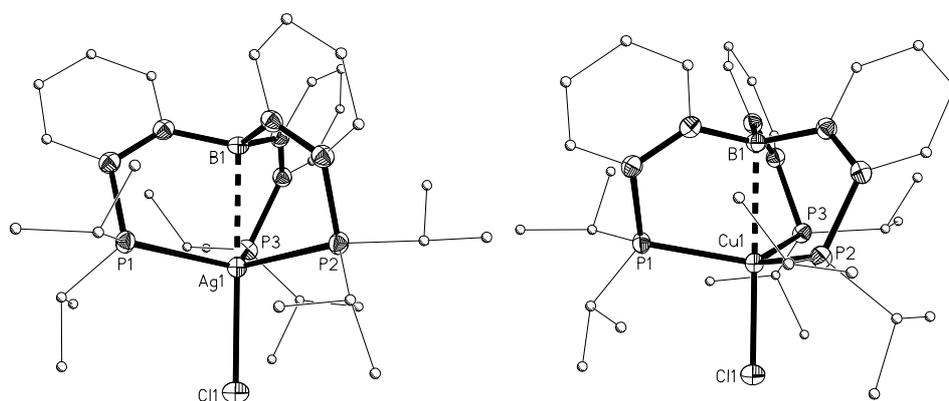
Afin d'étudier les modifications induites sur l'interaction M \rightarrow B lorsqu'on remplace l'Or par les autres Métaux du groupe XI, les complexes d'Argent (**3**) et de Cuivre (**4**) correspondants ont été synthétisés. Suivant le même mode opératoire, ils sont obtenus par coordination du ligand TPB sur les précurseurs métalliques AgCl et CuCl, avec des rendements de 90 et 75%. Si le complexe d'Argent est incolore comme celui de l'Or, celui de Cuivre est jaune « fluorescent ». Cette caractéristique a en réalité une signification électronique comme nous le verrons plus loin.

Les données spectroscopiques révèlent comme pour **2** une coordination symétrique des trois bras phosphines. Pour le complexe (TPB)AgCl, le déplacement chimique en RMN ^{31}P se présente en effet sous la forme d'une paire de doublets centrée à $\delta_3(^{31}\text{P}) = 26,2$ ppm, dont les intensités relatives sont proportionnelles à l'abondance respective des isotopes 107 (52 %) et 109 (48 %) de l'Ag. Les constantes $^1J(\text{Ag}, \text{P})$ associées sont égales à 259 et 300 Hz ce qui est comparable aux valeurs décrites par Schmidbaur^[49] (280 et 317 Hz) pour son complexe TPAgCl (où TP est la triphosphine : bis[2-(diphénylphosphino)phénylphosphine]). Pour le complexe (TPB)CuCl, on observe un singulet à $\delta_4(^{31}\text{P}) = 18,8$ ppm. Les déplacements chimiques du Bore sont plus déblindés dans le cas de l'Ag et du Cu que dans celui de l'Au : $\delta_3(^{11}\text{B}) = 59,1$ ppm et $\delta_4(^{11}\text{B}) = 53,8$ ppm. Ces valeurs restent néanmoins comparables avec celles observées pour les (DPB)PdCl₂ et (DPB)PtCl₂ et suggèrent donc la présence d'interaction Ag \rightarrow B et Cu \rightarrow B faibles.

L'obtention de monocristaux à partir de solution saturées de dichlorométhane à -40°C nous a permis d'effectuer l'étude par DRX de ces deux complexes. **3** et **4** présentent une

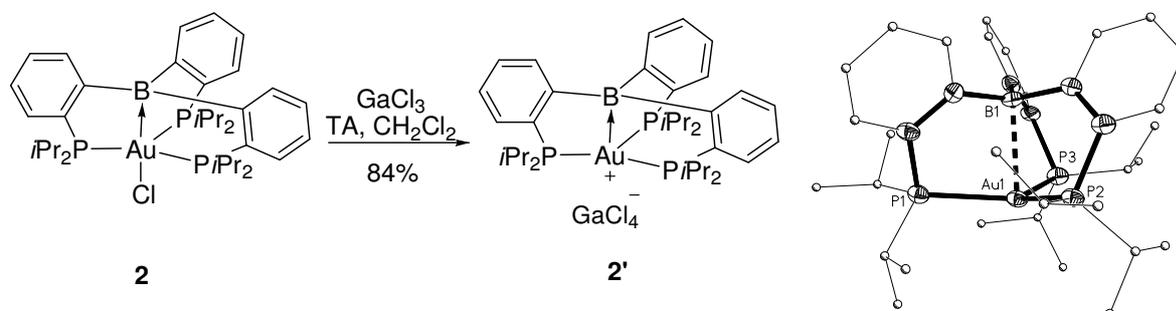
géométrie bipyramidale à base triangulaire et une symétrie C_3 ($\theta = \pm 29,4^\circ$ et $\pm 29,8^\circ$ resp.) comme dans le cas de **2**. Ce sont les premiers exemples d'interactions $Ag \rightarrow B$ et $Cu \rightarrow B$ avec des distances M-B de 2,54 et 2,51 Å qui sont comme attendu plus longues que la distance Au-B mesurée pour **2** mais restent bien inférieures à la somme des rayons de Van Der Waals (3,9 et 3,8 Å resp.). La pyramidalisation du Bore est quand même notable avec une somme des angles au Bore égale à $347,4^\circ$ pour le complexe (TPB)AgCl et 347° pour le complexe (TPB)CuCl.

Figure 20 : Structures obtenues par DRX des complexes **3** et **4**



Pour compléter la caractérisation des complexes (TPB)[M] des Métaux d^{10} du groupe XI, Sébastien a également synthétisé le complexe d'Or cationique dérivé de **2**. En effet, on peut raisonnablement penser que la présence d'un ligand en *trans* du Bore tout comme la charge du centre métallique sont des facteurs susceptibles d'avoir un impact sur la force de l'interaction $M \rightarrow B$. **2'** est obtenu à partir de **2** via l'abstraction du Chlore par le trichlorure de gallium dans le dichlorométhane à température ambiante. Le complexe (TPB)Au $^+$ (GaCl $_4$) $^-$ est isolé sous la forme d'un solide jaune pâle avec un rendement de 84 %.

Figure 21 : Synthèse du complexe de triphosphine borane or cationique **2'** et structure obtenue par DRX



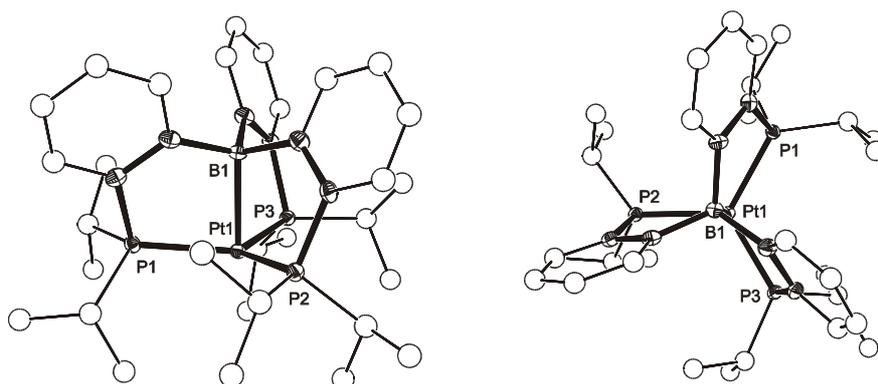
Le déplacement chimique en RMN ^{31}P (70 ppm) est déblindé de 20 ppm par rapport à **2** et celui de la RMN ^{11}B (56,6 ppm) est également supérieur à celui de **2** de 30 ppm. On s'attend logiquement à un affaiblissement de l'interaction $Au \rightarrow B$.

Ceci est confirmé par l'étude de la structure obtenue par DRX. La suppression du ligand X a engendré une géométrie mono-pyramidale à base trigonale. La symétrie C_3 n'est cependant pas altérée avec un angle dièdre très proche ($\theta = \pm 28,4^\circ$). Le plus court contact à l'état solide entre le cation et l'anion est de 3,0   (H_{Pt}...Cl-GaCl₃) indiquant une paire d'ions bien séparée. La distance Au-B (2,45  ) est allongée de 0,13   mais reste bien inférieure à la somme des rayons de VDW (3,9  ). La pyramidalisation est moins nette mais non nulle ($\Sigma B_\alpha = 351,3^\circ$). Ces données suggèrent que l'interaction Au→B a été affaiblie par la cationisation du centre métallique, sans pour autant disparaître.

4. (TPB)[M] du groupe X

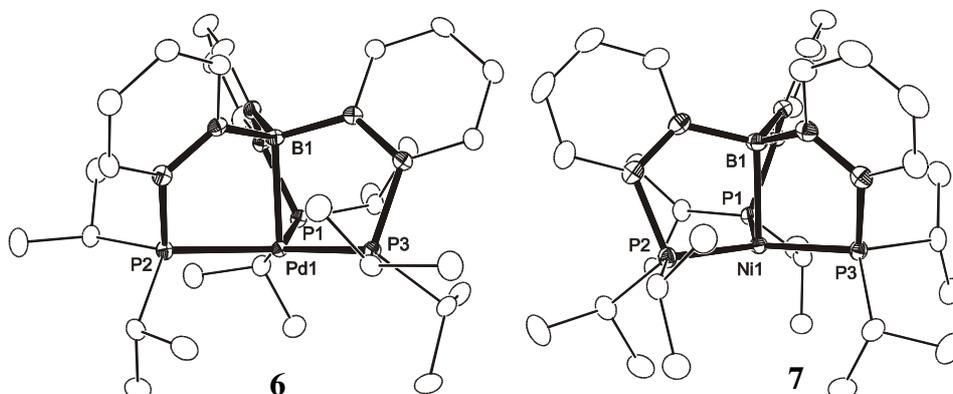
a. Synthèse et description du complexe (TPB)Pt

Parallèlement, les complexes isoélectroniques du groupe X ont été synthétisés dans le groupe d'Oleg Ozerov. Le complexe (TPB)Pt **5** est obtenu quantitativement par thermolyse de Pt(PtBu₃)₂ en présence d'1,1 équivalent du ligand (TPB). La réaction est lente (7 jours) et nécessite un chauffage important (100  C) mais permet l'obtention de **5** sous la forme d'une poudre rouge avec un rendement de 72%. Le déplacement des deux tritertiobutylphosphines et la coordination symétrique du ligand TPB sont confirmés par l'observation d'un unique signal en RMN ³¹P à 79,4ppm. Il se présente sous la forme d'un singulet (I = 66 %) entouré de 2 satellites (I = 34 %) correspondant au couplage des ³¹P avec le ¹⁹⁵Pt : $^1J(^{195}\text{Pt},\text{P}) = 3578$ Hz. La RMN ¹¹B suggère quant à elle une « forte » coordination du Bore sur le Platine, avec un déplacement à champ fort de 18,2 ppm. L'obtention de monocristaux dans une solution saturée de toluène/pentane a permis l'analyse de **5** par DRX. Le Platine est tétracoordiné et adopte une géométrie pyramidale à base trigonale, le Métal ne déviant que de 0,17   au dessus du plan des 3 Phosphores. Cette géométrie est sûrement en partie due à la structure cage du ligand mais peut être aussi partiellement attribuée à l'interaction Pt→B. En effet le complexe (PPh₃)₃Pt→SO₂ qui est L₃PtZ comme **5** adopte une géométrie intermédiaire entre tétraédrique (typique des PtL₄) et pyramidale à base trigonale. La distance M-B (2,22  ) est plus courte que celle observée pour **2** (2,32 à), malgré des tailles de Métaux comparables (R_{VDW} = 2,05 pour le Pt vs. 2,10 à pour l'Au). La pyramidalisation du Bore est également un peu plus prononcée : $\Sigma B_\alpha = 337,2^\circ$. Par ailleurs, contrairement aux (TPB)[M] décrits jusqu'ici, **5** cristallise dans une maille monoclinique de groupe d'espace Cc. Sa géométrie ne diffère cependant que très légèrement de la symétrie C_3 avec des angles θ de $\pm 24,2$, $\pm 24,3$ et $\pm 24,4^\circ$.

Figure 22 : Vue de profil et vue du dessus de la structure obtenue par DRX du complexe (TPB)Pt **5**

b. Variation dans le groupe X

Les complexes isoélectroniques de Palladium **6** et de Nickel **7** ont été synthétisés de manière analogue. Le complexe (TPB)Pd **6** est obtenu par déplacement des phosphines encombrées du Pd(*Pr*Bu₃)₂ par le ligand TPB en 6h dans le toluène à 60°C puis est isolée sous la forme d'une poudre rouge-orangée avec un rendement de 80 %. Comme précédemment un unique signal est observé en RMN ³¹P à 41,3 ppm. Le déplacement en RMN ¹¹B à 27,3 ppm est diagnostique d'une assez forte coordination M→B. Ceci est en accord avec la structure obtenue par DRX. Le Pd est au centre d'une pyramide à base triangulaire et le complexe présente une géométrie C₃ (maille triclinique, groupe d'espace P-1). La distance Pd-B de 2,25 Å est comparable à celle de **5**, les rayons des deux Métaux étant équivalents (R_{vdw}(Pt) = R_{vdw}(Pd) = 2,05 Å). Elle est cependant plus longue que celle des complexes tris(imidazolyl)borane de palladium décrits par Parkin^[17] (2,05-2,07 Å) ce qui peut s'expliquer par l'absence de ligand σ -donneur en *trans* dans notre cas. La somme des angles au Bore vaut 341,8° ce qui confirme bien la présence de l'interaction Pd→B.

Figure 23 : Structures obtenues par DRX des complexes **6** et **7**

Le complexe (TPB)Ni **7** est obtenu par déplacement du cyclooctadiène labile du $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$ par le ligand TPB en 6h dans le toluène   80 C ; il est isolé sous la forme d'une poudre bleu encre avec un rendement de 82 %.

La coordination symétrique des trois bras phosphino se traduit pas un seul signal à 35,0 ppm en RMN ^{31}P . Le déplacement chimique en RMN ^{11}B suggère une « forte » coordination du Bore sur le Nickel : $\delta = 15,9$ ppm.

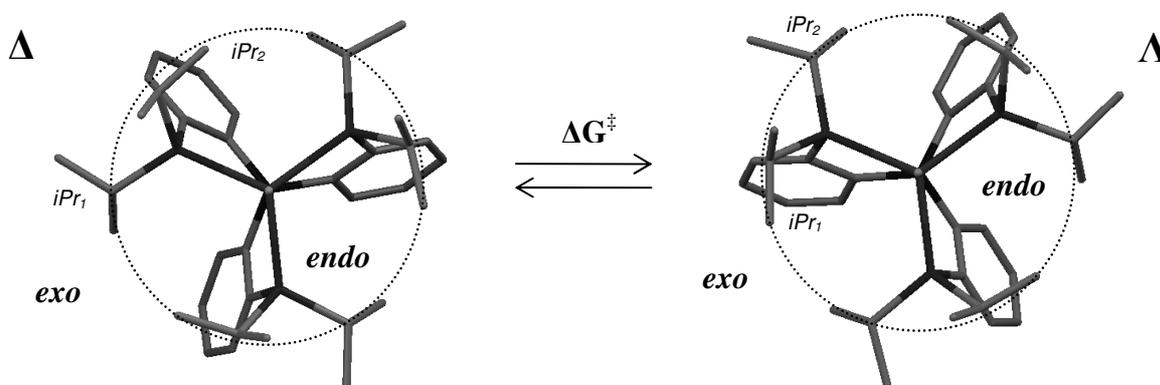
L'analyse par DRX révèle un complexe de géométrie très similaire à **5**. Le Nickel présente une géométrie trigonale à base triangulaire et une symétrie quasi C_3 (maille monoclinique, groupe d'espace Cc, $\theta \approx \pm 26,2^\circ$). La distance Ni-B (2,17  ) est un peu plus courte que les distance Pt-B et Pd-B, mais légèrement plus longue que les Ni-B des complexes tris(imidazoly)borane de Nickel décrites par Parkin et Tatsumi (2,08-2,11).^[18, 23] La pyramidalisation prononcée du Bore ($\Sigma B_\alpha = 339,1^\circ$) confirme également l'analyse des données spectroscopiques.

5. Symétrie C_3

a. Evaluation de la barrière d'inversion

La symétrie C_3 exhibée par l'ensemble de ces complexes à l'état solide pourrait être intéressante vis à vis d'applications en catalyse asymétrique.^[61-66] Or les échantillons cristallisés sont racémiques. Avant d'envisager toute stratégie nous permettant de séparer les deux énantiomères nous avons voulu évaluer leur stabilité configurationnelle. Nous avons donc cherché à déterminer la barrière d'inversion de l'hélice par des analyses RMN à températures variables en ^1H et en ^{13}C .

Figure 24 : Echange des positions *endo* et *exo* lors de l'inversion de l'hélice



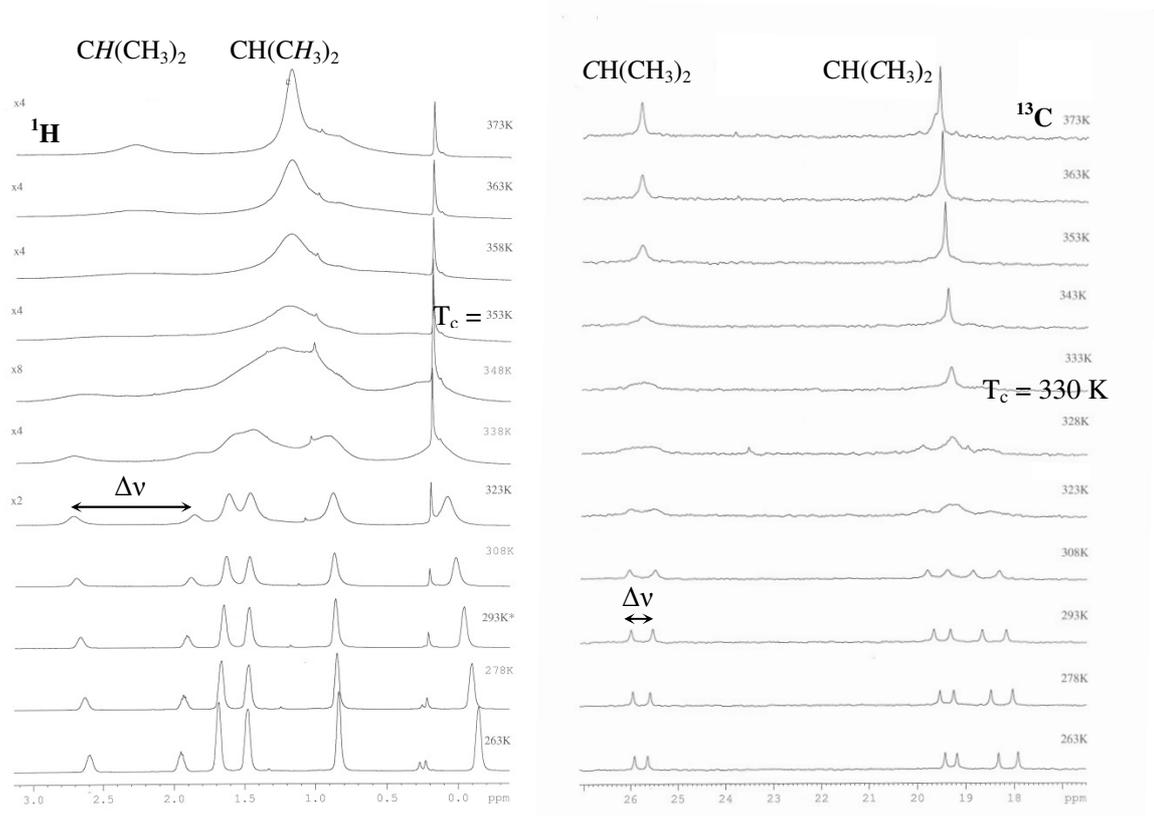
Les deux énantiomères ne sont bien sûr pas différenciables par RMN, mais à température ambiante, on arrive dans chaque cas (et pour au moins un des deux noyaux)  

différencier deux familles de signaux, attribuables aux groupements isopropyls situés en *endo* et en *exo* de la molécule (Figure 24). Un changement de configuration implique un échange des positions des isopropyls. Si en chauffant, on ne distingue plus qu'un seul signal moyen (pour les CH_{*i*Pr} par ex.), cela signifie que l'on a fourni suffisamment d'énergie au système pour que les 2 isomères s'interconvertissent rapidement à l'échelle de la RMN. En déterminant la température de coalescence de ces signaux, on a donc accès à la quantité d'énergie nécessaire à l'inversion de l'hélice grâce à la formule :

$$\Delta G^\ddagger = RT_c \ln [RT_c \sqrt{2} / (\pi N_A h |\Delta\nu|)]$$

avec R (constante des gaz parfaits), T_c (température de coalescence), N_A (nombre d'Avogadro), h (constante de Planck) et $\Delta\nu$ (différence maximale entre les déplacements chimiques des signaux observés).

Figure 25 : Spectres RMN ¹H et ¹³C (C₆D₅Br) du complexe (TPB)CuCl à différentes températures (263-373 K)



La Figure 25 présente les séries de spectres obtenus en ¹H et en ¹³C pour le complexe (TPB)CuCl. Les spectres ¹H ont été réalisés tous les 20 K sauf autour de la température de coalescence où l'écart a été resserré à 5 K, pour le ¹³C l'écart moyen est de 15 K resserré à 10 K autour de la température de coalescence. La coalescence est admise lorsqu'un unique signal large (sans épaulement) est observé. En RMN ¹H, l'incertitude sur la détermination de la température de coalescence est d'environ ± 5 K. Le $\Delta\nu_{\max}$ est un peu plus délicat à établir. En

effet, des ph \acute{e} nom \acute{e} nes de changement de conformations viennent se superposer \grave{a} celui de coalescence. Les signaux commencent \grave{a} s' \acute{e} carter avant de se rapprocher pour finalement coalescer. L'erreur sur le $\Delta\nu$ varie donc en fonction des spectres. Dans le cas du Cuivre elle s' \acute{e} l \acute{e} ve par exemple \grave{a} 50 Hz en RMN ^1H . Cependant, malgr \acute{e} ces deux incertitudes, l'erreur sur l' \acute{e} nergie d'activation qui en d \acute{e} coule n'est que $\pm 0,2$ Kcal/mol, la valeur de $\Delta\nu$ n'ayant quasiment pas d'influence sur celle du ΔG^\ddagger . Cette erreur tr \acute{e} s faible nous rassure sur la validit \acute{e} de cette m \acute{e} thode. Elle semble \acute{e} galement montrer que les ph \acute{e} nom \acute{e} nes dynamiques observables par RMN et dans la plage de temp \acute{e} rature d'utilisation des spectrom \acute{e} tres (183-273 K) sont forc \acute{e} ment associ \acute{e} s \grave{a} des \acute{e} nergies comprises entre 8-18 Kcal/mol.

Cette \acute{e} tude men \acute{e} e pour l'ensemble des complexes a donc permis de r \acute{e} v \acute{e} ler une barri \acute{e} re d'inversion relativement accessible : entre 15 et 17,5 kcal/mol avec une faible amplitude de variation au sein de la s \acute{e} rie. L'ensemble des valeurs obtenues est r \acute{e} sum \acute{e} dans le Tableau 3.

Tableau 3 : R \acute{e} sum \acute{e} des r \acute{e} sultats obtenus par RMN \grave{a} temp \acute{e} ratures variables

	(TPB)Ni 7	(TPB)Pd 6	(TPB)Pt 3	(TPB)CuCl 5	(TPB)AgCl 4	(TPB)AuCl 2	(TPB)Au $^+$ 2'
solvant	C $_7$ D $_8$	C $_7$ D $_8$	C $_7$ D $_8$	C $_6$ D $_5$ Br	C $_6$ D $_5$ Br	C $_7$ D $_8$	C $_6$ D $_5$ Br
^1H							
T $_c$ (K)	≥ 373	333	Signaux non	353	373	321	323
$\Delta\nu$ (Hz)	257	144	diff \acute{e} renci \acute{e} s	430	360	303	252
ΔG^\ddagger (kcal/mol)	$\geq 17,3$	15,7		16,0	17,0	14,7	14,9
^{13}C	Coalescence						
T $_c$ (K)	non atteinte	323	335	330	363	305	Non r \acute{e} alis \acute{e}
$\Delta\nu$ (Hz)	dans la plage de	89	663	58	137	72	
ΔG^\ddagger (kcal/mol)	T accessible	15,5	14,8	16,2	17,2	14,8	

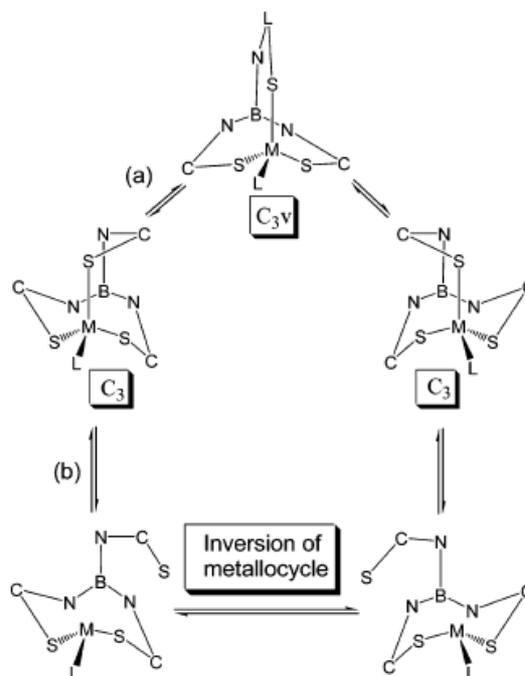
Les complexes (TPB)[M] sont les premiers exemples de complexes \grave{a} sym \acute{e} trie C $_3$ support \acute{e} e par un ligand Z, et parmi les premiers \grave{a} avoir \acute{e} t \acute{e} g \acute{e} n \acute{e} rer \acute{s} \grave{a} partir d'un ligand achiral. Toutefois, malgr \acute{e} le panel de complexes qui ont \acute{e} t \acute{e} synth \acute{e} tis \acute{e} s, aucun ne pr \acute{e} sente une tr \acute{e} s grande stabilit \acute{e} configurationnelle. On pourrait se demander si de tels complexes seraient applicables en catalyse asym \acute{e} trique. Par ailleurs, nous n'avons pas r \acute{e} ussi \grave{a} s \acute{e} parer les \acute{e} nantiom \acute{e} res. Un travail avait en effet \acute{e} t \acute{e} men \acute{e} par S \acute{e} bastien Bontemps pour tenter de remplacer l'anion GaCl $_4^-$ du complexe (TPB)Au $^+$ par un anion chiral de type Trisphat, en vue d'une s \acute{e} paration des diast \acute{e} reoisom \acute{e} res ainsi form \acute{e} s, mais sans succ \acute{e} s. On pourrait

éventuellement envisager d'introduire un élément de chiralité supplémentaire de manière covalente, pour augmenter les chances de séparation.

b. Etude du mécanisme d'inversion

Nous nous sommes également demandé quel était le mécanisme mis en jeu dans ce phénomène d'inversion configurationnelle. En effet, comme l'ont proposé Hill^[50] et Bailey^[67] pour les complexes d'hydrotris(méthymazoly)borate, l'inversion des structures cages hélicoïdales centrées sur un Métal peut procéder via une géométrie C_{3v} sans dissociation (a) ou par un mécanisme dissociatif (b). Hill s'appuie sur des données spectroscopiques, pour éliminer la voie non dissociative. Bailey soutient cette hypothèse dans le cas de Métaux tétracoordinés en corrélant RMN à températures variables et calculs théoriques.

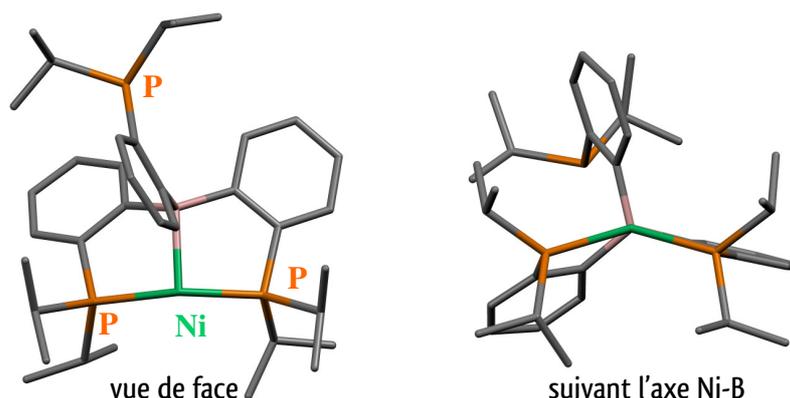
Figure 26 : Mécanisme d'inversion de configuration des complexes d'hydrotris(azoly)borate^[67]



De notre côté, nous avons choisi d'effectuer l'analyse DFT des complexes de Nickel et d'Or qui correspondent aux deux valeurs extrêmes de ΔG^\ddagger que nous avons mesurées expérimentalement. Aucun extremum n'a pu être localisé sur la surface d'énergie potentielle de **2** et **7** correspondant à une structure C_{3v} . Cela peut s'expliquer par l'encombrement stérique trop important généré par une proximité accrue des groupements isopropyls des phosphines dans ce genre de géométrie.

Par contre, la dissociation d'un bras phosphino s'avère accessible énergétiquement (+20,3 et +14,8 kcal/mol pour 7_{Δ} et 2_{Δ} resp.). Les complexes κ^3 -(TPB)[M] $7_{\Delta}^{\#}$ & $2_{\Delta}^{\#}$ ainsi obtenus adoptent une géométrie plan carré et conservent un contact M-B assez court (Ni-B: 2,17 Å et Au-B : 2,37 Å). Une faible barrière d'activation permet ensuite d'obtenir $7_{\Delta}^{\#}$ & $2_{\Delta}^{\#}$ (-3,0 et -5,0 kcal/mol resp.) par inversion synchronisée des 2 enveloppes PCCBM. Reste ensuite à re-coordonner le troisième bras phosphine.

Figure 27 : Etat de transition $2_{\Delta}^{\#}$ obtenu par décooordination d'un bras phosphine à partir de l'isomère 2_{Δ}

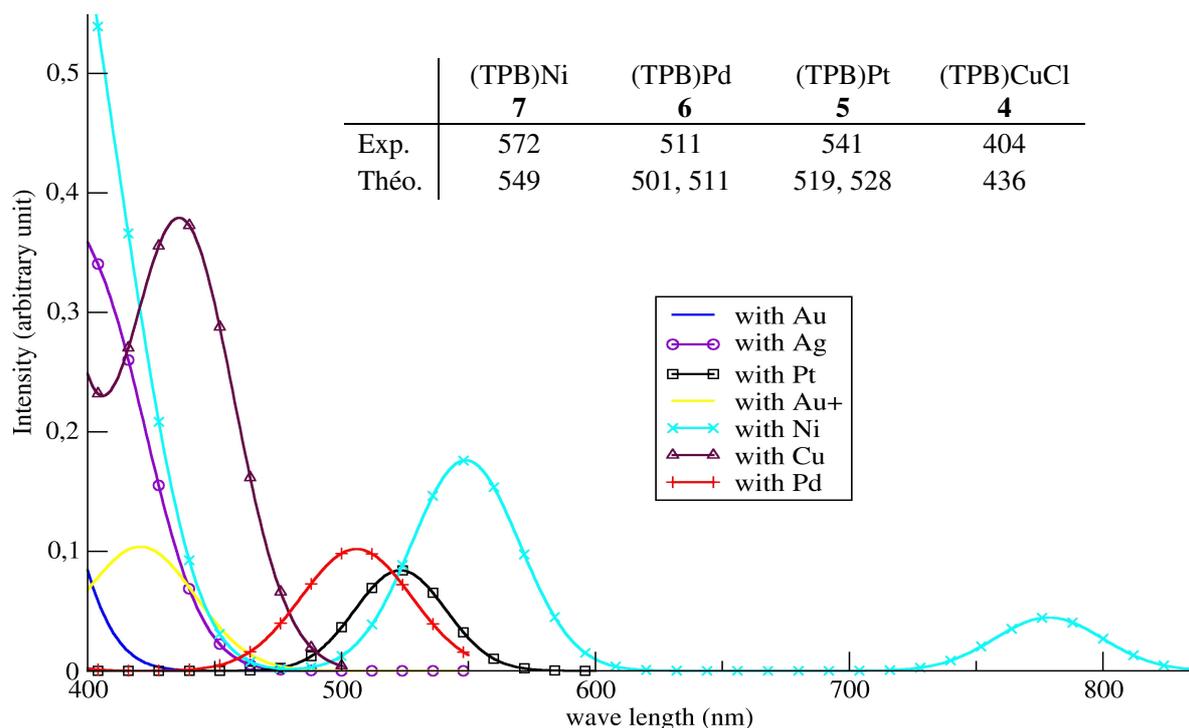


Les barrières d'activation globales pour l'inversion d'hélicité des complexes (TPB)Ni et (TPB)AuCl ont donc été estimées à 23,3 et 19,8 kcal/mol, respectivement. Ces valeurs, calculées en phase gazeuse, sont en bon accord avec celles déterminées expérimentalement (17,3 et 14,9 kcal/mol). Les effets de solvants ont tendance à stabiliser les états de transition, ce qui explique la légère surestimation observée. L'ordre de stabilité (Ni > AuCl) est d'ailleurs bien respecté. Ces calculs semblent donc soutenir l'hypothèse d'un mécanisme dissociatif comme dans le cas des complexes d'hydrotris(methylmazolyl)borate décrits précédemment.

6. Incidence du Bore sur la couleur des complexes

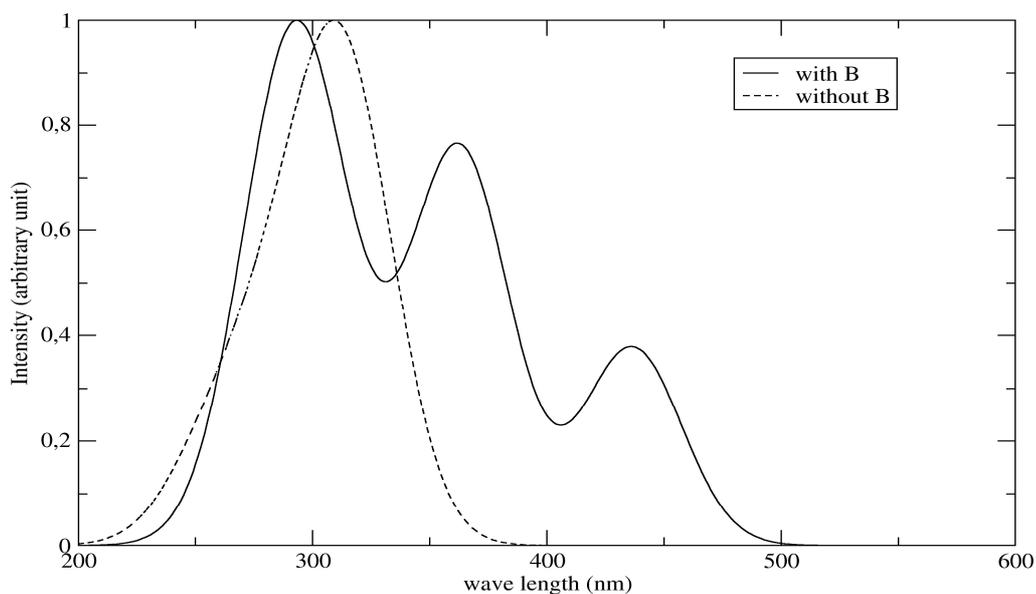
Afin d'essayer d'expliquer les couleurs inusuelles que nous avons obtenues pour une partie des complexes (TPB)[M], nous avons simulé leur spectre UV par TD-DFT. Les valeurs théoriques des longueurs d'ondes d'absorption maximale ainsi obtenues sont en assez bon accord avec celles mesurées expérimentalement. Elles se situent dans le domaine de l'UV pour les complexes d'Or et d'Argent, ce qui est en accord avec les couleurs blanches à jaune pâle observées dans ces cas. Elles sont en revanche comprises entre 400 et 600 nm pour les autres complexes qui présentent des couleurs intenses : jaune (CuCl), orange (Pd), rouge (Pt) et bleu (Ni).

Tableau 4 : Spectres UV simulés des complexes (TPB)[M]
et Valeurs des λ_{\max} mesurées et calculées pour les complexes colorés



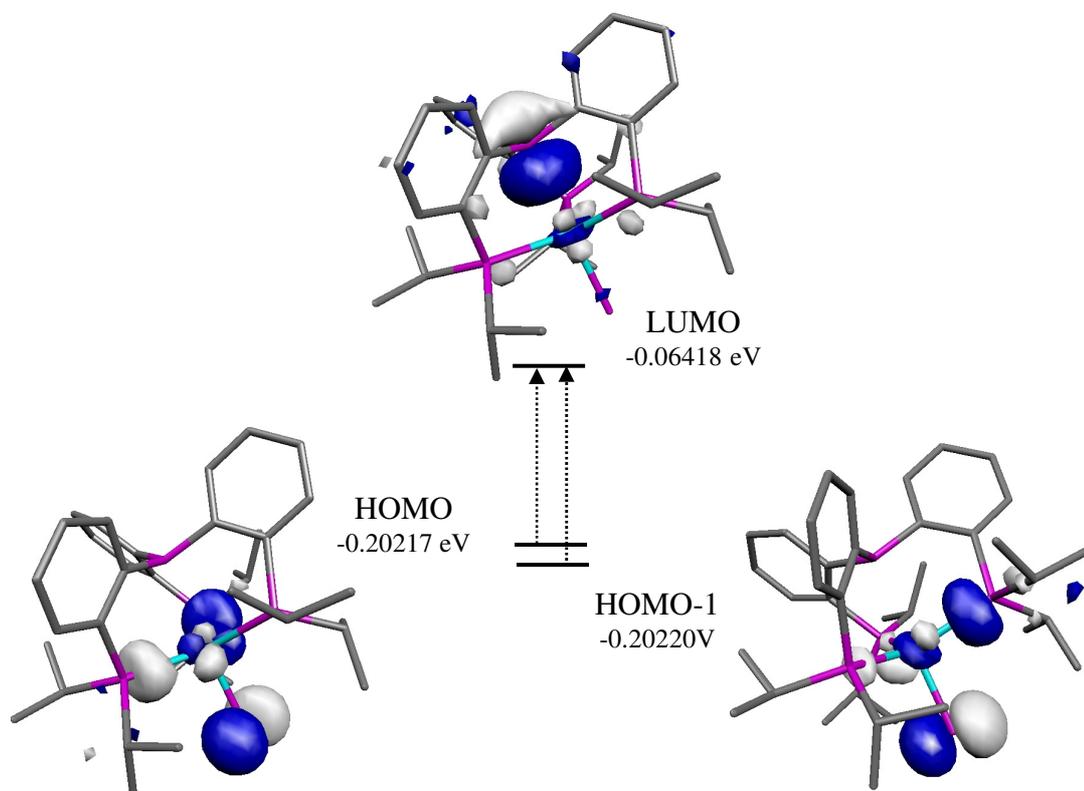
Les spectres UV des complexes sans Bore correspondant $(\text{Ph}/\text{Pr}_2\text{P})_3[\text{M}]$ ont également été simulés. On remarque un fort déplacement bathochromique des spectres des complexes réels par rapport aux modèles non borés, avec l'apparition de bandes d'absorption à des longueurs d'onde plus élevées (ex. complexe (TPB)CuCl, Figure 28). Ceci indique une modification des transitions énergétiques imputable à la présence du Bore.

Figure 28 : Spectres UV simulés des complexes (TPB)CuCl et $(\text{Ph}/\text{Pr}_2\text{P})_3\text{CuCl}$



Pour chaque complexe, des transitions électroniques permises ont été identifiées entre les orbitales moléculaires occupées de plus hautes énergies (centrées sur le Métal) et la LUMO (centrée sur le Bore). Les énergies associées à ces transitions sont directement corrélées aux longueurs d'ondes d'absorption des complexes par l'équation de Bragg. Dans le cas du complexe de Cu par exemple, les transitions permises HOMO-1 \rightarrow LUMO et HOMO \rightarrow LUMO ont été identifiées (Figure 29). L'énergie associée à ces transitions est de 0,14 eV ce qui correspond bien à une longueur d'onde λ_{max} de 436 nm.

Figure 29 : Représentation des orbitales moléculaires impliquées dans les transitions électroniques responsables de la couleur jaune du complexe (TPB)CuCl



Cette étude permet donc de montrer que l'incorporation d'un ligand Z dans un complexe organométallique peut permettre de diminuer l'écart HOMO-LUMO et ainsi induire des déplacements bathochromiques de son spectre UV.

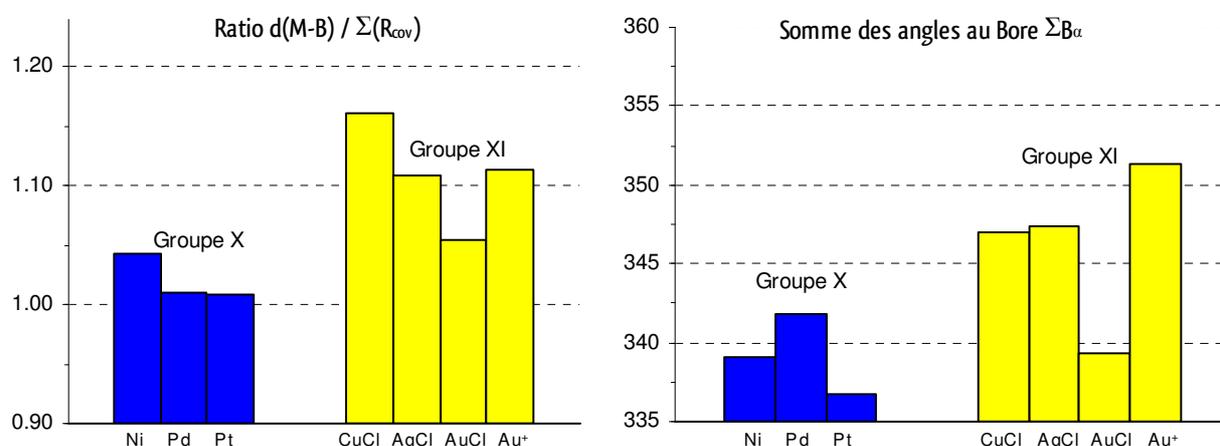
7. Etude comparative de l'interaction M \rightarrow B dans la série

Afin d'évaluer la force de l'interaction M \rightarrow B dans cette série de 7 complexes isoélectroniques d¹⁰ de (TPB)[M] nous avons essayé de corréler les facteurs structuraux, analytiques et théoriques les plus parlants. Les 6 complexes neutres seront comparés entre eux. La différence entre **2'** et **2** sera étudiée séparément.

a. Facteurs structuraux

Si la distance M-B ne peut pas à elle seule rendre compte de la force de l'interaction entre le Métal et le Bore, et spécialement dans ce type de complexes cages, elle reste un bon point de départ pour une première évaluation. Nous avons comparé ces distances M-B à la somme des rayons covalents R_{cov} des deux centres engagés. Pour toute la série, le rapport (M-B)/ ΣR_{cov} n'excède que très légèrement l'unité. Il se situe entre 1,01 (Pt) et 1,04 (Ni) pour les Métaux du groupe X et entre 1,05 (Au) et 1,16 (Cu) pour ceux du groupe XI. Enfin la distance Au-B passe de 2,32 (**2**) à 2,45 Å (**2'**) sous l'effet de la cationisation de l'Au, soit une élongation de 6 % (Figure 30).

Figure 30 : Comparaison des données structurales dans la série



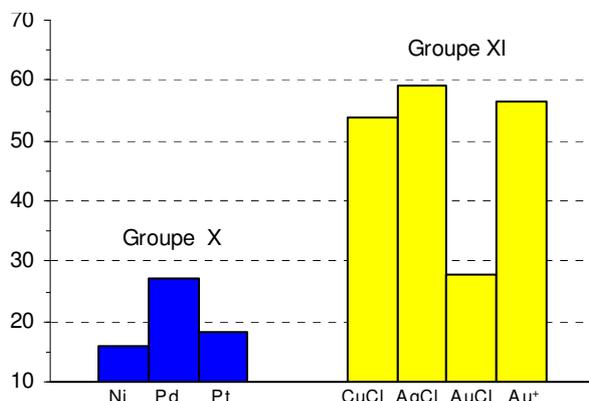
La pyramidalisation du Bore n'est pas une condition sine qua none d'existence d'une interaction $\text{M} \rightarrow \text{B}$.^[27, 29, 30] Toutefois, les complexes de cette série ont une géométrie similaire pour ce qui est de l'environnement de l'acide de Lewis. La variation de la somme des angles au Bore constitue donc une bonne sonde pour évaluer l'interaction de celui-ci avec le Métal. Elle s'étend de 342 (Pt) à 336° (Pd) pour les complexes de la colonne X et de 347 (Ag) à 339° (Au) pour la XI^e colonne (Figure 30). La pyramidalisation est bien plus marquée pour les deux Métaux les plus lourds. Dans le cas de **2'** cependant, elle s'atténue fortement ($\Sigma B_{\alpha} = 352^{\circ}$).

On se rend bien compte en examinant les deux graphiques de la Figure 30 que les deux paramètres dont nous venons de discuter ne sont pas directement corrélés, ce qui montre qu'il n'existe a priori pas un seul paramètre structural permettant d'évaluer la force de l'interaction.

b. Données analytiques

Analytiquement, la RMN du ^{11}B a été largement utilisée pour évaluer l'interaction des boranes avec des bases de Lewis. On sait par exemple que les trialkylboranes libres résonnent vers 70-90 ppm tandis que les adduits $\text{N}\rightarrow\text{B}$ résonnent plutôt entre -10 et +10 ppm.

Figure 31 : Comparaison des déplacements chimiques en RMN ^{11}B



Les déplacements mesurés pour les complexes du Groupe X de 15,9 (Ni) à 27,3 ppm (Pd) se situent parmi les plus bas rapportés jusqu'à présent pour des complexes exhibant une interaction $\text{M}\rightarrow\text{B}$ et sont donc diagnostiques d'interactions assez fortes. Ceux observés pour le groupe XI sont un peu plus élevés, et il y a une très forte différence entre l'Au (27,7 ppm) et le Cu et l'Ag (53,8 et 59,1 ppm). L'Au cationique résonne d'ailleurs dans la même région que ces deux Métaux (56,6 ppm).

Même si la géométrie de l'atome a une grande influence sur son déplacement chimique en RMN, les graphiques présentés à la Figure 30 montrent que ces deux paramètres ne sont pas reliés par une relation linéaire. Cependant, la tendance générale observée par le biais de ces deux facteurs est comparable.

c. Études théoriques

Pour essayer d'aller un peu plus loin dans l'évaluation de la force de l'interaction, nous avons effectué une étude théorique par DFT de ces 7 complexes. Les géométries des complexes réels ont été optimisées avec les bases et les niveaux de calcul B3PW91/SDD(Ni,Pd,Pt,distorsions,Ag,Au,P),6-31G**(B,C,H).

Les géométries obtenues sont en très bon accord avec celles obtenues par l'analyse par DRX. Le plus grand écart obtenu par rapport à la distance M-B n'est que de 0,06 Å, ce qui permet de valider le choix de la méthode. Les déplacements chimiques du ^{11}B ont également été prédits par la méthode GIAO (Gauge including atom orbital). Les erreurs sont de l'ordre

de ± 5 ppm, la tendance observée exp \acute{e} rimentalement \acute{e} tant respect \acute{e} e. Les r \acute{e} sultats les plus pertinents sont r \acute{e} sum \acute{e} s dans le Tableau 5.

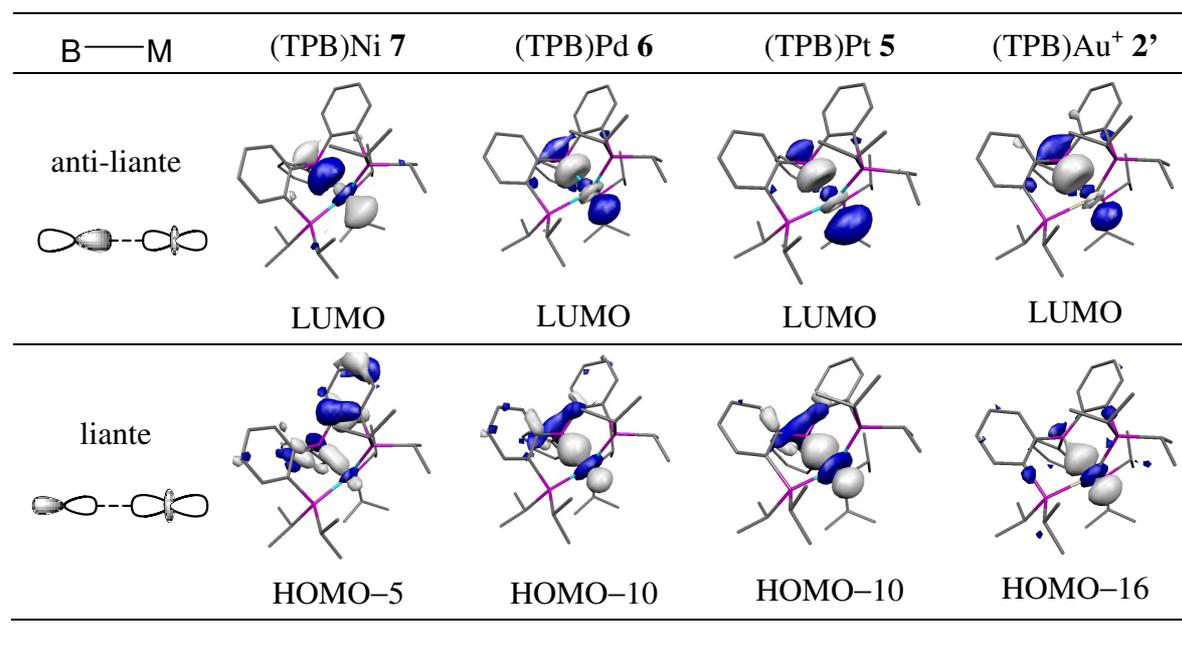
Tableau 5 : Param \acute{e} tres structuraux et spectroscopiques mesur \acute{e} s et calcul \acute{e} s pour la s \acute{e} rie de complexes

	(TPB)Ni 7		(TPB)Pd 6		(TPB)Pt 5			
	exptl.	DFT	exptl.	DFT	exptl.	DFT	exptl.	DFT
MB	2.168	2.164	2.254	2.248	2.220	2.246		
MP _{moy}	2.199	2.266	2.349	2.406	2.296	2.376		
ΣB_{α}	339.1	341.2	341.8	340.5	336.7	338.4		
$\theta_{moy} (\pm)$	26.2	29.7	28.3	28.8	24.3	27.0		
$\delta^{11}B$	+15.9	+22.8	+27.3	+31.8	+18.2	+24.5		

	(TPB)CuCl 4		(TPB)AgCl 3		(TPB)AuCl 2		(TPB)Au ⁺ 2'	
	exptl.	DFT	exptl.	DFT	exptl.	DFT	exptl.	DFT
MB	2.508	2.570	2.540	2.540	2.318	2.324	2.448	2.485
MCl	2.367	2.364	2.580	2.559	2.607	2.603	-	-
MP _{moy}	2.358	2.398	2.499	2.539	2.424	2.480	2.390	2.470
ΣB_{α}	347.0	347.5	347.4	346.1	339.3	338.6	351.3	350.8
$\theta_{moy} (\pm)$	29.40	30.70	29.80	31.03	27.00	28.57	28.37	29.00
$\delta^{11}B$	+53.8	+58.0	+59.1	+54.9	+27.7	+32.5	+56.6	+57.0

L'analyse des orbitales mol \acute{e} culaires (OM) dans le cas des M \acute{e} taux du groupe X r \acute{e} v \acute{e} le une interaction \acute{a} 2 centres, 2 \acute{e} lectrons entre le M \acute{e} tal et le fragment Borane. L'interaction anti-liante correspond \acute{a} la LUMO. C'est une combinaison de la d_{z^2} du M \acute{e} tal avec l'orbitale 2p vacante du Bore. La contrepartie liante est visible dans la HOMO-5 (Ni) ou la HOMO-10 (Pd, Pt) du M \acute{e} tal.

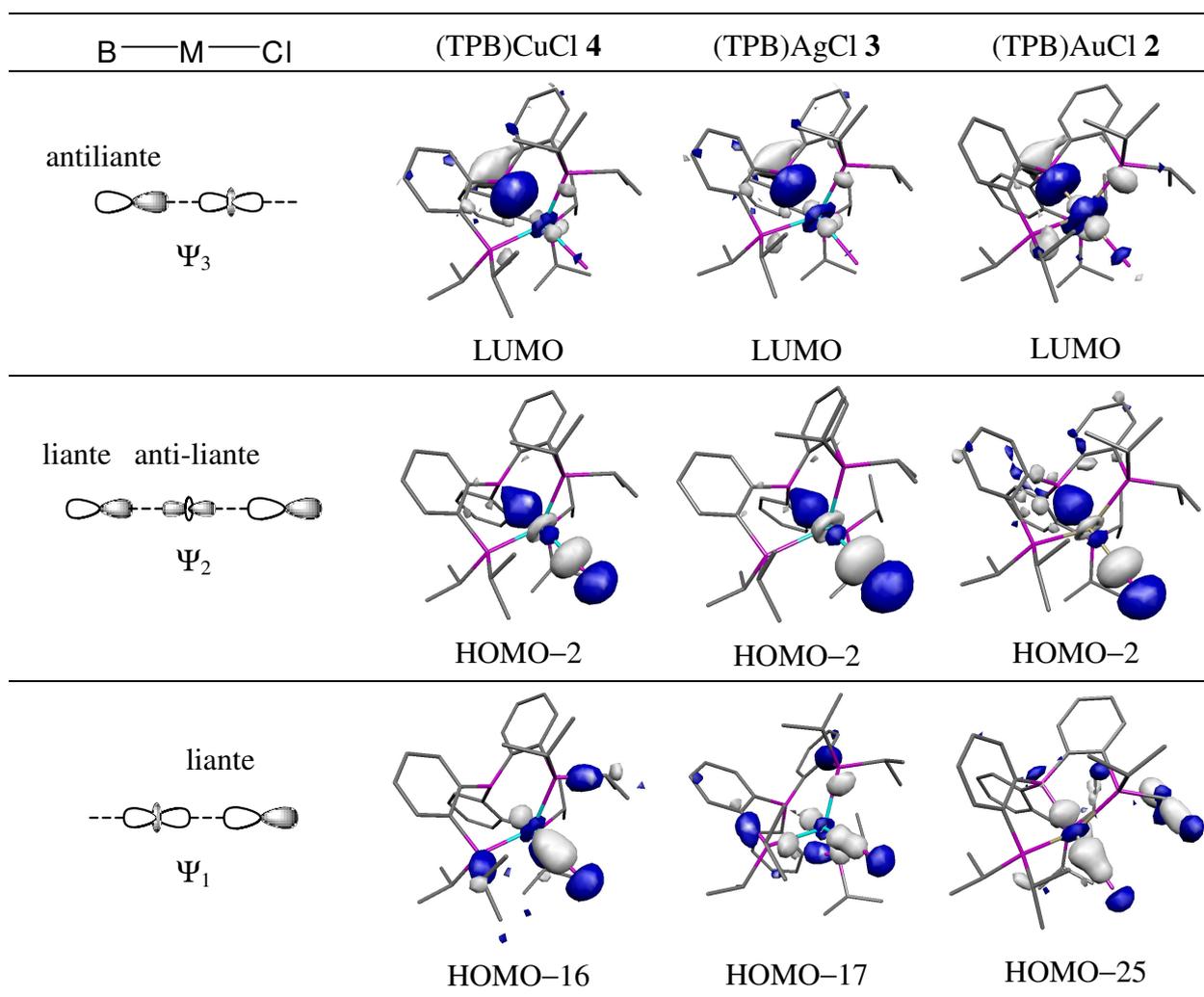
Figure 32 : OM impliqu \acute{e} es dans les interactions \acute{a} 2c-2e- M \rightarrow B des complexes du groupe X et du complexe (TPB)Au⁺



Pour les Métaux du groupe XI, la présence d'un halogène sur le Métal induit cette fois une interaction à 3 centres, 4 électrons faisant intervenir la $2p(B)$, la $d_{z^2}(M)$ et la $3p(Cl)$. La résultante la plus stable Ψ_1 est essentiellement composée de l'interaction M-Cl liante. La Ψ_2 , est une combinaison de la liante M-B et de l'anti-liante M-Cl avec une contribution non négligeable du Métal. Dans Ψ_3 , la composante de plus haute énergie (qui correspond d'ailleurs à la LUMO des complexes) est apparente l'anti-liante M \rightarrow B.

L'interaction à 2 centres, 2 électrons est également visible dans le complexe d'Au cationique ; les orbitales mises en jeu sont du même type que dans le cas des M(0) d^{10} .

Figure 33 : OM impliquées dans les interactions à 3c-4e- M \rightarrow B des complexes du groupe XI



L'analyse perturbative au 2nd ordre NBO permet de mettre en évidence une seule interaction stabilisante de type donneur-accepteur pour les Métaux du groupe X. Son énergie associée augmente spectaculairement de 60 et 65 kcal/mol pour le Ni et le Pd à 145 kcal/mol pour le Pt. Ces valeurs sont parmi les plus hautes observées pour des interactions M \rightarrow B, avec

une nette majoration du Pt ; elles sont révélatrices de la force de ces interactions. Dans le cas des Métaux XI, la visualisation de l'interaction est moins nette (plusieurs composantes) ; mais l'interaction donneur-accepteur principale est associée à des énergies de stabilisation de 8, 14 et 47 kcal/mol en descendant dans la colonne. La validité de ces valeurs a été confirmée par un calcul NBO par suppression des interactions M→B qui conduit à des énergies de contributions respectives de 3,5 ; 7,0 et 48,5 kcal/mol. On remarque donc que ces énergies confirment l'existence d'interaction relativement faibles dans le cas du Cuivre et de l'Argent et beaucoup plus forte pour l' Au. Plus globalement, l'interaction M→B de la plus stabilisante à la moins stabilisante suit l'ordre : Pt >>> Pd ≥ Ni >> Au >> Ag > Cu. On remarque enfin que l'énergie associée à l'interaction Au→B dans **2'** (26 kcal/mol) est presque divisée par 2 par rapport à celle évaluée pour son précurseur neutre.

L'analyse NBO a également permis le calcul des charges totales sur le Bore et le Métal de chaque complexe (méthode NPA). Par comparaison avec celles trouvées sur le Bore du ligand libre d'une part (Δq_B), et sur le Métal des complexes « sans bore » (Ph₂Pr₂P)₃[M] d'autre part (Δq_M), ce calcul permet de quantifier le transfert électronique du Métal vers le Bore. Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Quantification du transfert de charge M→B et énergie de stabilisation associée à l'interaction

	(TPB)Ni 7	(TPB)Pd 6	(TPB)Pt 5	(TPB)CuCl 4	(TPB)AgCl 3	(TPB)AuCl 2	(TPB)Au ⁺ 2'
Δq_B	-0.40	-0.34	-0.39	-0.24	-0.30	-0.51	-0.20
Δq_M	+0.27	+0.23	+0.30	+0.07	+0.11	+0.24	+0.14
ΔE_{int}	61.2	64.6	145.1	7.9	14.3	46.9	26.5

Dans le groupe X, le transfert est quasi identique dans le cas du Ni et du Pt, et un peu plus faible pour le Pd. Dans le groupe XI, il augmente du Cu vers l' Au en descendant dans la colonne, l' Au se distingue du reste de la série en affichant un transfert moyen supérieur à celui de l'ensemble des 5 autres complexes. Il est par ailleurs environ deux fois plus important que pour **2'**.

d. Influence *trans* du Bore ?

On remarque enfin un raccourcissement de la liaison M-Cl des complexes (TPB)[M] par rapport aux complexes modèles (PhPiPr₂)₃[M] et celui-ci est d'autant plus important que l'interaction M→B est forte (Cu : 0,8 %, Ag : 1,7 %, Au : 6,4%). Cette observation, qui semble rendre compte d'une influence *trans* inverse du Bore, est en accord avec les observations faites par Hill^[68] et Owen^[69] selon lesquelles dans les complexes octaédriques

exhibant une interaction $M \rightarrow B$, le ligand L qui se positionne en *trans* du Bore est le plus donneur/moins π -accepteur. Elle contredit toutefois le fait que dans ces mêmes complexes de κ^4 -tris(azolyl)borane^[68, 70] et κ^3 -(N,N,B)tris(azaindoyl)borane,^[69] c'est au contraire un allongement de la liaison M-L (où L est le ligand en *trans* du B) qui a été observé. Hill attribue ce résultat, qui est contre-intuitif à ses yeux pour un ligand « σ -retrodonneur », à des effets stériques et orbitales. Connelly^[70] pour sa part, explique que cet allongement est imputable à la forte influence *trans* du groupement boré qui est donneur, car selon lui il est mieux décrit par un fragment $(BR_3)^{2-}$ que BR_3 contrairement à ce que Hill et nous-même avons proposé.

On pourrait néanmoins suggérer que l'influence *trans* d'un ligand Z borane varie selon que la nature de son interaction avec le Métal s'approche plus de la définition préconisée par Hill ($M : BR_3$, influence *trans* inverse) ou par Parkin ($^{2+}M : BR_3^{2-}$, influence *trans* classique), mais ceci n'est pas cohérent avec le raccourcissement de la liaison M-Cl observé dans les complexes (TPB)[M] lorsque la force de l'interaction $M \rightarrow B$ augmente. L'interprétation d'un quelconque effet *trans* est donc très délicate.

On peut enfin rappeler que de l'influence *trans* d'un ligand est étudiée dans le cas où ce sont 2 ligands donneurs qui sont en *trans* l'un de l'autre. Ici, nous sommes en présence d'un ligand σ -donneur et d'un ligand σ -accepteur. De plus, dans notre cas le coligand est un Cl alors qu'il s'agit de Phosphines (dont l'effet *trans* est plus fort) dans les autres cas étudiés. La situation n'est sûrement pas aussi simple à décrire que dans le cas de 2 ligands de même nature. Il est donc difficile de trouver une interprétation satisfaisante aux variations de longueur de liaison M-Cl observées au sein des trois complexes (TPB)MCl (M = Cu, Ag, Au).

8. Bilan

La synthèse et l'étude de ces triphosphines boranes nous ont permis d'étudier l'influence du Métal sur la force de l'interaction $M \rightarrow B$. Si la géométrie cage de ces complexes a l'avantage d'assurer une homogénéité topologique, elle constitue également un facteur limitant puisqu'elle contraint en partie la position du Bore, rendant ainsi l'interprétation des paramètres structuraux et spectroscopiques un peu plus délicate. Néanmoins, l'association cohérente des calculs aux données expérimentales nous a permis d'établir les observations suivantes :

- L'interaction $M \rightarrow B$ au sein des Métaux du groupe X se renforce bien en remplaçant le Pd par le Pt, mais elle est plus forte pour le Ni que pour le Pd : $Pd < Ni \leq Pt$.

- Elle s'accroît avec le nombre atomique pour les Métaux XI : $\text{Cu} < \text{Ag} \ll \text{Au}$.

Ces deux observations reflètent, comme cela avait déjà été décrit, l'augmentation de la basicité de Lewis des Métaux en « descendant » dans une même colonne. Cette propriété découle notamment des effets relativistes, qui augmentent avec Z^2 (Z : nombre atomique), et culminent donc dans le cas de l'Au et du Pt.^[71, 72] Ils induisent notamment une déstabilisation des orbitales 5d des Métaux de la 6^{ème} période, bien plus importante que celle des orbitales 4d des Métaux de la 5^{ème} période (elle-même plus importante que celle des orbitales 3d de la 2^{ème} période), réduisant ainsi l'écart entre la HOMO du Métal et la LUMO du Bore en descendant dans une colonne. Ceci explique bien qu'on ait une interaction $\text{M} \rightarrow \text{B}$ plus forte dans le cas de l'Au, que de l'Ag, que du Cu, et plus forte dans le cas du Pt que du Pd.

Le Ni semble toutefois déroger à cette règle. On peut d'ailleurs noter qu'une étude visant à comparer la π -rétro-donation des Métaux de transition vis à vis du ligand π -accepteur CO avait mis en évidence la même « anomalie » : $\text{Pd} < \text{Ni} \leq \text{Pt}$.^[73] Dans notre cas, on peut suggérer que la plus petite taille du Ni ($R_{\text{cov}} = 1,24 \text{ \AA}$) joue un rôle en permettant une meilleure insertion du métal dans la structure cage du ligand triphosphine borane, facilitant ainsi son rapprochement avec le Bore. Mais cette explication n'est pas suffisante et s'inscrit probablement dans une combinaison complexe de facteurs électroniques et stériques.

On note également :

- Des interactions plus faibles pour le groupe XI que le groupe X : $\text{Ni} > \text{CuCl}$, $\text{Pd} > \text{AgCl}$ et dans une moindre mesure $\text{Pt} > \text{AuCl}$.

- Un affaiblissement de l'interaction sous l'effet de la cationisation et/ou de la suppression du ligand en *trans*.

Ces résultats sont en accord avec l'influence du degré d'oxydation et de la charge d'un fragment métallique sur sa basicité de Lewis de celui-ci. L'écart plus faible observé dans le cas Pt/Au provient du fait que les effets relativistes sont moins prononcés pour le Pt que pour l'Au.^[71, 72]

On peut enfin mettre ces résultats en relation avec l'étude de la série isoélectronique de complexes de diphosphine borane d⁸ qu'avait synthétisés Sébastien Bontemps. Dans cette série, l'interaction $\text{M} \rightarrow \text{B}$ se renforce suivant : $(\text{DPB})\text{PdCl}_2 < (\text{DPB})\text{PtCl}_2 < (\text{DPB})\text{Rh}(\text{DMAP})\text{Cl}$, ce qui corrobore l'influence de la série et du degré d'oxydation du Métal sur la force de l'interaction $\text{M} \rightarrow \text{B}$.

D. Conclusion

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons synthétisé deux complexes d'Or diphosphine borane. Grâce à leur analyse spectroscopique et théorique, nous avons pu démontrer qu'il s'agissait bien des premiers exemples de complexes d'Au(I) plan carré, traduisant ainsi i) la capacité des complexes d¹⁰ contenant une interaction M→Z à adopter des géométries inusuelles ii) le caractère non oxydant de la coordination du Borane sur l'Or. Nous avons donc pu fournir une description précise de la nature de l'interaction Au→B dans les complexes (DPB)AuCl, en accord avec le formalisme proposé par Hill.

Dans la 2^{ème} partie, nous avons synthétisé et caractérisé une série isoélectronique de complexes Métallaboratranses présentant des interactions à 2 (Groupe X) et 3 centres (Groupe XI), de type M→B et Cl-M→B respectivement. Cette série permet d'illustrer et de généraliser l'utilisation des boranes comme ligands Z. Les premiers exemples d'interactions Ag→B et Cu→B ont notamment été mis en évidence. Nous avons d'autre part, essayé de caractériser la force et la nature de l'interaction M→B en fonction du fragment métallique. L'Or et le Platine apparaissent comme les Métaux les plus basiques par comparaison avec leurs analogues plus légers, suivis du Nickel et du Platine. Les effets relativistes ont un grand impact sur la force des interactions M→B en affectant plus ou moins l'énergie de l'orbitale d impliquée dans l'interaction M→B. Nous avons aussi noté l'influence logique du degré d'oxydation et de la charge du Métal sur la force de l'interaction M→B. Cette étude nous a permis d'acquérir une connaissance plus précise la capacité des Métaux des groupes X et XI à coordonner les ligands boranes.

La coordination d'un ligand borane σ -accepteur à un Métal de transition permet d'induire une modification des propriétés géométriques et électroniques de ce dernier, différente de celle habituellement induite par les ligands L ou X. Nous avons par exemple observé que la coordination des ligands triphosphine borane aux Métaux des groupes X et XI faisait apparaître des propriétés stéréochimiques et optiques inattendues, ou qu'il pouvait exister des complexes d¹⁰ plans carrés. Ceci, ajouté au fait qu'on peut y accéder directement par simple coordination de ligands ambiphiles, démontre l'intérêt de l'utilisation de ligands Z en Chimie de Coordination. On peut imaginer qu'ils deviendront à l'avenir un des outils auquel les chimistes « designer » auront recours pour moduler les propriétés de leurs catalyseurs.

Références

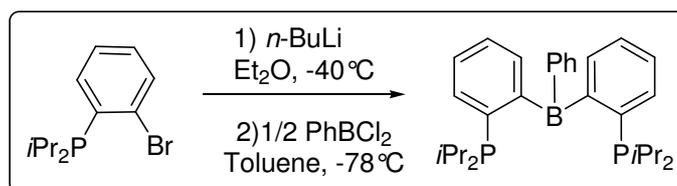
- [1] R. B. King, *Adv. Chem. Ser.* **1967** 62, 203–220.
- [2] M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 500, 127-148.
- [3] D. F. Shriver, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3509-3510.
- [4] M. P. Johnson, D. F. Shriver, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 301-304.
- [5] H. Braunschweig, T. Wagner, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 1613-1614.
- [6] J. M. Burlitch, M. E. Leonowicz, R. B. Petersen, R. E. Hughes, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 1097-1105.
- [7] A. F. Hill, G. R. Owen, A. J. P. White, D. J. Williams, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2759-2761.
- [8] I. R. Crossley, A. F. Hill, *Organometallics* **2004**, 23, 5656-5658.
- [9] M. R. S. J. Foreman, A. F. Hill, A. J. P. White, D. J. Williams, *Organometallics* **2004**, 23, 913-916.
- [10] D. J. Mihalcik, J. L. White, J. M. Tanski, L. N. Zakharov, G. P. A. Yap, C. D. Incarvito, A. L. Rheingold, D. Rabinovich, *Dalton Trans.* **2004**, 1626-1634.
- [11] I. R. Crossley, M. R. S. J. Foreman, A. F. Hill, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Commun.* **2005**, 221-223.
- [12] A. F. Hill, *Organometallics* **2006**, 25, 4741-4743.
- [13] I. R. Crossley, A. F. Hill, A. C. Willis, *Organometallics* **2006**, 25, 289-299.
- [14] J. S. Figueroa, J. G. Melnick, G. Parkin, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 7056-7058.
- [15] G. Parkin, *Organometallics* **2006**, 25, 4744-4747.
- [16] V. K. Landry, J. G. Melnick, D. Buccella, K. Pang, J. C. Ulichny, G. Parkin, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 2588-2597.
- [17] K. Pang, S. M. Quan, G. Parkin, *Chem. Commun.* **2006**, 5015-5017.
- [18] S. Senda, Y. Ohki, T. Hirayama, D. Toda, J. L. Chen, T. Matsumoto, H. Kawaguchi, K. Tatsumi, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 9914-9925.
- [19] I. R. Crossley, A. F. Hill, A. C. Willis, *Organometallics* **2007**, 26, 3891-3895.
- [20] I. R. Crossley, A. F. Hill, A. C. Willis, *Organometallics* **2008**, 27, 312-315.
- [21] I. R. Crossley, M. R. S. J. Foreman, A. F. Hill, G. R. Owen, A. J. P. White, D. J. Williams, A. C. Willis, *Organometallics* **2008**, 27, 381-386.
- [22] I. R. Crossley, A. F. Hill, *Dalton Trans.* **2008**, 201-203.
- [23] K. L. Pang, J. M. Tanski, G. Parkin, *Chem. Commun.* **2008**, 1008-1010.
- [24] I. R. Crossley, A. F. Hill, A. C. Willis, *Organometallics* **2005**, 24, 1062-1064.
- [25] S. Bontemps, H. Gornitzka, G. Bouhadir, K. Miqueu, D. Bourissou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 1611-1614.
- [26] S. Bontemps, M. Sircoglou, G. Bouhadir, H. Puschmann, Judith A. K. Howard, Philip W. Dyer, K. Miqueu, D. Bourissou, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 731-740.
- [27] S. Bontemps, G. Bouhadir, K. Miqueu, D. Bourissou, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 12056-12057.
- [28] K. S. Cook, W. E. Piers, T. K. Woo, R. McDonald, *Organometallics* **2001**, 20, 3927-3937.
- [29] D. Curtis, M. J. G. Lesley, N. C. Norman, A. G. Orpen, J. Starbuck, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1687-1694.
- [30] S. A. Westcott, T. B. Marder, R. T. Baker, R. L. Harlow, J. C. Calabrese, K. C. Lam, Z. Lin, *Polyhedron* **2004**, 23, 2665-2677.
- [31] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, G. R. Whittell, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 1192-1194.

- [32] R. B. King, *Adv. Chem. Ser.* **1967** 62, 203–220.
- [33] A. F. Hill, *Organometallics* **2006**, 25, 4741-4743.
- [34] R. D. Feltham, J. H. Enemark, *Top. Stereochem.* **1981**, 12, 155-215.
- [35] Sébastien Bontemps "Ligands ambiphiles phosphine-borane : synthèse et coordination" Thèse de doctorat : Chimie organométallique et de coordination : Toulouse 3 , 2006, 125p.
- [36] S. Bontemps, G. Bouhadir, P. W. Dyer, K. Miqueu, D. Bourissou, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 5149-5151.
- [37] D. L. Fiacco, Y. Mo, S. W. Hunt, M. E. Ott, A. Roberts, K. R. Leopold, *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 484-493.
- [38] M. A. Carvajal, J. J. Novoa, S. Alvarez, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 1465-1477.
- [39] P. Carretta, A. Lascialfari, *NMR-MRI, μ SR and Mössbauer spectroscopies in molecular magnets*, Springer, **2007**.
- [40] R. V. Parish, *Mössbauer Spectroscopy applied to Inorganic Chemistry*, Plenum, New York, **1984**.
- [41] L. S. Moore, R. V. Parish, R. Uson, A. Laguna, M. Laguna, M. N. Fraile, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 23-26.
- [42] S. K. Bhargava, F. Mohr, M. Takahashi, M. Takeda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2001**, 74, 1051-1053.
- [43] H. Irving, R. J. P. Williams, *J. Chem. Soc.* **1953**, 3192-3210.
- [44] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3533-3539.
- [45] D. F. Shriver, *Acc. Chem. Res.* **1970**, 3, 231-238.
- [46] R. J. Angelici, *Acc. Chem. Res.* **1995**, 28, 51-60.
- [47] R. G. Pearson, *Chem. Rev.* **1985**, 85, 41-49.
- [48] S. M. Godfrey, N. Ho, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **1996**, 35, 2344-2346.
- [49] J. Zank, A. Schier, H. Schmidbaur, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 415-420.
- [50] M. R. S. Foreman, A. F. Hill, A. J. P. White, D. J. Williams, *Organometallics* **2003**, 22, 3831-3840.
- [51] M. P. Castaldi, S. E. Gibson, M. Rudd, A. J. P. White, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 138-148.
- [52] M. P. Castaldi, S. E. Gibson, M. Rudd, A. J. P. White, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 3432-3435.
- [53] M. Ciclosi, J. Lloret, F. Estevan, P. Lahuerta, M. Sanau, J. Perez-Prieto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 6741-6744.
- [54] R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 9-16.
- [55] C. Foltz, M. Enders, S. Bellemin-Lapponnaz, H. Wadepohl, L. H. Gade, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 5994-6008.
- [56] L. H. Gade, G. Marconi, C. Dro, B. D. Ward, M. Poyatos, S. Bellemin-Lapponnaz, H. Wadepohl, L. Sorace, G. Poneti, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 3058-3075.
- [57] C. Foltz, B. Stecker, G. Marconi, S. Bellemin-Lapponnaz, H. Wadepohl, L. H. Gade, *Chem. Commun.* **2005**, 5115-5117.
- [58] B. D. Ward, S. Bellemin-Lapponnaz, L. H. Gade, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 1668-1671.
- [59] C. Dro, S. Bellemin-Lapponnaz, R. Welter, L. H. Gade, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 4479-4482.
- [60] S. Bellemin-Lapponnaz, L. H. Gade, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 3473-3475.
- [61] M. C. Keyes, W. B. Tolman, *Adv. Catal. Processes* **1997**, 2, 189-219.
- [62] C. Moberg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 248-268.
- [63] S. E. Gibson, M. P. Castaldi, *Chem. Commun.* **2006**, 3045-3062.

-
- [64] S. E. Gibson, M. P. Castaldi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4718-4720.
- [65] M. Christina, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4721-4723.
- [66] S. B.-L. Lutz H. Gade, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 4142-4152.
- [67] P. J. Bailey, A. Dawson, C. McCormack, S. A. Moggach, I. D. H. Oswald, S. Parsons, D. W. H. Rankin, A. Turner, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8884-8898.
- [68] I. R. Crossley, A. F. Hill, A. C. Willis, *Organometallics* **2006**, *25*, 289-299.
- [69] N. Tsoureas, M. F. Haddow, A. Hamilton, G. R. Owen, *Chem. Commun.* **2009**, 2538-2540.
- [70] R. J. Blagg, J. P. H. Charmant, N. G. Connelly, M. F. Haddow, A. G. Orpen, *Chem. Commun.* **2006**, 2350-2352.
- [71] P. Pyykko, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4412-4456.
- [72] H. Schmidbaur, S. Cronje, B. Djordjevic, O. Schuster, *Chem. Phys.* **2005**, *311*, 151-161.
- [73] R. K. Hocking, T. W. Hambley, *Organometallics* **2007**, *26*, 2815-2823.

Partie Expérimentale et Théorique

Synthesis¹ of ligand $\text{DP}^{\text{iPr}}\text{B}^{\text{Ph}}$



Protocol

n-BuLi (2.5M in hexane, 5.2 mL, 12.9 mmol) and dichlorophenylborane (0.84 mL, 6.5 mmol) were successively added at -40°C and -78°C respectively to a solution of *o*- $\text{iPr}_2(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Br}$ (3.49 g, 12.9 mmol) in toluene (20 mL). After warming to room temperature, the volatiles were removed by filtration, the residue was dissolved in diethyl ether (20 mL) and the salts were removed by filtration. After removing the solvent, ligand $\text{DP}^{\text{iPr}}\text{B}^{\text{Ph}}$ (2.04 g, 70%) was obtained as a white solid. Colorless crystals suitable for X-Ray crystallography can be obtained from a saturated CH_2Cl_2 solution at -30°C .

Characterisation

Solution NMR :

^{31}P NMR (C_6D_6 , 162.0 MHz) $\delta = 11.0$.

^{11}B NMR (C_6D_6 , 128.4 MHz) $\delta = 43.1$.

Solid state NMR :

^{31}P NMR: $\delta = -2.0$ (s, $W_{1/2} = 49.0$ Hz).

^{11}B NMR: $\delta = 71.0$.

^1H NMR (400.1 MHz, C_6D_6) $\delta = 8.62$ (d, 2H, $^3J(\text{H,H})=7.2$ Hz, CH_{arom}), 7.79 (d, 2H, $^3J(\text{H,H})=5.6$ Hz, CH_{arom}), 7.56 (pseudo-t, 2H, $^3J(\text{H,H})=7.2$ Hz, CH_{arom}), 7.43 (dd, 2H, $^3J(\text{H,H})=7.2$ Hz, $J(\text{H,P})=5.2$ Hz, CH_{arom}), 7.32 (pseudo-t, 2H, $^3J(\text{H,H})=7.2$ Hz, CH_{arom}), 7.25 (m, 3H, CH_{arom}), 2.04 (septd, 4H, $^3J(\text{H,H})=7.0$ Hz, $^2J(\text{H,P})=14.0$ Hz, CH_{iPr}), 1.06 (dd, 12H, $^3J(\text{H,H})=7.0$ Hz, $^3J(\text{H,P})=13.8$ Hz, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 0.87 (dd, 12H, $^3J(\text{H,H})=7.0$ Hz, $^3J(\text{H,P})=13.8$ Hz, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$).

^{13}C NMR (100.6 MHz, C_6D_6) $\delta = 160.4$ (d, $^1J(\text{C,P})=43.0$ Hz, two PC_{ipso}), 147.7 (s, BC_{ipso} , BPh), 137.4 (s broad, two BC_{ipso}), 137.3 (s, two CH_{arom}), 136.0 (pseudo-t, $J(\text{C,P})=25.0$ Hz, CH_{arom}), 131.0 (s, CH_{arom}), 129.2 (s, CH_{arom}), 128.7 (s, CH_{arom}), 127.6 (s, two CH_{arom}), 126.8 (s, CH_{arom}), 25.7 (pseudo-t, $^1J(\text{C,P})=4.0$ Hz, CH_{iPr}), 20.3 (pseudo-t, $^2J(\text{C,P})=3.8$ Hz, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 20.1 (pseudo-t, $^2J(\text{C,P})=6.6$ Hz, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$).

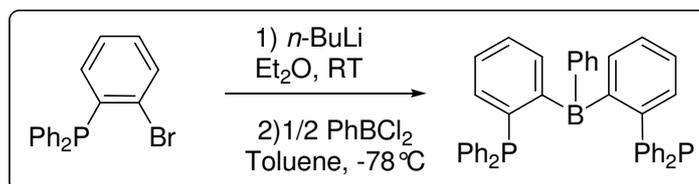
MS (ESI^+) m/z : 474 $[\text{M}]^+$ (5), 431 $[\text{M} - \text{iPr}]^+$ (40), 388 $[\text{M} - 2 \text{iPr}]^+$ (5), 357 $[\text{M} - \text{P}(\text{iPr})_2]^+$ (10).

¹ S. Bontemps, G. Bouhadir, P. W. Dyer, K. Miqueu, D. Bourissou, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5149-5151

HRMS (ESI) calcd for [M-1] C₃₀H₄₂BP₂: 475.2855, found: 475.2892.

m.p. 95-97°C.

Synthesis of ligand DP^{Ph}B^{Ph}



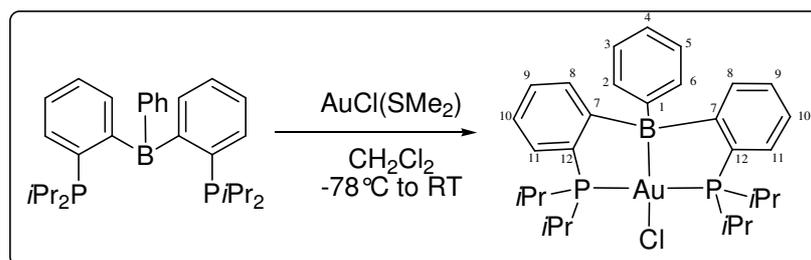
Protocol

To a solution of (2-bromophenyl)diphenylphosphane (1.00 g, 2.93 mmol) in Et₂O (20 mL) was added at room temperature a solution of *n*BuLi (1.6 M) in hexanes (2.0 mL, 3.22 mmol). A white precipitate appeared and the supernatant was removed by filtration. The residue was then cooled down to -78°C and dissolved in 15 mL of toluene. PhBCl₂ (161 μL, 1.25 mmol) was immediately added and the suspension was slowly warmed up to room temperature. After filtration, toluene was removed under vacuo and the ligand DP^{Ph}B^{Ph} (600 mg, 79 %) was obtained as a white powder.

Characterisation

³¹P NMR (121.5 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = -6.1 ppm.

Synthesis of complex $(\text{DP}^{\text{iPr}}\text{B}^{\text{Ph}})\text{AuCl}$



Protocol

A solution of ligand $\text{DP}^{\text{iPr}}\text{B}^{\text{Ph}}$ (600 mg, 1.26 mmol) in CH_2Cl_2 (5 mL) was added to a suspension of $\text{AuCl}(\text{SMe}_2)$ (371 mg, 1.26 mmol) in CH_2Cl_2 (5 mL) at room temperature. The suspension turned limpid pale yellow. After stirring for 15 minutes, the reaction mixture was filtrated quickly on SiO_2 or Al_2O_3 , and the volatile components were removed under vacuo. Complex $(\text{DP}^{\text{iPr}}\text{B}^{\text{Ph}})\text{AuCl}$ was isolated as an air-stable solid (899 mg, 90%). Colorless crystals suitable for X-ray crystallography were obtained from a saturated pentane solution at room temperature.

Characterisation

^{31}P NMR (202.5 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta = 73.2$ ppm.

^{11}B NMR (160.5 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta = 24.6$ ppm.

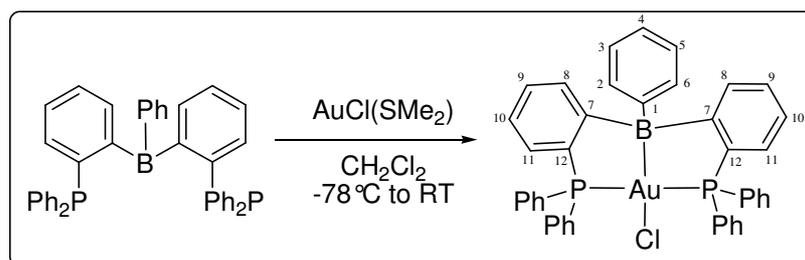
^1H NMR (500.3 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta = 7.53$ (d, $^3J(\text{H,H})=7.4$ Hz, 2H, H_6), 7.49 (pseudo-t, $^3J(\text{H,H})=7.6$ Hz, $J(\text{H,P})=3.8$ Hz, 2H, H_3), 7.40 (pseudo-tq, $^3J(\text{H,H})=7.4$ Hz, $^4J(\text{H,H})=1.3$ Hz, $J(\text{H,P})=1.3$ Hz, 2H, H_5 or H_4), 7.28 (pseudo-tq, $^3J(\text{H,H})=7.4$ Hz, $^4J(\text{H,H})=1.3$ Hz, $J(\text{H,P})=1.3$ Hz, 2H, H_9 or H_{10}), 7.06–7.00 (m, 3H, $\text{H}_{3,5}$ and H_4), 6.96–6.94 (m, 2H, $\text{H}_{2,6}$), 3.08 (septd, $^3J(\text{H,H})=7.0$ Hz, $^2J(\text{H,P})=3.0$ Hz, 2H, CH_{iPr}), 2.50 (septd, $^3J(\text{H,H})=7.3$ Hz, $^2J(\text{H,P})=4.0$ Hz, 2H, CH_{iPr}), 1.40 (pseudo-t, $^3J(\text{H,H})=7.0$ Hz, $^3J(\text{H,P})=8.4$ Hz, 6H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 1.41 (pseudo-t, $^3J(\text{H,H})=7.3$ Hz, $^3J(\text{H,P})=7.1$ Hz, 6H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 1.31 (pseudo-t, $^3J(\text{H,H})=7.3$ Hz, $^3J(\text{H,P})=7.5$ Hz, 6H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 1.14 (pseudo-t, $^3J(\text{H,H})=7.0$ Hz, $^3J(\text{H,P})=7.2$ Hz, 6H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$).

^{13}C NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta = 163.0$ (br, C_7), 154.0 (br, C_1), 133.7 (s, $\text{C}_{2,6}$), 132.4 (pseudo-t, $J(\text{C,P})=25.3$ Hz, C_{12}), 131.9 (pseudo-t, $J(\text{C,P})=11.7$ Hz, C_8), 130.9 (pseudo-t, $J(\text{C,P})=2.4$ Hz, C_{11}), 130.4 (s, C_9 or C_{10}), 127.2 (s, C_4), 126.2 (pseudo-t, $J(\text{C,P})=2.4$ Hz, C_{10} or C_9 and $\text{C}_{3,5}$), 26.5 (pseudo-t, $J(\text{C,P})=14.1$ Hz, CH_{iPr}), 26.4 (pseudo-t, $J(\text{C,P})=13.6$ Hz, CH_{iPr}), 18.9 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 18.7 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 18.0 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$).

MS (ESI^+) m/z (%): 707.5 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (< 1), 671.3 $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ (100).

HRMS (ESI^+) calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{41}\text{AuBP}_2$: 671.2442, found: 671.2451. **m.p.** 183–185°C.

Synthesis of complex $(\text{DP}^{\text{Ph}}\text{B}^{\text{Ph}})\text{AuCl}$



Protocol

A solution of $\text{DP}^{\text{Ph}}\text{B}^{\text{Ph}}$ (600 mg, 0.94 mmol) in CH_2Cl_2 (5 mL) was added at room temperature to a suspension of $\text{AuCl}(\text{SMe}_2)$ (261 mg, 0.88 mmol) in CH_2Cl_2 (5 mL). The suspension turned limpid pale yellow. After stirring for 15 minutes, the volatile components were removed under vacuo and complex $(\text{DP}^{\text{Ph}}\text{B}^{\text{Ph}})\text{AuCl}$ was isolated as an air-stable solid (622 mg, 84%). Colorless crystals suitable for an X-ray analysis were obtained from a saturated CH_2Cl_2 /pentane solution at -40°C .

Characterisation

^{31}P NMR (202.5 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta = 52.8$.

^{11}B NMR (160.5 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta = 28.5$.

^1H NMR (500.3 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta = 7.90$ (m, 6H), 7.57–7.33 (m, 22H), 6.76 (m, 1H, H_4), 6.63 (m, 4H, $\text{H}_{2,6}$ and $\text{H}_{3,5}$).

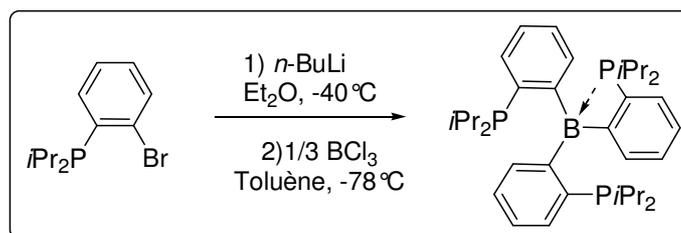
^{13}C NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta = 161.3$ (pseudo-t, $J(\text{P},\text{C})=22.6$ Hz, C_7), 148.7 (s, C_1), 134.7 (s, $\text{C}_{3,5}$), 134.4 (pseudo-t, $J(\text{P},\text{C})=6.3$ Hz, CH_{arom}), 133.5 (pseudo-t, $J(\text{P},\text{C})=7.5$ Hz, CH_{arom}), 133.3 (pseudo-t, $^3J(\text{P},\text{C})=2.5$ Hz, C_8), 132.4 (pseudo-t, $^2J(\text{P},\text{C})=12.6$ Hz, C_{11}), 131.3 (s, C_{10} or C_9), 131.1 (s, CH_{arom}), 131.1 (pseudo-t, $^1J(\text{P},\text{C})=27.7$ Hz, C_{12}), 131.0 (s, C_{10} or C_9), 129.1 (pseudo-t, $J(\text{P},\text{C})=20.1$ Hz, $\text{PC}_{\text{ipso}(\text{Ph})}$), 128.8 (pseudo-t, $J(\text{P},\text{C})=6.3$ Hz, CH_{arom}), 128.9 (pseudo-t, $J(\text{P},\text{C})=5.0$ Hz, CH_{arom}), 127.0 (s, C_{10}), 127.0 (pseudo-t, $J(\text{P},\text{C})=8.8$ Hz, CH_{arom}), 126.9 (s, $\text{C}_{2,6}$), 126.9 (s, CH_{arom}).

MS (ESI^+) m/z (%): 807.5 $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ (100).

HRMS (ESI^+) calcd for $\text{C}_{42}\text{H}_{33}\text{AuBP}_2$: 807.1816, found: 807.1853.

m.p. 175–178°C (decomposition).

Synthesis of ligand TP^{iPr}B



Protocol

(improvement of protocol described by Sébastien Bontemps¹)

n-BuLi (1.6M in hexane, 2.3 mL, 3.7 mmol) and trichloroborane (1M in hexane, 1.2 mL, 1.2 mol) were successively added at -40°C and -78°C respectively to a solution of *o*-*i*Pr₂(C₆H₄)Br **1** (1g, 3.7 mmol) in toluene (10mL). After warming to room temperature, the salts were removed by filtration. After removal of the volatiles under vacuum, ligand **TPB** was obtained as a white solid (630 mg, 90 %). Colorless crystals suitable for X-Ray crystallography can be obtained from a saturated CH₂Cl₂ / pentane solution at -30°C.

Characterisation¹

Solution NMR:

³¹P NMR (202.5 MHz, THF-d⁸): δ = 4.9.

¹¹B NMR (160.5 MHz, THF-d⁸): δ = 50.1.

³¹P{¹H} NMR (202.5 MHz, 173 K, THF-d⁸): δ = 26.1 (s, 1P), -2.9 (s, 2P).

¹H NMR (500.3 MHz, THF-d⁸) δ = 7.87 (s, 1H, H_{arom}), 7.45 (m, 1H, H_{arom}), 7.23 (m, 2H, H_{arom}), 2.02 (septd, 2H, ³J(H,H) = 7.1 Hz, ²J(H,P) = 6.2 Hz, CH_{*iPr*}), 1.03 (dd, 6H, ³J(H,H) = 7.1 Hz, ³J(H,P) = 11.3 Hz, CH_{*3iPr*}), 0.90 (dd, 6H, ³J(H,H) = 7.1 Hz, ³J(H,P) = 12.9 Hz, CH_{*3iPr*}).

¹³C{¹H} NMR (125.8 MHz, THF-d⁸) δ = 158.9 (s broad, BC_{ipso}), 139.2 (d, ¹J(C,P) = 21.9 Hz, PC_{ipso}), 135.5 (s, CH_{arom}), 130.7 (s, CH_{arom}), 127.3 (s, CH_{arom}), 126.5 (s, CH_{arom}), 24.1 (d, ¹J(C,P) = 12.1 Hz, CH_{*iPr*}), 20.7 (d, ²J(C,P) = 15.1 Hz, CH_{*3iPr*}).

Solid state NMR:

³¹P NMR : δ = 28.5 (s, W_{1/2} = 86 Hz), 1.0 (s, W_{1/2} = 42 Hz), -1.1 (s, W_{1/2} = 50 Hz).

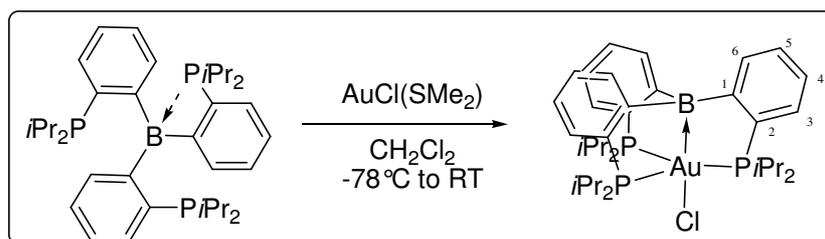
¹¹B NMR : δ = 13.0.

MS (ESI⁺) *m/z* (%): 547 [M - *iPr*]⁺ (30), 473 [M - PiPr₂]⁺ (100), 387 [M - 2(*iPr*) - PiPr₂]⁺ (40).

HRMS (ESI) calcd for [M-1] C₃₆H₅₅BP₃: 591.3610, found: 591.3649.

m. p. 118-120°C.

Synthesis of complex (TPB)AuCl¹



Protocol

To a suspension of (Me₂S)AuCl (74 mg, 0.25 mmol) in CH₂Cl₂ (5 mL) was added a solution of **TPB** (148 mg, 0.25 mmol) in CH₂Cl₂ (10 mL) at room temperature. After subsequent stirring for 30 minutes, volatiles were removed and the residue was extracted with 4x10 mL of diethyl ether. Colorless crystals of complex **(TPB)AuCl** (179 mg, 92%) were obtained from a saturated diethyl ether solution at 4°C.

Characterisation

³¹P NMR (202.5 MHz, 298 K, THF-d⁸): δ = 47.6.

¹¹B NMR (160.5 MHz, 298 K, THF-d⁸): δ = 27.7.

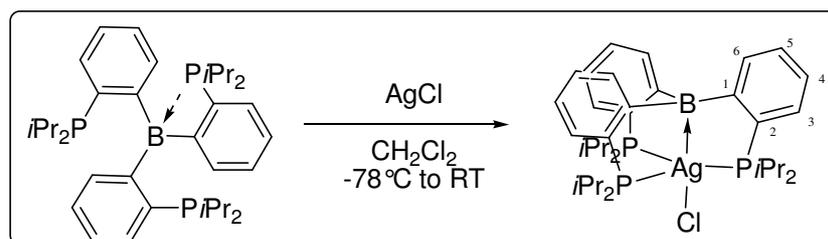
¹H NMR (500.3 MHz, 298 K, CDCl₃): δ = 7.43 (d, 3H, ³J(H,H)=7.4 Hz, H₆), 7.32 (d, 3H, ³J(H,H)=7.4 Hz, H₃), 7.19 (pseudo-t, 3H, ³J(H,H)=7.4 Hz, H₄), 7.12 (pseudo-t, 3H, ³J(H,H)=7.4 Hz, H₅), 3.14 (br, 3H, CH_{iPr}), 2.26 (br, 3H, CH_{iPr}), 1.66 (br, 9H, CH_{3iPr}), 1.42 (br, 9H, CH_{3iPr}), 1.11 (br, 9H, CH_{3iPr}), -0.07 (br, 9H, CH_{3iPr}).

¹³C{¹H} NMR (125.8 MHz, 298 K, THF-d⁸): δ = 165.0 (m, C₁), 134.0 (m, C₂), 132.4 (m, C₃), 129.9 (s, C₆), 128.8 (s, C₄), 124.8 (s, C₅), 26.8 (br, CH_{iPr}), 26.3 (br, CH_{iPr}), 18.5 (br, CH_{3iPr}), 18.1 (br, CH_{3iPr}), 17.0 (br, 2C, CH_{3iPr}).

HRMS (ESI⁺) calcd for C₃₆H₅₄AuBP₃: 787.3197, found: 787.3157.

m.p.: 192.8–193.0 °C (decomposition).

Synthesis of complex (TPB)AgCl



Protocol

To a suspension of AgCl (16 mg, 0.11 mmol) in CH₂Cl₂ (1 mL) was added a solution of **TPB** (65 mg, 0.11 mmol) in CH₂Cl₂ (3 mL) at 0°C. After subsequent stirring for 10 minutes, volatiles were removed to afford **(TPB)AgCl** (73 mg, 90%) as a white powder. X-ray quality crystals were obtained from a saturated dichloromethane solution at -10°C.

Characterisation

³¹P NMR (121.5 MHz, BrC₆D₅): δ=26.9 (¹J(¹⁰⁷Ag,P)=259 Hz, ¹J(¹⁰⁹Ag,P)=300 Hz, W_{1/2}=4.5Hz).

¹¹B NMR (160.5 MHz, CDCl₃): δ = 53.8.

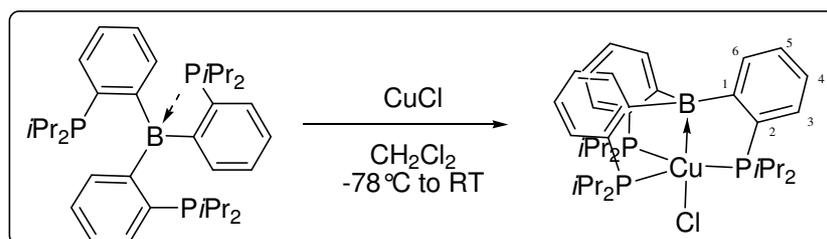
¹H NMR (500.3 MHz, CDCl₃): δ = 7.48 (br, 3H, H₆), 7.26 (m, 6H, H₅ and H₄), 6.97 (br, 3H, H₃), 2.74 (br, 3H, CH_{iPr}), 1.97 (m, 3H, CH_{iPr}), 1.61 (br, 9H, CH_{3iPr}), 1.37 (br, 9H, CH_{3iPr}), 1.00 (br, 9H, CH_{3iPr}), 0.13 (br, 9H, CH_{3iPr}).

¹³C{¹H} NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 160.6 (br, C₁), 134.7 (br, C₂), 132.7 (br, C₃), 131.9 (m, C₆), 128.9 (s, C_{5or4}), 127.2 (s, C_{4or5}), 25.7 (br, CH_{iPr}), 24.8 (br, CH_{iPr}), 19.8 (br, CH_{3iPr}), 18.9 (br, CH_{3iPr}), 18.3 (br, CH_{3iPr}), 17.4 (br, CH_{3iPr}).

HRMS (ESI+) calcd for C₃₆H₅₄BP₃Ag: 697.2582, found: 697.2640.

m.p. 235°C.

Synthesis of complex (TPB)CuCl



Protocol

To a suspension of CuCl (22 mg, 0.22 mmol) in CH₂Cl₂ (2 mL) was added a solution of **TPB** (130 mg, 0.22 mmol) in CH₂Cl₂ (5 mL) at room temperature. The solution turned immediately yellow. After subsequent stirring for 10 minutes, volatiles were removed and the residue was washed with pentane (1 mL). Removal of the residual solvent afforded **(TPB)CuCl** (114 mg, 75%) as a yellow powder. X-ray quality crystals were obtained from a saturated dichloromethane solution at -30°C.

Characterisation

³¹P NMR (202.5 MHz, C₆D₆): δ = 18.8 (W_{1/2}=32 Hz).

¹¹B NMR (160.5 MHz, C₆D₆): δ = 53.8.

¹H NMR (500.3 MHz, C₆D₆): δ = 7.35 (d br, 3H, ³J(H,H)=7.3 Hz, H₆), 7.21 (d br, 3H, ³J(H,H)=7.3 Hz, H₃), 7.16 (pseudo-t br, 3H, ³J(H,H)=7.3 Hz, H₄), 7.09 (pseudo-td br, 3H, ³J(H,H)=7.3 Hz, ⁴J(H,H)=1.5 Hz, H₅), 2.84 (br, 3H, CH_{iPr}), 2.10 (br, 3H, CH_{iPr}), 1.90 (br, 9H, CH_{3iPr}), 1.71 (br, 9H, CH_{3iPr}), 1.01 (br, 9H, CH_{3iPr}), 0.21 (br, 9H, CH_{3iPr}).

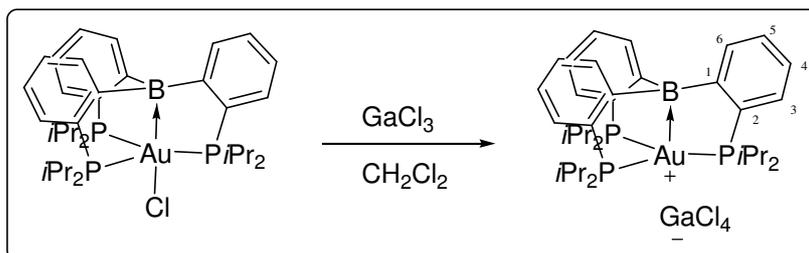
¹³C{¹H} NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 163.2 (m, C₁), 135.2 (m, C₂), 131.7 (m, C₃), 131.3 (s, C₆), 128.8 (s, C₄), 126.2 (s, C₅), 25.7 (br, CH_{iPr}), 25.4 (br, CH_{iPr}), 19.3 (s, CH_{3iPr}), 19.0 (s, CH_{3iPr}), 18.4 (s, CH_{3iPr}), 17.8 (s, CH_{3iPr}).

UV (Toluene): λ_{max} = 348, 404 nm.

HRMS (ESI+) calcd for C₃₆H₅₄BP₃Cu: 653.2827, found: 653.2850.

m.p. 285°C.

Synthesis of complex (TPB)Au⁺GaCl₄⁻



Protocol

To a solution of GaCl₃ (13 mg, 0.074 mmol) in CH₂Cl₂ (1 mL) was added a solution of (TPB)AuCl (60 mg, 0.074 mmol) in CH₂Cl₂ (3 mL) at room temperature. The solution turned immediately yellow. After subsequent stirring for 10 minutes, volatiles were removed and the residue was washed with pentane (5 mL). Removal of the residual solvent under vacuum afforded (TPB)Au⁺GaCl₄⁻ (61 mg, 84%) as a yellow powder. X-ray quality crystals were obtained from a saturated pentane/dichloromethane mixture at -30°C

Characterisation

³¹P NMR (202.5 MHz, CDCl₃): δ = 70.0 (W_{1/2}=141.5Hz).

¹¹B NMR (160.5 MHz, CDCl₃): δ = 56.6.

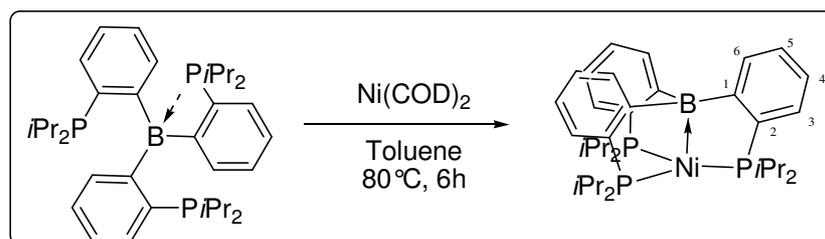
¹H NMR (500.3 MHz, CDCl₃): δ = 7.55 (br, 3H, H₆), 7.41 (pseudo-t br, 3H, ³J(H,H)=7.4 Hz, H₅), 7.37 (pseudo-t br, 3H, ³J(H,H)=7.3 Hz, H₄), 7.12 (d br, 3H, ³J(H,H)=7.3 Hz, H₃), 3.10 (br, 3H, CH_{iPr}), 2.61 (br, 3H, CH_{iPr}), 1.52 (br, 9H, CH_{3iPr}), 1.40 (br, 9H, CH_{3iPr}), 0.86 (br, 9H, CH_{3iPr}), 0.52 (br, 9H, CH_{3iPr}).

¹³C{¹H} NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 157.4 (br, C₁), 131.1 (br, C₃), 131.0 (s, C₆), 130.7 (br, C₂), 130.4 (s, C₄), 128.1 (s, C₅), 27.8 (br, CH_{iPr}), 27.3 (br, CH_{iPr}), 21.9 (br, CH_{3iPr}), 19.6 (br, CH_{3iPr}), 18.6 (br, CH_{3iPr}), 18.1 (br, CH_{3iPr}).

HRMS (ESI+) calcd for C₃₆H₅₄BP₃Au: 787.3197, found: 787.3200.

m.p. 352–354°C.

Synthesis of complex (TPB)Ni²



Protocol

To a solution of Ni(COD)₂ (54.7 mg, 0.20 mmol) in toluene (2 mL) was added **TPB** (117 mg, 0.20 mmol) at room temperature. After subsequent stirring for 6 hours at 80°C, volatiles were removed and the residue was washed with 3x2 mL of cold *n*-pentane. Complex **(TPB)Ni** was obtained as a dark blue powder (106.5 mg, 82%) from a saturated toluene solution at -35°C. X-ray quality crystals were obtained by recrystallization from a toluene/pentane mixed solution at -35°C.

Characterisation

³¹P NMR (161.8 MHz, 298 K, C₆D₆): δ = 35.0 (W_{1/2}=2.5Hz).

¹¹B NMR (160.5 MHz, 298 K, C₆D₆): δ = 15.9.

¹³C{¹H} NMR (100.5 MHz, 298 K, C₆D₆): δ = 164.3 (br, C₁), 140.2 (m, C_{arom}), 129.7 (m, C_{arom}), 127.9 (s, C_{arom}), 127.6 (s, C_{arom}), 124.6 (s, C_{arom}), 29.7 (br, CH_{iPr}), 27.3 (br, CH_{iPr}), 25.8 (br, CH_{3iPr}), 19.9 (br, CH_{3iPr}), 19.4 (br, 2CH_{3iPr}).

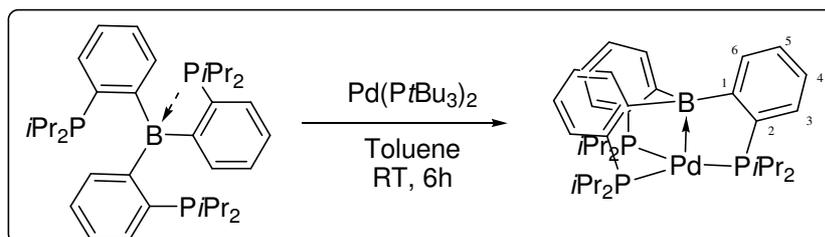
¹H NMR (399.8 MHz, 298 K, C₆D₆): δ = 7.48 (br, 3H, H_{arom}), 7.28 (br, 3H, H_{arom}), 7.04 (br, 6H, H_{arom}), 2.66 (br, 3H, CH_{iPr}), 2.28 (br, 3H, CH_{iPr}), 1.39 (br, 9H, CH_{3iPr}), 1.29 (br, 9H, CH_{3iPr}), 1.05 (br, 9H, CH_{3iPr}), 0.34 (br, 9H, CH_{3iPr}).

UV (Toluene): λ_{max} = 572 nm.

HRMS (ESI+) calcd for C₃₆H₅₄BP₃Ni: 648.2885, found: 648.2910.

m.p. 159–160°C.

Synthesis of complex (TPB)Pd Erreur ! Signet non défini.



Protocol

To a solution of $\text{Pd}(\text{PtBu}_3)_2$ (53.8 mg, 0.106 mmol) in toluene (2 mL) was added **TPB** (68.3 mg, 0.116 mmol) at room temperature. After subsequent stirring for 6 hours at room temperature, volatiles were removed and the residue was washed with 3x2 mL of cold *n*-pentane. Complex **(TPB)Pd** was obtained as an orange powder (58.5 mg, 80%) from a saturated toluene solution at -35°C . X-ray quality crystals were obtained by recrystallization from a toluene/pentane mixed solution at -35°C .

Characterisation

^{31}P NMR (161.8 MHz, 298 K, C_6D_6): $\delta = 41.3$ ($W_{1/2}=2.4$ Hz).

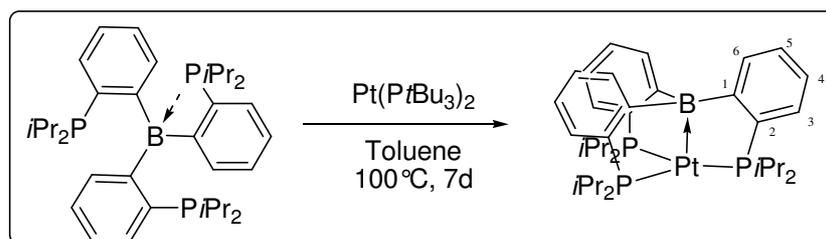
^{11}B NMR (160.5 MHz, 298 K, C_6D_6): $\delta = 27.3$.

^1H NMR (399.8 MHz, 298 K, C_6D_6): $\delta = 7.35$ (m, 6H, H_{arom}), 7.05 (m, 6H, H_{arom}), 2.44 (br, 3H, $\text{CH}_{i\text{Pr}}$), 2.17 (br, 3H, $\text{CH}_{i\text{Pr}}$), 1.43 (br, 9H, $\text{CH}_{3i\text{Pr}}$), 1.31 (br, 9H, $\text{CH}_{3i\text{Pr}}$), 0.78 (br, 9H, $\text{CH}_{3i\text{Pr}}$), 0.55 (br, 9H, $\text{CH}_{3i\text{Pr}}$) (One carbon resonance in aromatic range might be overlapped with the solvent peak.).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.5 MHz, 298 K, C_6D_6): $\delta = 167.2$ (br, C_1), 138.5 (m, C_{arom}), 133.2 (m, C_{arom}), 129.1 (s, C_{arom}), 125.0 (s, C_{arom}), 28.6 (br, $\text{CH}_{i\text{Pr}}$), 27.9 (br, $\text{CH}_{i\text{Pr}}$), 24.0 (br, $\text{CH}_{3i\text{Pr}}$), 20.2 (br, $\text{CH}_{3i\text{Pr}}$), 19.9 (br, $\text{CH}_{3i\text{Pr}}$), 19.0 (br, $\text{CH}_{3i\text{Pr}}$).

UV (Toluene): $\lambda_{\text{max}} = 448, 511$ nm.

Synthesis of complex (TPB)Pt ¹



Protocol

To a solution of Pt(PtBu₃)₂ (51.5 mg, 0.086 mmol) in toluene (5 mL) **TPB** (55 mg, 0.094 mmol) was added. After subsequent stirring for 7 days at 100°C, the volatiles were removed and the residue was washed with 3×2 mL of cold *n*-pentane. Red powder of **(TPB)Pt** (48 mg, 72%) was obtained from a saturated toluene solution at -35°C.

Characterisation

³¹P NMR (161.8 MHz, 298 K, C₆D₆ D₆): δ = 79.4 (¹J_{P-Pt} = 3578 Hz).

¹¹B NMR (160.5 MHz, 298 K, C₆D₆ D₆): δ = 18.2.

¹⁹⁵Pt NMR (107.2 MHz, C₇D₈, 287 K) : δ = -3623 (¹J_{Pt-P} = 3578 Hz).

¹H NMR (399.8 MHz, 298 K, C₆D₆ D₆): δ = 7.52 (d, 3H, ³J(H,H)=7.6 Hz, H₆), 7.43 (br, 3H, H₃), 7.05 (m, 6H, H₄ and H₅), 2.65 (br, 6H, CH_{iPr}), 1.38 (br, 18H, CH_{3iPr}), 0.96 (br, 9H, CH_{3iPr}), 0.34 (br, 9H, CH_{3iPr}).

¹³C{¹H} NMR (100.5 MHz, 298 K, C₆D₆ D₆): δ = 164.8 (br, C₁), 138.9 (m, aromatic-C), 130.0 (m, aromatic-C), 124.1 (s, aromatic-C), 34.1 (br, CH_{iPr}), 29.4 (br, CH_{iPr}), 23.4 (br, CH_{3iPr}), 20.4 (br, CH_{3iPr}), 19.3 (br, CH_{3iPr}), 18.9 (br, CH_{3iPr}), two aromatic resonances are ostensibly obscured by the solvent resonance of C₆D₆.

UV (Toluene): λ_{max} = 541 nm.

Mössbauer Analysis

Protocol

A $^{197}\text{Pt}/\text{Pt}$ Mössbauer source (197 MBq) was prepared by neutron irradiation of a 44 mg disc of enriched ^{196}Pt in the JRR-4 reactor of Japan Atomic Energy Agency. Gold-197 Mössbauer spectra were measured at 12 K on a Wissel Mössbauer measuring system consisting of MDU-1200, DFG-1200 and MVT-1000. During the measurement both the source and the sample containing $200 \text{ mgAu}\cdot\text{cm}^{-2}$ were kept at 12 K in a cryostat equipped with a closed-cycle refrigerator. The 77.3 keV γ -rays were counted with a pure-germanium detector. The Doppler velocity was measured with a Mössbauer velocity calibrator (MVC-450). The spectra were computer-fitted using a conventional Lorentzian absorption model. The isomer shift is given relative to the $^{196}\text{Pt}/\text{Pt}$ source at 12 K.

List of Gold complexes used for the determination of the oxidation number

	Complexes *	Coordinnence	IS # (mm/s)	QS (mm/s)	ref
▲	DP^{iPr}BAuCl †	4	4.53	7.53	this work
	DP^{Ph}BAuCl †	4	4.62	7.73	this work
■ Au (I)	(Ph ₃ P) ₃ AuCl	4	1.18	4.38	3
	(Ph ₃ P) ₃ Au(SnCl ₃)	4	1.64	3.57	4
	(<i>cis</i> -Ph ₂ PCH = CHPh ₂)(AuCl) ₂ †	2	3.43	6.94	5
	(dppm)(AuCl) ₂	2	3.74	7.03	11
	(<i>trans</i> -Ph ₂ PCH = CHPh ₂)(AuCl)	2	3.74	7.46	11
	dppf(AuCl) ₂	2	3.81	6.93	6
	(dppa)(AuCl) ₂	2	3.91	7.06	7
	(Ph ₃ P)AuCl	2	4.05	7.52	8
	(Et ₃ P) ₂ AuCl	3	4.25	8.93	10
	(Cy ₃ P)AuCl	2	4.43	7.59	14
	Au(PMePh ₂) ₂ ·PF ₆	2	4.75	9.69	14
	Au(PPh ₃) ₂ ·PF ₆	2	5.06	9.43	14
	Au(PEt ₃) ₂ ·PF ₆	2	5.40	10.18	14
	[Au(C ₆ H ₄ PPh ₂) ₂] [†]	2	5.75	9.58	9
◆ Au(III)	(Ph ₂ PCMe ₂ PPh ₂)(AuCl ₃) ₂	4	2.41	2.00	10
	(Ph ₂ PNMePPh ₂)(AuCl ₃) ₂	4	2.95	2.45	11
	BrAu(dppm)AuBr ₂ Cl	4	3.09	2.81	16
	(Ph ₃ P)AuCl ₃	4	3.28	3.25	12
	(dppm)(AuBr ₂ Cl) ₂	4	4.01	2.68	16
	(Ph ₂ MeP)AuMe ₂ Cl	4	5.27	6.33	13
	(Ph ₃ P)AuMe ₂ Cl	4	5.28	6.32	18
	Cl ₃ Au(PPh ₂ C ₆ H ₃ CH ₃)AuCl(C ₆ H ₃ CH ₃ PPh ₂) [†]	4	5.48 3.12	5.87 2.79	14

* dppm = Ph₂PCH₂PPh₂, dppf = 1, 1'-(Ph₂P)ferrocene, dppa = Ph₂PNHPPPh₂

IS values are given relative to Au foil

† Obtained by adding +1.22 mm/s to the IS values relative to the $^{197}\text{Pt}/\text{Pt}$ source

Computational details

Part B. « Description de l'interaction Au→B : coordination de deux diphosphine borane sur un fragment d'Au(I) »¹⁵

Gold and phosphorus were treated with a Stuttgart–Dresden pseudopotential in combination with their adapted basis set.¹⁶ In all cases, the basis set has been augmented by a set of polarization function (f for Au and d for P).¹⁷ Carbon, boron and hydrogen atoms have been described with a 6–31G(d,p) double- ζ basis set.¹⁸ Calculations were carried out at the DFT level of theory using the hybrid functional B3PW91.¹⁹ Geometry optimisations were carried out without any symmetry restrictions, the nature of the *extrema* (*minimum*) was verified with analytical frequency calculations. All these computations have been performed with the Gaussian 98²⁰ suite of programs. The electronic density has been analyzed using the Natural Bonding Analysis (NBO) technique.²¹

Part C. « Etude d'une série isoélectronique de complexes d10 de triphosphines borane : Evaluation de la basicité des Métaux via l'interaction M→B »²²

Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, P and Cl were treated with a Stuttgart–Dresden pseudopotential in combination with their adapted basis set.¹⁶ In all cases, the basis set has been augmented by a set of polarization function (f for Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, and d for P, Cl).¹⁷ Carbon, Boron and Hydrogen atoms have been described with a 6–31G(d,p) double- ζ basis set.¹⁸ Calculations were carried out at the DFT level of theory using the hybrid functional B3PW91.¹⁹ Geometry optimisations were carried out without any symmetry restrictions, the nature of the *extrema* was verified with analytical frequency calculations. All these computations have been performed with the Gaussian 03²⁰ suite of programs. The UV/Visible spectra were calculated within the Time-dependent DFT formalism available in the Gaussian code. ¹¹B NMR chemical shifts were evaluated by employing the direct implementation of the Gauge Including Atomic Orbitals (GIAO) method²³ at the B3PW91 density functional level of theory, using as reference the corresponding BF₃·OEt₂ ($\delta^{11}\text{B} = 0$ ppm) shielding constant calculated at the same level of theory.

Including Atomic Orbitals (GIAO) method at the B3PW91 density functional level of theory, using as reference the corresponding BF₃·OEt₂ ($\delta^{11}\text{B} = 0$ ppm) shielding constant calculated at the same level of theory.

Références

- ¹ S. Bontemps, G. Bouhadir, W. G. Maxime, M. Chun-Hsing, C. Bruce, M. Foxman, L. Maron, Oleg V. Ozerov, D. Bourissou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1481-1484.
- ² M. Sircoglou, S. Bontemps, G. Bouhadir, N. Saffon, K. Miqueu, W. X. Gu, M. Mercy, C. H. Chen, B. M. Foxman, L. Maron, O. V. Ozerov, D. Bourissou, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16729-16738.
- ³ A. K. H. Al-Sa'ady, C. A. McAuliffe, K. Moss, R. V. Parish, R. Fields, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 491-493.
- ⁴ G. C. H. Jones, P. G. Jones, A. G. Maddock, M. J. Mays, P. A. Vergnano, A. F. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1440-1443.
- ⁵ C. A. McAuliffe, R. V. Parish, P. D. Randall, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1426-1430.
- ⁶ D. T. Hill, G. R. Girard, F. L. McCabe, R. K. Johnson, P. D. Stupik, J. H. Zhang, W. M. Reiff, D. S. Eggleston, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3529-3533.
- ⁷ L. S. Moore, R. V. Parish, R. Usón, A. Laguna, M. Laguna, M. N. Fraile, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 23-26.
- ⁸ P. G. Jones, A. G. Maddock, M. J. Mays, M. M. Muir, A. F. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1434-1439.
- ⁹ M. Takeda, M. Takahashi, Y. Ito, T. Takano, M. A. Bennett, S. K. Bhargava, *Chem. Lett.* **1990**, 543-546.
- ¹⁰ H. Schmidbaur, A. Wohlleben, F. E. Wagner, D. F. van der Vondel, G. P. van der Kelen, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 2758-2764.
- ¹¹ H. Schmidbaur, F. E. Wagner, A. Wohlleben-Hammer, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 496-500.
- ¹² J. S. Charlton, D. I. Nichols, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 1484-1488.
- ¹³ R. V. Parish, *Gold Bull.* **1982**, *15*, 51-63.
- ¹⁴ S. K. Bhargava, F. Mohr, M. Takahashi, M. Takeda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2001**, *74*, 1051-1053.
- ¹⁵ Computational study performed by Maxime Mercy, Laurent Marron and Karinne Miqueu.
- ¹⁶ a) D. Andrae, U. Haeussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123-141; b) A. Bergner, M. Dolg, W. Kuechle, H. Stoll, H. Preuss, *Mol. Phys.* **1993**, *80*, 1431-1441.
- ¹⁷ 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**, *208*, 111-114.
- ¹⁸ P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213-222.
- ¹⁹ A) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652; b) K. Burke, J. P. Perdew, W. Yang, *Electronic Density Functional Theory: Recent Progress and New Directions*, Dobson, J.F. ed.; Vignale, G. Das, M.P., **1998**.
- ²⁰ M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratman, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. K. Rabuck, Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, *Gaussian 98*; A.11 ed. Pittsburgh PA, **1998**.
- ²¹ A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899-926.
- ²² Computational study performed by Maxime Mercy and Laurent Marron

²³ (a) F. London, *J. Phys. Radium* **1937**, *8*, 3974–3976; (b) R. Ditchfield, *Mol. Phys.* **1974**, *27*, 789–807; (c) K. Wolinski, J. F. Hilton, P. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8251–8260.

Chapitre III

**Coordination de ligands ambiphiles
induisant une interaction multi
centres : Cuivre, Bore, Carbone(s)**

Table des matières

A. Introduction.....	85
1. Quelques différences entre le Cuivre et l'Or	85
2. Interactions Cu→B connues	86
B. Coordination de deux diphosphine boranes sur le Cu(I)	88
1. Synthèse et caractérisation des complexes (DPB)CuCl	88
a. Synthèse et caractérisation en solution	88
b. Caractérisation du complexe (DP ^{Ph} B ^{Ph})CuCl à l'état solide	89
c. Caractérisation du complexe (DP ^{Ar} B ^{Ph})CuCl à l'état solide	90
2. Contexte	91
3. Nature de l'interaction	93
C. Evolution du mode de coordination avec un Cuivre « appauvri » ?.....	96
1. Effet de la cationisation du Cuivre	96
a. Coordination du ligand sur un précurseur cationique	96
b. Cationisation du complexe neutre	98
2. Influence du ligand : coordination de monophosphine boranes.....	99
D. Bilan et perspectives.....	103
Références	104

A. Introduction

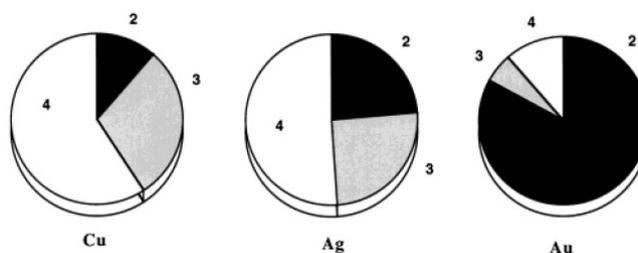
Dans l'étude précédente, nous avons soulevé que la structure cage des complexes de triphosphine borane contraignait, au moins en partie, la position du Bore vis à vis du Métal. Nous avons alors voulu dans ce travail, étudier l'influence du Métal sur le mode de coordination de ligands plus flexibles, comme les diphosphine boranes. Il peut être intéressant de remplacer l' Au par le Cu en raison des différences qu'ils peuvent présenter.

1. Quelques différences entre le Cuivre et l'Or

Le Cu est un métal moins basique que l' Au en raison des effets relativistes dont nous avons déjà discuté.^[1] Notre précédente étude sur les complexes (TPB)[M] a d'ailleurs permis de mettre en évidence une interaction M→B bien moins forte dans le cas du Cu que de l' Au.

D'autre part, les complexes de Cu(I) sont plus souvent rencontrés sous forme tri- et tétracoordinée que ceux de l' Au, les complexes linéaires de Cu(I) étant plus rares.

Figure 1 : Proportion des complexes de Cu(I), Ag(I), Au(I) en fonction du nombre de ligands coordonnés^[2]



On peut en particulier avancer comme explication que l'énergie nécessaire à la déformation de la sphère de coordination du métal pour passer d'une géométrie linéaire à trigonale, ou trigonale à tétraédrique est moins importante dans le cas du Cu que de l' Au^[2]. L'énergie requise pour pyramidaliser le Métal dans le cas du complexe (PH₃)₂MCl par exemple, est presque deux fois plus importante dans le cas de l' Au (12,3 kcal/mol) que du Cu (7,5 kcal/mol).^[2]

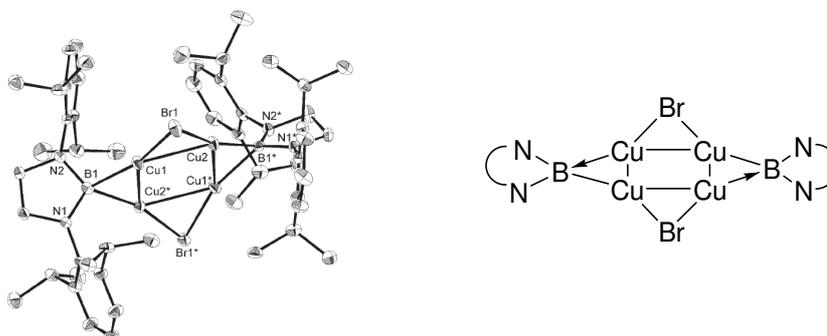
Une coordination tridente (P,P,B) d'un ligand diphosphine borane sur un fragment CuCl, conduisant à une géométrie tétraédrique semble donc favorable. Reste à savoir si avec seulement deux bras phosphine, le Cu sera suffisamment enrichi pour donner lieu à une interaction dative Cu→B déjà faible dans le cas du complexe (TPB)CuCl. Le cas échéant, on peut se demander quelle sera l'influence de cette interaction sur la géométrie observée. Rappelons que dans le cas des complexes d' Au(I) nous avons observé une géométrie plan carré.

2. Interactions Cu→B connues

Hormis le complexe (TPB)CuCl que nous avons caractérisé, seuls deux complexes comportant une interaction Cu→B ont été décrits.

On peut tout d'abord mentionner le complexe tétramétallique de boryl obtenu par Nozaki.^[3] Celui-ci peut en effet être décrit, par analogie avec les complexes décrits par Norman^[4], Marder^[5] et Braunschweig^[6] dont nous avons déjà discuté, comme un boryl ponté par deux Cu, via une liaison σ Cu₁-B et une liaison dative Cu₂→B,

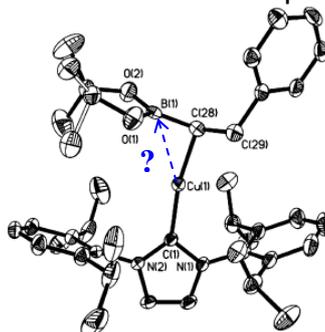
Figure 2 : Interaction Cu→B dans un complexe de boryl ponté ?



Le déplacement chimique en RMN ¹¹B de ce complexe est blindé de 7 ppm par rapport à celui d'un complexe de boryl monocuivreux décrit au cours du même travail. Les distances Cu-B (2,07 et 2,09 Å) sont légèrement plus longues que celle mesurées pour ce dernier, et bien plus courtes que la distance Cu-B de 2,51 Å du complexe (TPB)CuCl. On peut enfin noter que le B est légèrement pyramidalisé vis à vis de chaque Cu, avec des sommes des angles au Bore (CuBN + NBN + NBCu) valant 351 et 347°. Aucune investigation théorique n'a cependant été menée pour étudier une éventuelle interaction dative entre le Cu et le Bore du fragment boryl.

Le deuxième exemple est le complexe d' α -boroalkyl de Cu décrit par Sadighi,^[7] dans lequel le B en α du C coordiné sur le Cu, bien que parfaitement plan, semble former une interaction faible avec le Cu.

Figure 3 : Interaction Cu→B dans un complexe d' α -boroalkyl ?



En effet, la distance Cu-B de 2,61 Å, est comprise entre la somme des rayons covalents (2,16 Å) et la somme des rayons de Van der Waals (3,8 Å). De plus, un léger déplacement à champ fort est observé en RMN ^{11}B ($\Delta\delta = 1,3$ ppm), par rapport à l'isomère de coordination du complexe (où le carbone en β du bore est coordonné au cuivre) ne présentant pas de contact Cu...B.

Face au peu d'exemples permettant de décrire ce type d'interaction, il paraît donc intéressant d'étudier la capacité du Cuivre à céder de la densité électronique à un ligand Z avec des ligands moins riches et moins contraints géométriquement que le ligand TPB.

B. Coordination de deux diphosphine boranes sur le Cu(I)

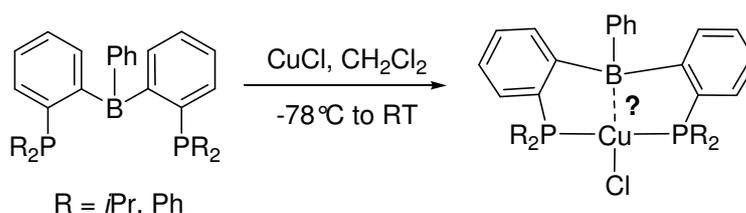
1. Synthèse et caractérisation des complexes (DPB)CuCl

Bien que les substituants des phosphores n'aient pas eu une grosse influence sur le mode de coordination des ligands DPB sur l'Au ou sur la force de l'interaction Au→B, nous nous sommes demandé si avec le Cu, susceptible de former une interaction Cu→B plus faible, la différence serait plus notable. Nous avons donc coordonné les deux diphosphine borane $DP^{iPr}B^{Ph}$ et $DP^{Ph}B^{Ph}$ sur le fragment CuCl.

a. Synthèse et caractérisation en solution

La synthèse de ces deux complexes est réalisée par ajout d'une solution du ligand dans le dichlorométhane à une suspension de CuCl dans le même solvant à $-78^{\circ}C$. En remontant en température la solution devient limpide et se teinte d'un jaune « fluorescent ».

Figure 4 : Synthèse des complexes de Diphosphine Borane Cuivre

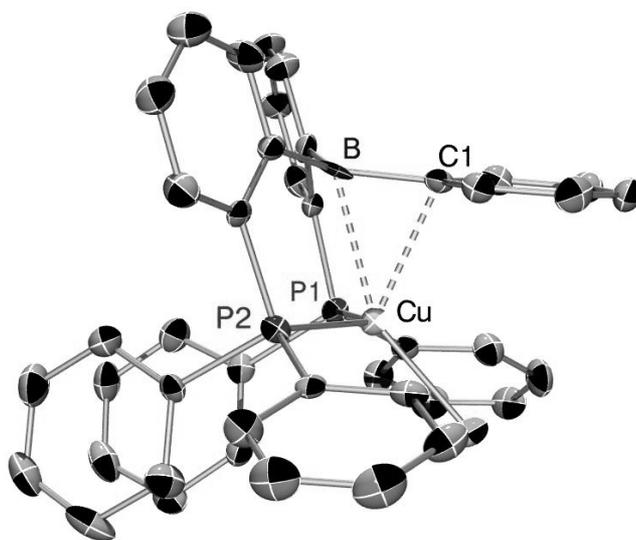


Les deux réactions sont suivies par RMN ^{31}P . Si le complexe $(DP^{iPr}B^{Ph})CuCl$ est obtenu très proprement ($\delta = 21,5$ ppm, 94 %), son analogue perphénylé n'est obtenu qu'à 43 % ($\delta = 3,4$ ppm) par précipitation d'une solution saturée d'un mélange dichlorométhane/éther. Les déplacements chimiques en RMN ^{31}P sont déblindés d'une dizaine de ppm par rapports aux ligands libres ($DP^{iPr}B^{Ph}$: 1 ppm et $DP^{Ph}B^{Ph}$: -6 ppm) et indiquent comme attendu, une coordination symétrique des deux bras phosphine. Ceux de la RMN ^{11}B sont très proches (56 et 55 ppm resp.) et sont bien plus déblindés que les signaux observés pour les complexes de $(DPB)AuCl$ (25 et 29 ppm), semblant indiquer une interaction Cu→B bien moins forte. Ces valeurs sont par ailleurs cohérente avec celle, légèrement plus blindée (54 ppm), obtenue pour le complexe $(TPB)CuCl$ dont le métal est enrichi par la présence d'un troisième bras phosphine. L'obtention de monocristaux a permis leur caractérisation à l'état solide.

b. Caractérisation du complexe (DP^{Ph}B^{Ph})CuCl à l'état solide

De manière assez inattendue le complexe présente une géométrie pseudo-tétraédrique ($\text{PCuP} = 124^\circ$, $\text{ClCuB} = 153^\circ$) supportée par une coordination symétrique η^2 de la liaison B-C_{ipso}(Ph) sur le cuivre. Les distances Cu-B et Cu-C sont quasi égales (2,40 et 2,36 Å resp.). Le rapport ($R_{d/\Sigma}$) de la distance Cu-B sur la somme des rayons covalents des deux atomes vaut 1,11, ce qui est légèrement plus long que la valeur obtenue pour le complexe d'or correspondant (1,06), mais reste révélateur d'une interaction Cu→B. La pyramidalisation du bore est également moins marquée : $356,1^\circ$ contre $343,8^\circ$ avec l'Au, mais rappelons que dans le cas des boryles pontés ($352,3$ - $357,4^\circ$), la pyramidalisation du bore est aussi très faible. On n'observe par contre, aucune modification de la longueur de la liaison B-C_{ipso} ; les 3 distances B-C_{Ar} étant égales à 1,60 Å, ou des longueurs de liaison au sein du phényl (1,38 à 1,41 Å comme dans le cas des espaceurs ou des phényl sur les P). Enfin, le carbone en *ipso* du bore (C_{ipso}) n'est pas pyramidalisé ($\Sigma C_\alpha = 359,9^\circ$) et le phényl est plan (les angles dièdre C-C-C-C n'excédant pas $2,15^\circ$). Les longueurs des liaisons P-Cu (2.24 Å) et Cu-Cl (2.23 Å) sont par ailleurs classiques pour un complexe (PR₃)₂CuCl.^[8]

Figure 5 : Structure obtenue par DRX du complexe (DP^{Ph}B^{Ph})CuCl



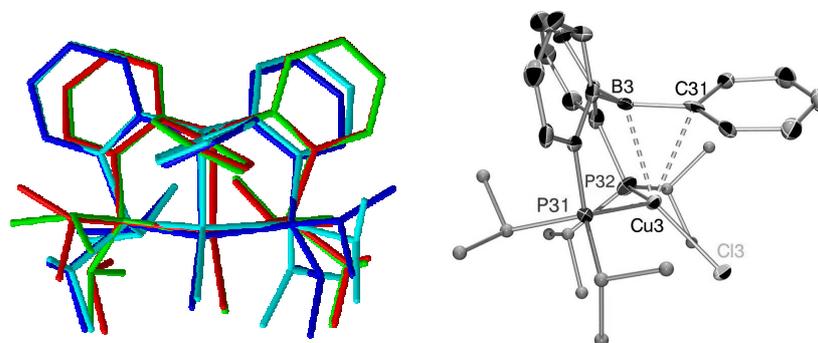
Ce mode de coordination semble montrer que le Cu n'est pas assez riche pour permettre une interaction η^1 Cu→B similaire aux interactions Au→B générées dans les complexes d'Au, en l'absence de contrainte stérique (le ligand DPB est en effet plus flexible que le ligand cage TPB). Cependant, la présence d'une interaction Cu-C_{ipso} permettrait un contact Cu-B plus court que dans le cas du complexe (TPB)CuCl (Cu-B = 2,51 Å).

c. Caractérisation du complexe (DP^{Pr}B^{Ph})CuCl à l'état solide

Le remplacement des bras PPh₂ par des bras P*i*Pr₂ plus donneurs a permis de mettre en évidence un mode d'interaction différent de celui observé dans le cas des complexes d'Au. La maille des cristaux obtenus pour le complexe (DP^{Pr}B^{Ph})CuCl contient quatre molécules aux géométries pseudo-tétraédriques légèrement différentes.

Trois présentent globalement une coordination η^2 dissymétrique de la liaison B-C_{ipso}, tandis que la quatrième présente une interaction η^2 symétrique. Pour plus de clarté nous décrirons ces trois premières géométries ensemble en commentant leurs valeurs moyennes. La quatrième géométrie sera commentée séparément.

Figure 6 : Superposition des 4 structures obtenues dans la maille cristalline du complexe (DP^{Pr}B^{Ph})CuCl et représentation de face et de profil de la géométrie présentant l'interaction la plus forte



La coordination η^2 dissymétrique observée dans les trois géométries les plus proches se traduit par une distance moyenne Cu-B de 2,49 Å ($R_{d/\Sigma} = 1,15$), et Cu-C_{ipso} de 2,66 Å ($R_{d/\Sigma} = 1,30$), toutes deux plus longues que celles mesurées pour le complexe (DP^{Ph}B^{Ph})CuCl. Le carbone en *ortho* du bore (C_{ortho}) est relativement plus distant que le C_{ipso}, avec une distance Cu-C_{ortho} moyenne de 2,88 Å ($R_{d/\Sigma} = 1,40$), mais il est plus proche que dans le complexe perphénylé (2,93 Å). Le bore est légèrement pyramidalisé ($\Sigma B_\alpha = 354,8^\circ$) tandis que le C_{ipso} (359,6°) et le phényl (angle dièdre C-C-C-C le plus grand : 4,6°) restent plans. Par ailleurs les distances B-C_{ipso} et C_{ipso}-C_{ortho} sont normales. Enfin l'angle PCuP (131,9°) est plus ouvert que dans le complexe (DP^{Ph}B^{Ph})CuCl, tandis que l'angle ClCuB est plus fermé (146,9°). Aucune anomalie particulière n'a été observée concernant les liaisons P-Cu ou Cu-Cl.

La 4^{ème} molécule présente une coordination η^2 quasi symétrique de la liaison B-C_{ipso} sur le cuivre, avec des contacts Cu-B de 2,38 Å ($R_{d/\Sigma} = 1,10$) et Cu-C_{ipso} de 2,42 Å ($R_{d/\Sigma} = 1,15$) très comparables à ceux observés dans le cas du complexe perphénylé. La distance Cu-C_{ortho} est quant à elle plus courte (2,75 Å, $R_{d/\Sigma} = 1,34$), elle est même comparable à la distance Cu-C_{ipso} observée dans les trois autres molécules présentes dans la maille. On pourrait donc considérer que la coordination se rapproche d'une interaction η^3 dissymétrique plutôt que

d'une interaction η^2 , même si aucune dissymétrisation des signaux du phényl n'a été observé par RMN en solution. On remarque par ailleurs que la distance B-C_{ipso} est très légèrement plus courte (1,57 contre 1,60 Å pour les deux autres distances B-C_{Ar}) ; par contre, la distance C_{ipso}-C_{ortho} n'est pas altérée. On note également que le bore est légèrement pyramidalisé (355,6°), tandis que le C_{ipso} reste plan (360,0°) ainsi que le phényl (angle dièdre C-C-C-C le plus important : 4,6°). Enfin l'angle PCuP est plus fermé (121,9°), que dans les trois structures précédemment décrites, et est comparable à celui du complexe (DP^{Ph}B^{Ph})CuCl.

Ces quatre structures obtenues dans la maille cristalline du complexe (DP^{iPr}B^{Ph})CuCl présentent donc une géométrie très proche de celle obtenue pour le complexe (DP^{Ph}B^{Ph})CuCl. Pour trois des structures, l'interaction à 3 centres est globalement plus faible que dans le cas du complexe perphénylé. La 4^{ème} est en revanche très comparable.

Tableau 1 : Résumé des principaux paramètres géométriques des deux complexe (DPB)CuCl

		(DP ^{Ph} B ^{Ph})CuCl	(DP ^{iPr} B ^{Ph})CuCl (quatre molécules présentes dans la maille)			
Cu-B	(Å)	2,40	2,51	2,49	2,47	2,38
Cu-C_{ipso}	(Å)	2,36	2,71	2,64	2,63	2,42
Cu-C_{ortho}	(Å)	2,93	2,89	2,87	2,89	2,75
ΣB_α	(°)	356	354,1	355,4	354,8	355,6
PCuP	(°)	124	131,6	133,0	131,0	121,9
ClCuB	(°)	153	148,3	147,2	145,1	150,6
CuBC_{ipso}	(°)	69	79,0	77,3	77,7	72,2
Mode de coordination par rapport à R _{dΣ}		η² sym,	η² dissym,	→	η² sym,	

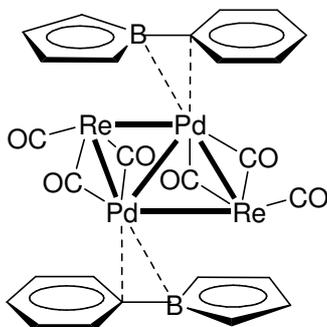
Les deux complexes (DP^{Ph}B^{Ph})CuCl et (DP^{iPr}B^{Ph})CuCl illustrent donc la capacité des ligands diphosphine boranes à adapter leur géométrie autour du métal. Le contact Cu-B, bien que plus court que dans le complexe (TPB)CuCl semble cependant avoir un certain degré de labilité, puisqu'il a permis d'isoler simultanément 4 géométries différentes, avec des contacts Cu-B variant de 2,38 à 2,51 Å et des contacts Cu-C_{ipso} compris entre 2,42 et 2,71 Å.

2. Contexte

Ce mode de coordination multi-centres impliquant un Bore est peu connu. Il existe des complexes dans lesquels un Métal (autre que le Cu) forme une interaction avec un B et un ou plusieurs carbones adjacents.

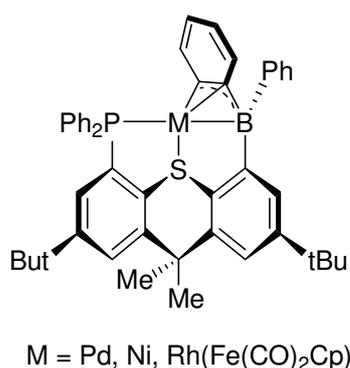
Braunstein^[9] a par exemple décrit la coordination η^2 dissymétrique de la liaison B-C_{ipso} d'un phényl borole sur un atome de Pd, au sein d'un cluster mixte Pd/Re. Les distances Pd-B et Pd-C valent respectivement 2,59 et 2,27 Å ($R_{d\Sigma} = 1,16$ et 1,06 resp.), le phényl borole restant cependant parfaitement plan.

Figure 7 : Coordination η^2 du fragment BPh d'un phényl borole sur un cluster Pd/Re



Emslie^[10, 11] a quant à lui décrit trois complexes présentant une interactions η^3 d'un fragment BPh avec un métal, grâce à la coordination d'un ligand « pince PSB » sur un Pd(0), un Ni(0) et un système bimétallique de Rh/Fe (Figure 8). Les principales données géométriques sont résumées dans le tableau ci-dessous. Elles montrent dans le cas du Pd et du Ni notamment, des interactions bien plus fortes que celles observées avec les complexes phosphino boranes, et plutôt centrées sur le C_{ipso}.

Figure 8 : Coordination η^3 du fragment BPh sur un Métal par coordination d'un ligand amphiphile PSB

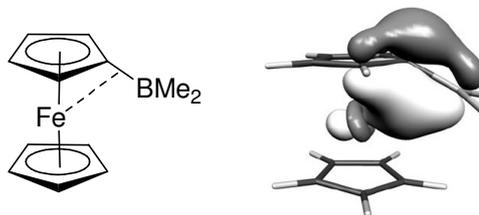


Métal	Rh	Pd	Ni
M-B (Å)	2.63	2.32	2.30
$R_{d\Sigma}$	1.16	1.04	1.11
M-C _{ipso} (Å)	2.33	2.20	2.02
$R_{d\Sigma}$	1.08	1.04	1.02
M-C _{ortho} (Å)	2.46	2.32	2.08
$R_{d\Sigma}$	1.14	1.09	1.06
ΣB_a (°)	357	358	359
¹¹ B (ppm)	2	31	30

Enfin, Wagner^[12] a décrit un complexe ferrocenyl borane comportant une interaction à trois centres impliquant le B, un de ses carbones adjacents et le métal (Figure 9). A l'état solide on observe en effet, que la liaison C_{ipso}-B forme un angle de 13° avec le plan du cyclopentadiényl, permettant un contact Fe-B (3,01 Å) plus court que la somme des rayons de Van der Waals ($R_{d\Sigma} = 3,27$), le B restant cependant parfaitement plan. Il ne s'agit pourtant pas d'une simple interaction Fe→B suggérée par un premier calcul montrant un transfert

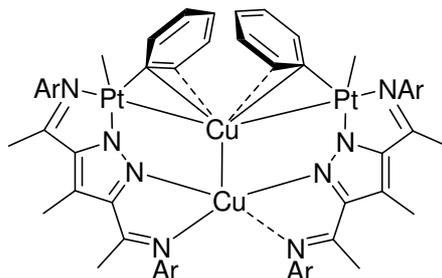
électronique du Fe vers le B, mais d'une interaction délocalisée sur 3 centres : le Fe, le C_{ipso} et le B, mise en évidence par l'analyse NBO du complexe simplifié (avec un groupement BH₂ au lieu de BMe₂).

Figure 9 : Représentation du complexe ferrocenyl borane et de l'orbitale NLMO traduisant l'interaction à 3 centres (Fe, C_{ipso}, B) (modèle simplifié)



On peut également noter l'existence de complexes ou de clusters dans lesquels un atome de Cu est coordonné de façon « η^2 » ou « η^3 » par un fragment M-Ph. Chen^[13] a ainsi décrit deux complexes tétramétalliques comportant la coordination de deux fragments Pt(II)-Ph sur un Cu(I) (Pt-Cu = 2,54 Å, Cu-C_{ipso} = 2,09 Å, Cu-C_{ortho} = 2,52 Å). Dans ce cas cependant, le Pt est a priori impliqué via une interaction dative Pt→Cu plutôt que Cu→Pt.

Figure 10 : Interaction multi-centres impliquant deux fragments Pt-Ph et un atome de Cuivre



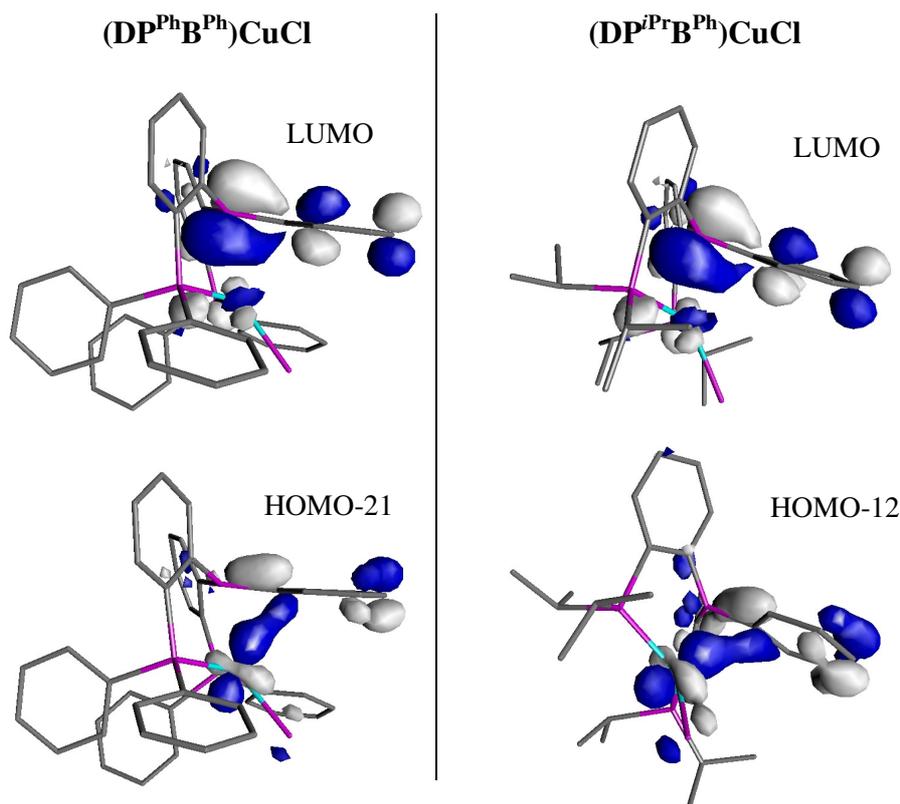
Devant le caractère inédit des interactions multi-centres exhibées par les complexes (DPB)CuCl, nous avons voulu comprendre la nature électronique de ce type de liaison. Pour cela, nous avons eu recours à une étude théorique.

3. Nature de l'interaction

Des calculs DFT (B3PW91/SDDCu),SDD + polarisation (P),6-31G** (autres atomes)) en phase gazeuse ont été réalisés sur les complexes réels (DPB)CuCl. Dans les deux cas, la surface de potentiel est assez plate et présente au moins trois minima quasi isoénergétiques. Ceci peut en partie expliquer la présence des quatre molécules dans la maille du complexe (DP^{iPr}B^{Ph})CuCl. Nous avons étudié les minima globaux modélisés par optimisation des géométries obtenues par DRX (celle où l'interaction est la plus forte dans le cas du complexe (DP^{iPr}B^{Ph})CuCl). Ils reproduisent correctement les paramètres expérimentaux.

Les deux complexes modélisés présentent des distances Cu-B et Cu-C_{ipso} de 2,43 et 2,46 Å pour (DP^{Ph}B^{Ph})CuCl et de 2,41 et 2,50 Å pour (DP^{iPr}B^{Ph})CuCl en faveur d'un mode de coordination η^2 relativement symétrique sur le Cu. Par ailleurs les distances Cu-C_{ortho} (de 2,91 Å) sont bien inférieures à la somme de rayons de Van der Waals (3,7 Å) et sont en accord avec celles observées expérimentalement (2,93 et 2,75 Å resp.). L'analyse des orbitales moléculaires des deux complexes indique dans chaque cas la présence d'une interaction à trois centres Cu, B, C_{ipso}. La composante anti-liante est visible au niveau de la LUMO avec notamment un recouvrement anti-liant entre une orbitale π de la liaison B-C_{ipso} décentrée sur le B et une orbitale d_{z^2} du Cu, tandis que la composante liante de cette interaction est visible dans les HOMO-21 et HOMO-12 pour les complexes (DP^{Ph}B^{Ph})CuCl et (DP^{iPr}B^{Ph})CuCl respectivement. On distingue dans ces dernières un recouvrement liant entre une partie du système π du phényl délocalisé sur le bore et une orbitale d du Cuivre.

Figure 11 : OM dans lesquelles la contribution anti-liante et une partie de la contribution liante de l'interaction multi-centres sont visibles

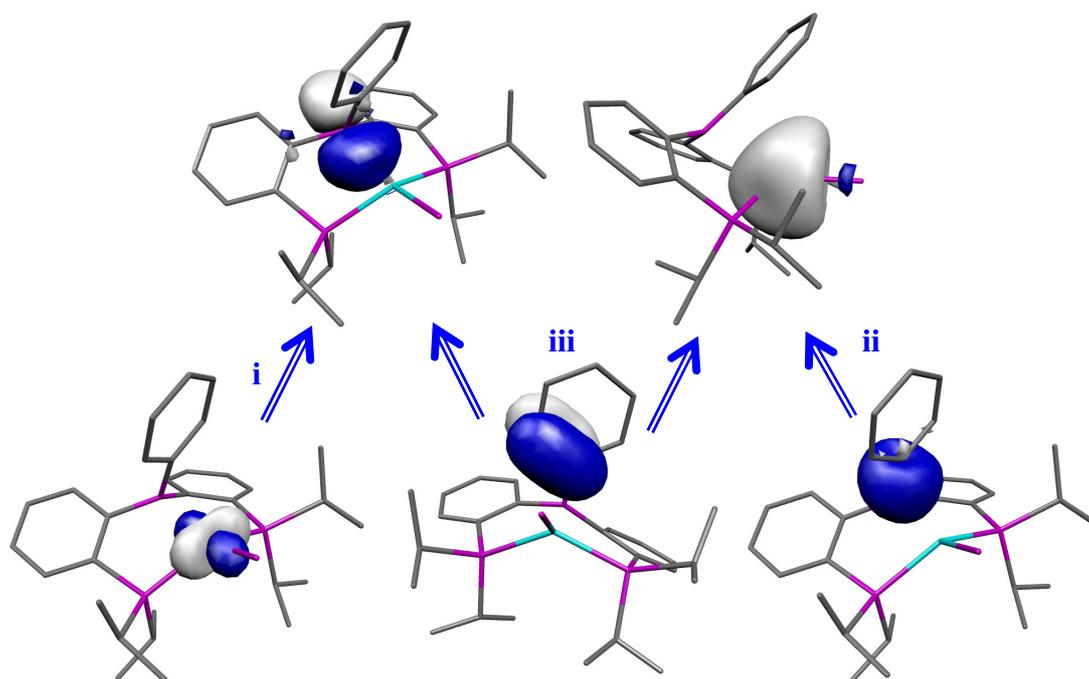


En revanche, les charges atomiques issues de l'analyse NBO sur le cuivre et bore suggèrent bien un transfert d'électron du Cu vers le B. Il est estimé à la fois par la différence Δq_B entre la charge dans les complexes et celle dans le ligand diphosphine borane libre correspondant dans sa forme ouverte (sans interaction intramoléculaire P→B) et par la

différence Δq_{Cu} entre les complexes réels et les complexes sans bore correspondants $(R_2PPh)_2CuCl$. Dans les deux cas, le transfert d'électron (Δq_B : - 0.22 et - 0.25 et Δq_{Cu} : + 0.14 et + 0.15 pour les complexes $(DP^{Ph}B^{Ph})CuCl$ et $(DP^{iPr}B^{Ph})CuCl$ respectivement) est comparable à ce qui est observé avec le complexe $(TPB)CuCl$ (Δq_B de - 0.24 et Δq_{Cu} de 0.07). De plus, une analyse NBO au second ordre révèle la présence d'interactions donneur→accepteur multi-centres (i) du Cu vers le B, associée à une énergie de stabilisation de l'ordre de 14 et 15 kcal, en accord avec le faible transfert d'électron déterminé précédemment (ii) de la liaison B-C_{ipso} vers une orbitale vacante centrée sur le cuivre avec une énergie de stabilisation de l'ordre de 5 kcal (iii) du système pi de la double liaison C=C impliquant les C en *ipso* et *ortho* du bore en double interaction vers une orbitale vacante sur le bore (5 et 4 kcal) et une sur le cuivre (28 et 26 kcal). Ces interactions sont représentées Figure 12.

Figure 12 : Orbitales NBO impliquées dans l'interaction à 4 centres Cu, B, C_{ipso}, C_{ortho} ($(DP^{iPr}B^{Ph})CuCl$)

Les flèches indiquent un recouvrement entre une orbitale pleine et une orbitale vacante



Il est par ailleurs possible que la structure multidentate des ligands impose certaines interactions par contrainte géométrique.

C. Evolution du mode de coordination avec un Cuivre « appauvri » ?

Nous avons ensuite cherché à tester les « limites » de ce type d'interaction en appauvrissant le centre métallique. Une première stratégie a consisté à cationiser le Cuivre. Les substituants des Phosphines n'ayant pas eu un impact flagrant sur le mode de coordination du ligand, nous avons tenté de l'altérer d'une autre façon.

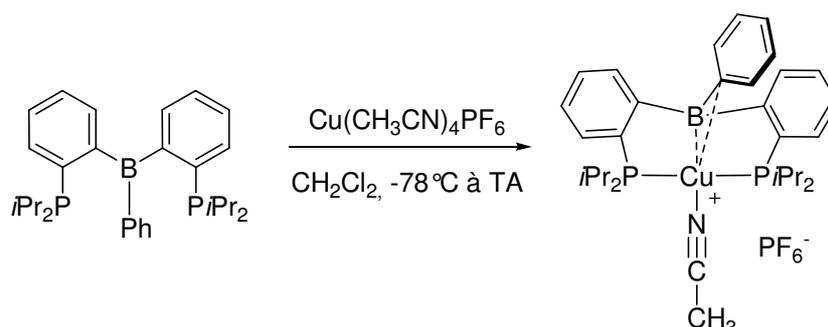
1. Effet de la cationisation du Cuivre

Deux approches ont été envisagées ; d'une part la coordination du ligand DPB sur un précurseur métallique cationique, d'autre part l'abstraction du Cl du complexe (DPB)CuCl par AgBF₄. Les modifications attendues en RMN ³¹P entre le complexe neutre et cationique étant relativement faibles, nous avons choisi d'étudier les complexes dont les P sont substitués par des *i*Pr pour s'en servir comme sonde en RMN ¹H. Dans la suite de cette partie, ce ligand sera simplement noté DPB.

a. Coordination du ligand sur un précurseur cationique

Le précurseur cationique Cu⁺(CH₃CN)₄(PF₆)⁻ est commercial. Il a été coordonné sur le ligand DPB en appliquant le protocole habituel. Le complexe résultant est obtenu après précipitation d'une solution saturée dichlorométhane/éther sous la forme d'une poudre jaune clair (70 %).

Figure 13 : Synthèse du complexe [(DPB)Cu(CH₃CN)]⁺PF₆⁻



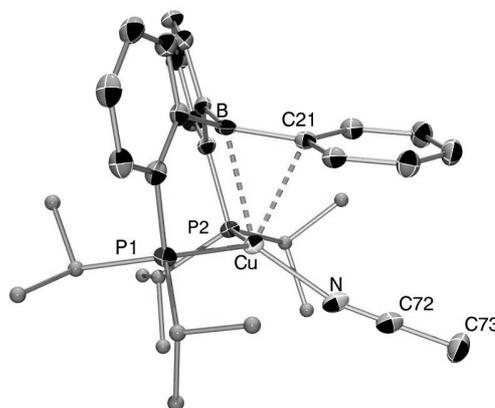
L'analyse RMN révèle des signaux assez similaires à ceux observés pour le complexe neutre correspondant, avec un déplacement chimique à 20,7 ppm en RMN ³¹P (légèrement blindé) et à 56 ppm en RMN ¹¹B (légèrement déblindé). Ces valeurs indiquent une coordination symétrique des deux bras phosphine sur le métal, mais a priori peu de changement dans la géométrie du B. On peut noter que le spectre RMN ¹H est assez différent,

de celui du complexe neutre, avec notamment un seul système de protons *iPr* pour le complexe cationique en RMN ^1H , contre deux pour le complexe (DPB)CuCl.

On observe par ailleurs des signaux en RMN ^1H (2,26 ppm) et ^{13}C (122,7 et 2,3 ppm) attribuables à une molécule d'acétonitrile coordonnée sur le Cu (signaux de l'acétonitrile libre ^1H : 2,10 ppm, ^{13}C : 116,4 et 1,9 ppm). De plus, la bande IR de la liaison CN de l'acétonitrile se situe à $2288,5\text{ cm}^{-1}$ (contre $2253,5$ pour le solvant libre), à la limite supérieure des valeurs décrites pour des complexes de diphosphine cuivre acétonitrile ($2265\text{-}2284\text{ cm}^{-1}$)^[8] et est en accord avec peu de rétro-donation du Métal vers ce ligand.

L'obtention de monocristaux a ensuite permis la détermination de la structure du complexe à l'état solide.

Figure 14 : Structure obtenue par DRX du complexe $[(\text{DPB})\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})]^+\text{PF}_6^-$



Le complexe est pseudo-tétraédrique et présente deux contacts Cu-B et Cu-C_{ipso} courts ($2,38\text{ \AA}$, $R_{d/\Sigma} = 1,10$ et $2,34\text{ \AA}$, $R_{d/\Sigma} = 1,14$ resp.) diagnostiques d'une coordination η^2 symétrique de la liaison B-C_{ipso} sur le Cu, semblable à celle obtenue pour le complexe neutre correspondant. La pyramidalisation du B reste légère (357°) tandis que le C_{ipso} demeure plan, la distance B-C_{ipso} ($1,59\text{-}1,60\text{ \AA}$) et les paramètres géométriques du phényl n'étant pas altérés. Les angles CuCB et PCuP sont aussi fermés que dans la structure de (DPB)CuCl comportant l'interaction la plus forte (69° , 120° resp.).

La persistance d'une interaction avec le B malgré le caractère formellement cationique du Cu peut s'expliquer par la forte coordination du ligand acétonitrile que nous avons par ailleurs diagnostiqué par RMN. La distance Cu-N de $1,99\text{ \AA}$ est classique pour un complexe de Cu cationique^[8] ($1,93\text{-}2,05\text{ \AA}$, $\Sigma R_{vdw} = 2,03\text{ \AA}$), ainsi que les distances C-C et C-N ($1,14$ et $1,45\text{ \AA}$ resp.). Par ailleurs le ligand acétonitrile reste linéaire ($\text{NCC} = 178,6^\circ$). Le complexe

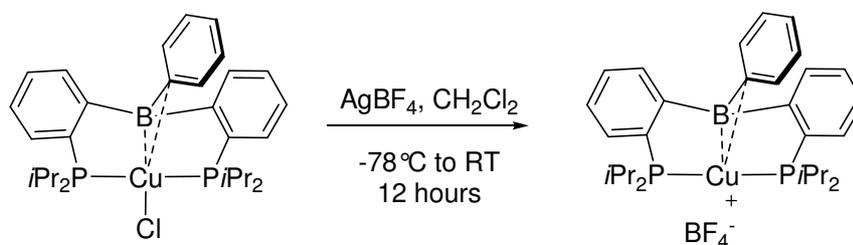
obtenu est ainsi pentacoordiné. La déficience électronique occasionnée par l'absence de ligand X est ainsi compensée par la coordination d'un troisième ligand L.

Pour essayer de nous affranchir de cette coordination supplémentaire, nous avons envisagé de cationiser le complexe neutre en arrachant le Chlore à l'aide d'AgBF₄.

b. Cationisation du complexe neutre

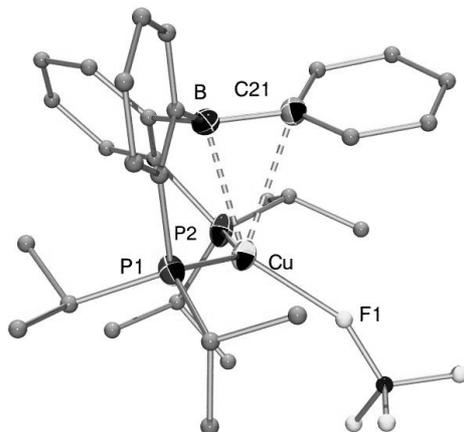
L'ajout du complexe neutre sur une suspension d'AgBF₄ dans le dichlorométhane à -78°C permet d'obtenir après remontée en température sur la nuit, un précipité d'AgCl d'une part, et une solution contenant le complexe cationique d'autre part. Après élimination des sels d'argent, le complexe désiré est isolé sous la forme d'une poudre jaune (55%) après précipitation d'une solution saturée dans le système dichlorométhane / éther.

Figure 15 : Synthèse d'un complexe de Cu cationique de DPB par abstraction d'un Cl



Les déplacements chimiques obtenus en RMN ³¹P à 23,2 ppm et en RMN ¹¹B à 59 ppm sont assez similaires à ceux des complexes (DPB)CuCl et [(DPB)Cu(CH₃CN)](PF₆). Ils sont en accord avec une interaction Cu→B légèrement plus faible, et une donation des bras phosphines vers le Cu légèrement plus forte.

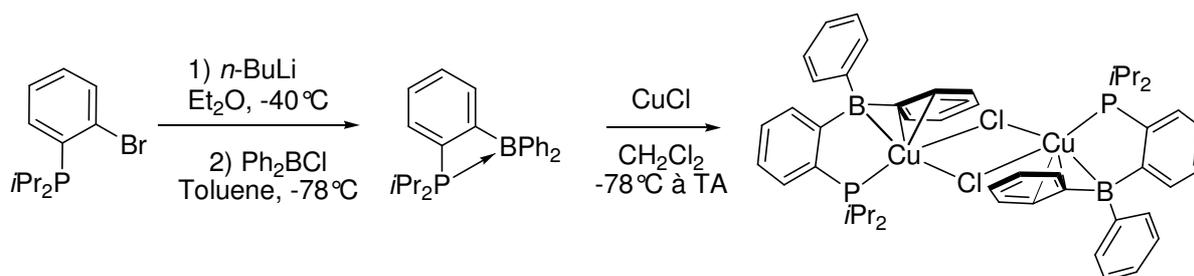
A l'état solide cependant, la situation n'est que très peu éloignée des structures du complexe (DP^{iPr}B^{Ph})CuCl présentant les interactions les plus faibles. On peut notamment relever les distances Cu-B et Cu-C_{ipso} qui valent 2,48 et 2,71 Å et la pyramidalisation du Bore qui vaut 357°. Aucun changement notable de géométrie n'est par ailleurs observé autour du Bore ou sur le phényl. Ici encore, la persistance de la coordination du B sur le Cu⁺ peut s'expliquer par un fort contact ⁺Cu...F-BF₃⁻. Il est difficile de discuter les distances B-F en raison de la présence d'un désordre dans la maille cristalline, mais la distance Cu-F la plus courte vaut approximativement 2,18 Å, ce qui se situe dans la gamme de distances décrites pour des liaisons Cu-F (1,84-2,38 Å) dans des complexes de fluorure de Cuivre et est plus court que les distances décrites pour des interactions ⁺Cu...F-BF₃⁻ (2,67-2,75). L'utilisation d'un anion moins coordinant vis à vis du Cu pourrait permettre d'observer un changement de géométrie plus flagrant.

Figure 16 : Structure obtenue par DRX du complexe $(\text{NPR})\text{Cu}(\text{RF})$ (une seule position est représentée pour BF_4^-)

Ces deux tentatives pour essayer de modifier la géométrie du complexe en altérant la densité électronique du Cu n'ont pas été très concluantes, le ligand acetonitrile dans un cas et le contre-anion dans l'autre restant trop fortement coordonnés au Métal pour que le Cu soit réellement « appauvri ». Ces deux complexes peuvent toutefois être envisagés comme des précurseurs intéressants dans le cadre d'une étude de réactivité.

2. Influence du ligand : coordination de monophosphine boranes

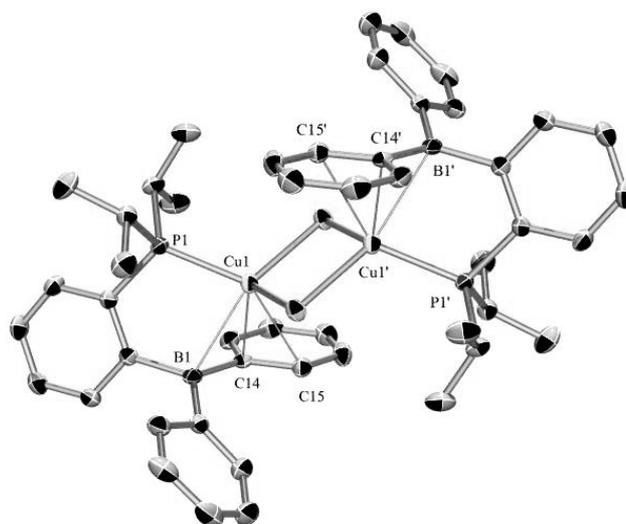
Une autre approche a été envisagée pour tenter de modifier la géométrie du complexe ; elle consiste à remplacer le ligand diphosphine borane par un ligand monophosphine borane moins riche, et encore plus flexible. Nous avons pour cela synthétisé le ligand $\text{MP}^{\text{iPr}}\text{B}^{\text{Ph}}$ substitué par des phényles sur le B, et des isopropyls sur le P (noté MPB par la suite). Ce nouveau ligand est obtenu par réactions successives du *n*-butyllithium et du chlorodiphénylborane sur le 1-diisopropylphosphino-2-bromobenzène, dans des conditions analogues à celle de la synthèse de la diphosphine borane correspondante, et avec un rendement de 94%. Les déplacements chimiques obtenus en RMN ^{31}P à 24.8 ppm et en RMN de ^{11}B à 5 ppm suggèrent la présence d'un atome de bore tétracoordiné résultant d'une interaction $\text{P} \rightarrow \text{B}$ intramoléculaire (Ph_3B résonne à 70 ppm en RMN ^{11}B).

Figure 17 : Synthèse du complexe $[(\text{MPB})\text{CuCl}]_2$ 

Le complexe de Cuivre correspondant est obtenu par addition d'une solution du ligand MPB dans le dichlorométhane sur une suspension de CuCl dans le même solvant à -78°C . En remontant en température, la solution devient limpide et jaune. Le complexe est isolé (85%) sous la forme d'une poudre jaune clair après précipitation d'une solution saturée dans le système dichlorométhane/éther. Les déplacements chimiques mesurés en RMN ^{31}P à 28.3 ppm, et en RMN ^{11}B à 58 ppm sont très comparables à ceux des complexes (DPB)CuCl. On n'observe pas de grande différence entre les signaux en RMN ^{31}P du ligand et du complexe, puisque dans le ligand le P n'est pas libre, mais est coordonné au B. Enfin, en RMN ^{13}C et ^1H en solution à température ambiante, les deux phényles résonnent sous la forme d'un seul système symétrique (pas de différenciation des protons en *ortho* ou en *meta*).

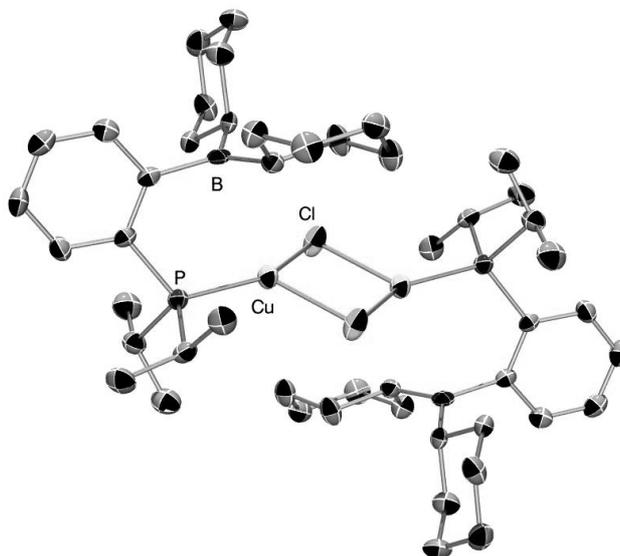
Des monocristaux de ce complexe ont pu être obtenus à partir d'une solution saturée dans le dichlorométhane à température ambiante. L'étude par diffraction des rayons X révèle une structure dimérique dans laquelle les atomes de Cu sont pontés par des chlorures, les quatre atomes étant coplanaires. Le P est coordonné sur le Cu avec une distance P-Cu de 2.21 Å. De manière surprenante, le Cu est non seulement lié au B et au C_{ipso} d'un substituant phényle mais également au C_{ortho} du même aryl, avec une distance Cu-B de 2.56 Å (à peine plus longue que le contact Cu-B observé pour le complexe (TPB)CuCl : 2.51 Å) et des distances Cu- C_{ipso} et Cu- C_{ortho} de 2.34 et 2.60 Å respectivement. Le B n'est que très légèrement pyramidalisé ($\Sigma\text{B}_{\alpha} = 358^{\circ}$), tandis que le fragment B-Ph impliqué dans cette coordination η^3 dissymétrique reste parfaitement plan ($\Sigma\text{C}_{\alpha} = 360^{\circ}$, angle dièdre C-C-C-C le plus grand : $0,4^{\circ}$).

Figure 18 : Structure du complexe $[(\text{MP}^{\text{Pr}}\text{B}^{\text{Ph}})\text{CuCl}]_2$



Cette structure montre une fois de plus, qu'un ligand amphiphile peut parfaitement adapter sa géométrie autour du Métal pour faciliter la formation d'une interaction multi-centres. La participation du système π semble ici encore plus prépondérante que dans les complexes de Cu décrits jusqu'ici. On peut d'ailleurs avancer que c'est une condition requise à l'existence de l'interaction $\text{Cu}\rightarrow\text{B}$. En effet, Sébastien Bontemps avait synthétisé un complexe de monophosphine borane Cu analogue, dans lequel les substituants du B sont simplement remplacés par des cyclohexyls. La structure obtenue par DRX est dimérique comme ici, mais ne présente cependant aucune interaction entre le Cu et le fragment BCy_2 ($\text{Cu-B} = 3,05 \text{ \AA}$) (Figure 18).

Figure 19 : Structure du complexe $[(\text{MP}^{\text{Pr}}\text{B}^{\text{Cy}})\text{CuCl}]_2$ sans interaction



On peut toutefois se demander si la nature de l'interaction est la même en solution et à l'état solide. En effet, les complexes comportant une interaction multi-centres comparables qui ont été décrits par Emslie présentent en RMN ^1H et ^{13}C en solution un système de signaux dissymétrique et très blindé pour le phényl impliqué dans l'interaction. Nous avons donc essayé d'effectuer une analyse à basse température (193 K) dans l'espoir d'observer une décoalescence du système symétrique observé à température ambiante dans notre cas. Malheureusement la faible solubilité du produit à basse température n'a pas permis de mener cette étude. Cependant, l'analyse RMN à l'état solide révèle un signal en RMN ^{11}B à 53 ppm et en RMN ^{31}P à 20 ppm assez comparables à ceux observés en solution (58 et 28 ppm). Dans l'hypothèse où le signal du bore reflèterait une coordination plus forte de l'acide de Lewis sur le Cu à l'état solide qu'en solution, on devrait s'attendre à une donation électronique plus forte du P vers le Cu et/ou à un renforcement de l'interaction du Cu avec le phényl. Or le

signal observé en RMN ^{31}P à l'état solide est blindé par rapport au signal en solution, et d'autre part, les signaux aromatiques observés en RMN ^{13}C à l'état solide, bien que n'ayant pas pu tous être attribués, restent dans la zone observée en solution (alors que dans le cas d'Emslie les signaux des C impliqués dans l'interaction sont fortement blindés). On peut donc a priori suggérer que les écarts observés entre l'analyse en solution et à l'état solide sont attribuables aux différences intrinsèques de ces deux méthodes, et que la coordination du ligand MPB en solution et à l'état solide soit assez proche.

Tableau 2 :

Données structurales de l'ensemble des complexes phosphino boranes de Cu

ligand Fragment métallique	$\text{DP}^{\text{Ph}}\text{B}^{\text{Ph}}$	$\text{DP}^{\text{iPr}}\text{B}^{\text{Ph}}$				$\text{DP}^{\text{iPr}}\text{B}^{\text{Ph}}$	$\text{DP}^{\text{iPr}}\text{B}^{\text{Ph}}$	$\text{MP}^{\text{iPr}}\text{B}^{\text{Ph}}$	$\text{MP}^{\text{iPr}}\text{B}^{\text{Cy}}$
	CuCl	CuCl				$\text{Cu}^+(\text{CH}_3\text{CN})$ PF_6^-	$\text{Cu}^+ \text{BF}_4^-$	$\text{CuCl}]_2$	$\text{CuCl}]_2$
Cu-B	2.40	2.51	2.49	2.47	2.38	2.38	2.48	2.56	3.05
Cu-C_{ipso}	2.36	2.71	2.64	2.63	2.42	2.34	2.71	2.34	3.30
Cu-C_{ortho}	2.93	2.89	2.87	2.89	2.75	2.88	2.95	2.60	>
ΣB_α	356	354.1	355.4	354.8	355.6	357	357	358.4	360
PCuP	124	131.6	133.0	131.0	121.9	119.9	136	-	-
XCuB	153	148.3	147.2	145.1	150.6	143.6	-	-	-
CuBC_{ipso}	69	79.0	77.3	77.7	72.2	68.7	80.4	-	-
Géométrie par rapport à $\text{R}_{\text{d}\Sigma}$ (atome le + proche)	η^2 sym (B)	η^2 dissym (B)		→	η^2 sym (B)	η^2 sym (B)	η^2 dissym (B)	η^3 dissym (C)	η^0

D. Bilan et perspectives

Grâce à l'utilisation de ligand amphiphiles phosphine borane, nous avons pu synthétiser toute une famille de complexes de cuivre de géométrie pseudo-tétraédrique, comportant une interaction Cu→B, jusqu'ici peu étudiée. La coordination du fragment acide de Lewis n'est pas de type η^1 comme dans les complexes d'Au analogues, mais multi-centres, impliquant un voire deux carbones du phényl adjacent au bore.

La nature de cette interaction a été étudiée par calculs DFT, dans le cadre des complexes (DPB)CuCl. Si toutes les composantes mises en jeu dans cette interaction ne sont pas clairement identifiées au niveau des orbitales moléculaires, elles ont pu être décrites grâce à une analyse NBO. Un transfert de densité électronique du Cu vers le B a également pu être mis en évidence. On peut toutefois supposer que ces interactions sont en partie contraintes géométriquement à l'état solide (l'implication du C_{ortho} est en particulier discutable) puisque aucune dissymétrisation des signaux des phényles n'a pu être observée en solution à température ambiante.

L'appauvrissement du Cu par cationisation a été compensé dans les deux cas étudiés, par la coordination d'une molécule de solvant ou d'un contre-anion. Quasiment aucune modification de la géométrie de ces complexes par rapport à leur précurseur neutre n'a donc été observée. On peut toutefois envisager ces complexes comme points de départ à une étude de réactivité.

Enfin, le remplacement d'un ligand diphosphine borane par un ligand monophosphine borane moins riche et plus flexible n'a pas entraîné d'affaiblissement de ce mode de coordination, mais la participation d'un quatrième centre. Ce complexe n'est d'ailleurs que le deuxième exemple d'interaction M→B générée au sein d'un complexe de monophosphine borane.

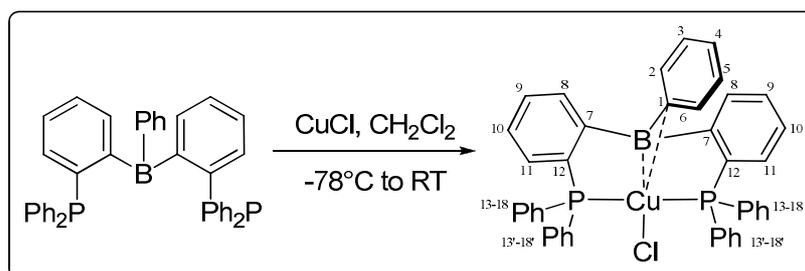
Cette étude nous a ainsi permis de souligner le caractère adaptatif des ligands en fonction de la demande électronique du métal, ce qui peut être intéressant vis à vis d'applications en Catalyse, où les complexes de Cuivre sont par exemple utilisés pour catalyser des réactions de fonctionnalisation des alcanes par insertion de carbènes.^[14-18]

Références

- [1] P. Pyykko, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4412-4456.
- [2] M. A. Carvajal, J. J. Novoa, S. Alvarez, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1465-1477.
- [3] T. Kajiwara, T. Terabayashi, M. Yamashita, K. Nozaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6606-6610.
- [4] D. Curtis, M. J. G. Lesley, N. C. Norman, A. G. Orpen, J. Starbuck, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1687-1694.
- [5] S. A. Westcott, T. B. Marder, R. T. Baker, R. L. Harlow, J. C. Calabrese, K. C. Lam, Z. Lin, *Polyhedron* **2004**, *23*, 2665-2677.
- [6] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, G. R. Whittell, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1192-1194.
- [7] D. S. Laitar, E. Y. Tsui, J. P. Sadighi, *Organometallics* **2006**, *25*, 2405-2408.
- [8] *D'après une recherche dans la base de données structurales Cambridge (CCDC).*
- [9] P. Braunstein, U. Englert, G. E. Herberich, M. Neuschuetz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1010-1012.
- [10] D. J. H. Emslie, L. E. Harrington, H. A. Jenkins, C. M. Robertson, J. F. Britten, *Organometallics* **2008**, *27*, 5317-5325.
- [11] S. R. Oakley, K. D. Parker, D. J. H. Emslie, I. Vargas-Baca, C. M. Robertson, L. E. Harrington, J. F. Britten, *Organometallics* **2006**, *25*, 5835-5838.
- [12] M. Scheibitz, M. Bolte, J. W. Bats, H. W. Lerner, I. Nowik, R. H. Herber, A. Krapp, M. Lein, M. C. Holthausen, M. Wagner, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 584-603.
- [13] M.-E. Moret, P. Chen, *Organometallics* **2008**, *27*, 4903-4916.
- [14] M. R. Fructos, P. de Fremont, S. P. Nolan, M. M. Diaz-Requejo, P. J. Perez, *Organometallics* **2006**, *25*, 2237-2241.
- [15] M. R. Fructos, T. R. Belderrain, M. C. Nicasio, S. P. Nolan, H. Kaur, M. M. Diaz-Requejo, P. J. Perez, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10846-10847.
- [16] H. M. L. Davies, R. E. J. Beckwith, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2861-2904.
- [17] M. E. Morilla, M. M. Diaz-Requejo, T. R. Belderrain, M. C. Nicasio, S. Trofimenko, P. J. Perez, *Organometallics* **2004**, *23*, 293-295.
- [18] E. Despagnet-Ayoub, K. Jacob, L. Vendier, M. Etienne, E. Alvarez, A. Caballero, M. M. Diaz-Requejo, P. J. Pérez, *Organometallics* **2008**, *27*, 4779-4787.

Partie Expérimentale et Théorique

Synthesis of complex $(DP^{Ph}B^{Ph})CuCl$



Protocol

A solution of ligand $DP^{Ph}B^{Ph}$ (400 mg, 0.66 mmol) in CH_2Cl_2 (10 mL) was added to a suspension of $CuCl$ (65 mg, 0.66 mmol) in CH_2Cl_2 (1 mL) at $-78^\circ C$. After stirring for 15 minutes, the suspension was warmed to room temperature. The suspension turned bright yellow. After filtration, the solution was concentrated and addition of ether (25 mL) allowed a yellow solid to precipitate. After drying under vacuum $(DP^{Ph}B^{Ph})CuCl$ was collected as a bright yellow powder (206 mg, 43%). Yellow crystals suitable for X-ray crystallography were obtained from a saturated dichloromethane solution at room temperature.

Characterisation

^{31}P NMR (202.5 MHz, $CDCl_3$, 298 K): $\delta = 3.44$.

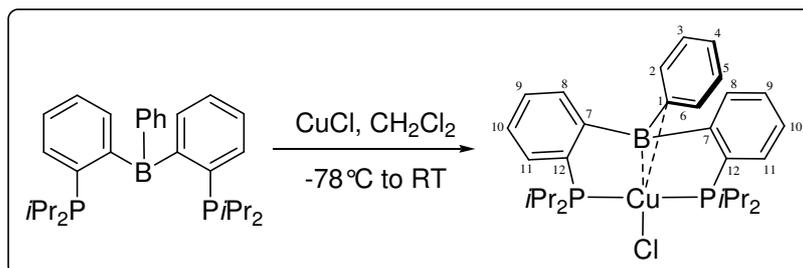
^{11}B NMR (160.5 MHz, $CDCl_3$, 298 K): $\delta = 56$.

1H NMR (500.3 MHz, $CDCl_3$, 298 K): $\delta = 7.89$ (d, 2H, $^3J(H,H)=7.7$ Hz, H_{11}), 7.83 (m, 4H, $H_{14,18}$), 7.60 (t, 1H, $^3J(H,H)=7.5$ Hz, H_4), 7.57 (m, 2H, H_9), 7.48 (m, 2H, H_8), 7.43 (m, 10H, H_{Ar}), 7.21 (t, 2H, $^3J(H,H)=7.5$ Hz, $H_{3,5}$), 7.10 (t, 2H, $^3J(H,H)=7.7$ Hz, $H_{16'}$), 6.90 (t, 4H, $^3J(H,H)=7.7$ Hz, $H_{15',17'}$), 6.80 (m, 4H, $H_{14',18'}$).

^{13}C NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$, 298 K): $\delta = 155.3$ (AA'X, $N=22.5$ Hz, C_7), 139.6 (s br, $C_{2,6}$), 135.3 (AA'X, $N=19.8$ Hz, C_{12}), 134.8 (AA'X, $N=7.1$ Hz, $C_{14,18}$), 134.5 (s br, C_4), 133.5 (s, C_8), 133.4 (AA'X, $N=16.0$ Hz, $C_{13'}$), 132.7 (m br, C_1), 132.9 (AA'X, $N=20.1$ Hz, C_{13}), 131.8 (AA'X, $N=6.2$ Hz, $C_{14',18'}$), 130.4 (AA'X, $N=11.7$ Hz, C_{11}), 130.3 (s, C_{16}), 130.2, (s, C_9), 128.8 (s br, $C_{16'}$), 128.5 (AA'X, $N=5.1$ Hz, $C_{15,17}$), 128.3 (AA'X, $N=4.4$ Hz, $C_{15',17'}$), 128.1 (AA'X, $N=2.7$ Hz, C_{10}), 128.0 (s, $C_{3,5}$).

m.p. $259^\circ C$.

Synthesis of complex $(\text{DP}^{\text{iPr}}\text{B}^{\text{Ph}})\text{CuCl}$



Protocol

A solution of ligand $\text{DP}^{\text{iPr}}\text{B}^{\text{Ph}}$ (200 mg, 0.42 mmol) in CH_2Cl_2 (2 mL) was added to a suspension of CuCl (42 mg, 0.42 mmol) in CH_2Cl_2 (1 mL) at -78°C . After stirring for 15 minutes and warming to room temperature, the suspension turned limpid bright yellow. After drying under vacuum, complex $(\text{DP}^{\text{iPr}}\text{B}^{\text{Ph}})\text{CuCl}$ was collected as a bright yellow solid (226 mg, 94%). Yellow crystals suitable for X-ray crystallography were obtained from a saturated dichloromethane/ether solution at room temperature.

Characterisation

^{31}P NMR (202.5 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta = 21.52$.

^{11}B NMR (160.5 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta = 55$.

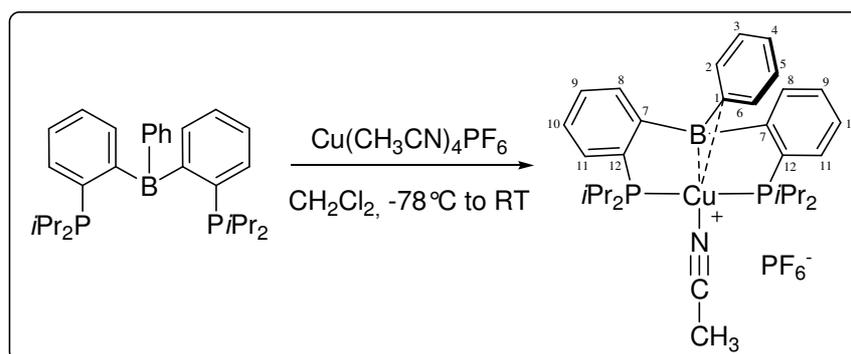
^1H NMR (500.3 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta = 7.57$ (d br, 4H, $^3J(\text{H,H})=8.0$ Hz, $\text{H}_{8,11}$), 7.46 (t br, 2H, $^3J(\text{H,H})=8.0$ Hz, H_9), 7.43 (m, 1H, H_4), 7.41 (t, 2H, $^3J(\text{H,H})=8.0$ Hz, H_{10}), 7.30 (d, 2H, $^3J(\text{H,H})=7.0$ Hz, $\text{H}_{2,6}$), 7.25 (m, 2H, $\text{H}_{3,5}$), 2.59 (m, 2H, CH_{iPr}), 2.35 (m, 2H, CH_{iPr}), 1.44 (m, 6H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 1.31 (m, 6H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 1.14 (m, 6H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 1.02 (m, 6H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$).

^{13}C NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta = 157.0$ (m br, C_7), 140.3 (s br, C_1), 136.8 (s, $\text{C}_{2,6}$), 134.5 (AA'X, $N=16.6$ Hz, C_{12}), 132.2 (s, C_4), 131.0 (AA'X, $N=11.1$ Hz, C_{11}), 130.6 (s, C_8), 129.8 (s, C_{10}), 127.8 (s, $\text{C}_{3,5}$), 127.2 (AA'X, $N=2.5$ Hz, C_9), 25.3 (AA'X, $N=17$ Hz, CH_{iPr}), 24.7 (AA'X, $N=7.3$ Hz, CH_{iPr}), 19.6 (m, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$, 2C), 19.4 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 17.6 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$).

HRMS (ESI) calcd for $[\text{M}-\text{Cl}] \text{C}_{30}\text{H}_{41}\text{BP}_2\text{Cu}$: 537.2073, found: 537.2091

m.p. 200-201°C.

Synthesis of complex $[(DP^{iPr}B^{Ph})Cu(CH_3CN)]^+(PF_6^-)$



Protocol

A solution of ligand $DP^{iPr}B^{Ph}$ (253 mg, 0.53 mmol) in CH_2Cl_2 (3 mL) was added to a suspension of $[Cu(CH_3CN)_4]PF_6$ (203 mg, 0.53 mmol) in CH_2Cl_2 (1 mL) at $-78^\circ C$. After stirring for 15 minutes, the suspension was warmed to room temperature. The suspension turned limpid pale yellow. Addition of 10 mL of ether allowed the apparition of a precipitate. The residue obtained after elimination of the supernatant by filtration and evaporation of the solvent, was then washed with Toluene (8 mL). After evaporation of the solvent, complex $[(DP^{iPr}B^{Ph})Cu(CH_3CN)]^+(PF_6^-)$ was obtained as a pale yellow solid (270 mg, 70%). Yellow crystals suitable for X-ray crystallography were obtained from a saturated dichloromethane/toluene mixture at room temperature.

Characterisation

^{31}P NMR (202.5 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 20.7$ (s br, $PiPr_2$), -144.4 (sept, $^1J(P,F)=713$ Hz, PF_6^-).

^{11}B NMR (160.5 MHz, $CDCl_3$, 298 K): $\delta = 56$.

1H NMR (500.3 MHz, $CDCl_3$, 298 K): $\delta = 7.74$ (d, 2H, $^3J(H,H)=7.4$ Hz, H_{11}), 7.67 (t, 1H, $^3J(H,H)=7.0$ Hz, H_4), 7.62 (m, 2H, H_8), 7.59 (t, 2H, $^3J(H,H)=7.4$ Hz, H_9), 7.53 (t, 2H, $^3J(H,H)=7.4$ Hz, H_{10}), 7.38 (t, 2H, $^3J(H,H)=7.5$ Hz, $H_{3,5}$), 7.35 (t, 2H, $^3J(H,H)=7.5$ Hz, $H_{2,6}$), 2.75 (m, 2H, CH_{iPr}), 2.26 (s, 3H, CH_3CN), 2.24 (m, 2H, CH_{iPr}), 1.36 (m, 6H, CH_{3iPr}), 1.24 (m, 6H, CH_{3iPr}), 1.19 (m, 6H, CH_{3iPr}), 0.88 (m, 6H, CH_{3iPr}).

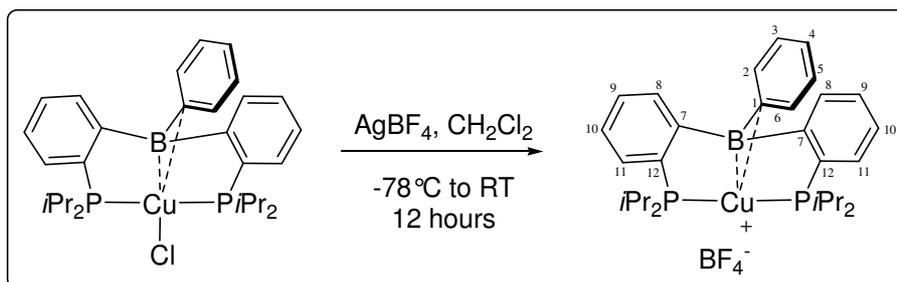
^{13}C NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$, 298 K): $\delta = 154.5$ (m br, C_7), 140.0 (s, $C_{2,6}$), 133.4 (s, C_4), 132.3 (AA'X, $N=17.6$ Hz, C_{12}), 131.4 (s, C_8), 130.8 (AA'X, $N=9.9$ Hz, C_{11}), 130.7 (s, C_9), 128.3 (AA'X, $N=2.7$ Hz, C_{10}), 128.0 (s, $C_{3,5}$), 122.7 (s br, CN), 25.0 (AA'X, $N=8.1$ Hz, CH_{iPr}), 24.1 (AA'X, $N=10.8$ Hz, CH_{iPr}), 19.8 (AA'X, $N=2.7$ Hz, CH_{3iPr}), 19.4 (s br, CH_{3iPr}), 19.3 (s br, CH_{iPr}), 18.1 (t AA'X, $N=2.6$ Hz, CH_{3iPr}), 2.3 (s, CH_3CN), C_1 is not detected.

HRMS (ESI) calcd for $[M-(H^+), -(CH_3CN)] C_{30}H_{41}BP_2Cu$: 537.2073, found: 537.2076;

IR (solid) 2288,5 cm^{-1} .

m.p. 210-212 $^\circ C$.

Synthesis of complex $[(DP^{iPr}B^{Ph})Cu]^+(BF_4)^-$



Protocol

A solution of $(DP^{iPr}B^{Ph})CuCl$ (336 mg, 0.59 mmol) in dichloromethane (3 mL) was added to a suspension of $AgBF_4$ (114 mg, 0.59 mmol) in the same solvent (3 mL) at $-78^\circ C$, in the dark. The suspension was allowed to warm up slowly over night. $AgCl$ salts were then removed by filtration. After concentration, addition of ether (10 mL) at $-40^\circ C$ afforded a yellow precipitate. Filtration and removal of the supernatant afforded complex $[(DP^{iPr}B^{Ph})Cu]^+(BF_4)^-$ (203 mg, 55%) as a yellow solid. Additional yellow crystals (40 mg, 11%) suitable for X-Ray crystallography were obtained from the supernatant at room temperature.

Characterisation

^{31}P NMR (202.5 MHz, $CDCl_3$, 298 K): $\delta = 23.2$.

^{31}P NMR (202.5 MHz, $CDCl_3$, 273 K): $\delta = 22.4$.

^{11}B NMR (160.5 MHz, $CDCl_3$, 298 K): $\delta = 59$ (br, BPh), -1 (s, BF_4^-).

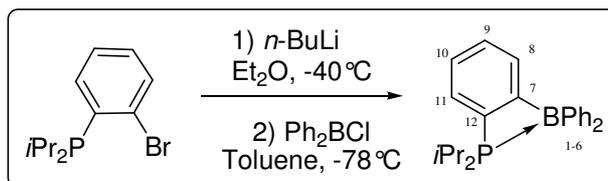
1H NMR (500.3 MHz, $CDCl_3$, 273 K): $\delta = 7.59$ (m, 2H, H_{11}), 7.54 (d, 2H, $^3J(H,H)=7.3$ Hz, H_8), 7.51 (t br, 3H, $^3J(H,H)=7.2$ Hz, $H_{4,9}$), 7.47 (t br, 2H, $^3J(H,H)=7.3$ Hz, H_{10}), 7.42 (d, 2H, $^3J(H,H)=7.2$ Hz, $H_{2,6}$), 7.36 (t, 2H, $^3J(H,H)=7.2$ Hz, $H_{3,5}$), 2.55 (m, 2H, CH_{iPr}), 2.44 (m, 2H, CH_{iPr}), 1.38 (m, 6H, CH_{3iPr}), 1.18 (m, 6H, CH_{3iPr}), 1.05 (m, 6H, CH_{3iPr}), 1.00 (m, 6H, CH_{3iPr}).

^{13}C NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$, 273 K): $\delta = 155.6$ (t br, $^1J(C,P)=18$ Hz, C_7), 141.1 (s br, C_1), 136.4 (s, $C_{3,5}$ or $C_{2,6}$), 133.4 (s, C_4), 131.8 (AA'X, $N=19$ Hz, C_{12}), 131.3 (s, C_8), 130.9 (AA'X, $N=19$ Hz, C_{11}), 130.3 (s, C_9), 128.6 (s, $C_{3,5}$ or $C_{2,6}$), 128.3 (AA'X, $N=3$ Hz, C_{10}), 25.1 (t AA'X, $N=11$ Hz, CH_{iPr}), 24.2 (AA'X, $N=9$ Hz, CH_{iPr}), 19.6 (m, CH_{3iPr} , 2C), 19.1 (s, CH_{3iPr}), 17.1 (s, CH_{3iPr}).

HRMS (ESI) calcd for $[M-BF_4] C_{30}H_{41}BP_2Cu$: 537.2073, found: 537.2087.

m.p. 199-200°C.

Synthesis of ligand $\text{MP}^{\text{iPr}}\text{B}^{\text{Ph}}$



Protocol

n-BuLi (1.6 M in hexanes, 0.43 mL, 6.88 mmol) was added at -40°C to a solution of *o*- $\text{iPr}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Br}$ (188 mg, 6.88 mmol) in ether (1 mL). After the apparition of a white precipitate, the suspension was stirred 20 min at the same temperature, then the supernatant was removed by filtration. The residue was then dissolved in toluene (1.5 mL) and a solution of diphenylchloroborane (125 mg, 6.25 mmol) in toluene (1 mL) was added slowly at -78°C . After warming to room temperature, the salts were removed by filtration. Ligand $\text{MP}^{\text{iPr}}\text{B}^{\text{Ph}}$ (209 mg, 94%) was obtained as a white solid after elimination of the solvent. Colorless crystals suitable for X-Ray crystallography were obtained from a saturated CH_2Cl_2 /pentane solution at -30°C .

Characterisation

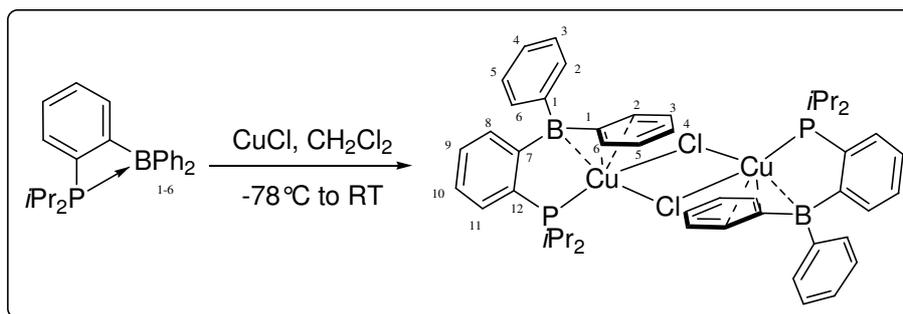
^{31}P NMR (202.5 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta = 24.8$.

^{11}B NMR (160.5 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta = 5$.

^1H NMR (400,1 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta = 7.41$ (m, 4H, $\text{H}_{2,6}$), 7,38 (m, 2H, H_{arom}), 7,30 (m, 2H, H_{arom}), 7,23 (m, 4H, $\text{H}_{3,5}$), 7.14 (m, 2H, H_4), 2.67 (m, 2H, CH_{iPr}), 1.31 (d, 6H, $^3J(\text{H,H})=7.1$ Hz, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 1.10 (d, 6H, $^3J(\text{H,H})=7.3$ Hz, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$).

HRMS (ESI) calcd for $[\text{M} + (\text{CH}_3\text{CN}) + \text{H}^+]$ $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{NBP}$: 400.2365, found: 400.2351.

Synthesis of complexe ($\text{MP}^{\text{iPr}}\text{B}^{\text{Ph}}$)CuCl



Protocol

A solution of ligand $\text{MP}^{\text{iPr}}\text{B}^{\text{Ph}}$ (209 mg, 0.58 mmol) in CH_2Cl_2 (6 mL) was added to a suspension of CuCl (57 mg, 0.58 mmol) in CH_2Cl_2 (3 mL) at -78°C . After stirring for 15 minutes, the suspension was warmed to room temperature. The suspension turned limpid pale yellow. Addition of 10 mL of ether allowed the apparition of a precipitate. After elimination of the supernatant by filtration the resulting pale yellow solid $(\text{MP}^{\text{iPr}}\text{B}^{\text{Ph}})\text{CuCl}$ was dried under vacuum (225 mg, 85%). Yellow crystals suitable for X-ray crystallography were obtained from a saturated dichloromethane solution at room temperature

Characterisation

Solid state NMR:

^{31}P NMR (161.8 MHz): $\delta = 20$ ppm (pseudo-q, $^1J(^{31}\text{P}, ^{63}\text{Cu})=1650$ Hz, $^1J(^{31}\text{P}, ^{65}\text{Cu})=1765$ Hz)

$J(\text{P},\text{Cu})$ constants were estimated by simulating the spectrum.

^{11}B NMR (128.2 MHz) : $\delta = 53$ (isotropic shift obtained by MQMAS experiment).

Solution NMR:

^{31}P NMR (202.5 MHz, CDCl_3 , 298 K) : $\delta = 28.3$.

^{11}B NMR (160.5 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta = 58$.

^1H NMR (500.3 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta = 7.88$ (d br, 4H, $^3J(\text{H},\text{H})=7.5$ Hz, $\text{H}_{2,6}$), 7.60 (m, 3H, $\text{H}_{9,4}$), 7.5 (t, 1H, $^3J(\text{H},\text{H})=7.5$ Hz, H_8), 7.53 (d, 1H, $^3J(\text{H},\text{H})=7.5$ Hz, H_{11}), 7.49 (t, 5H, $^3J(\text{H},\text{H})=7.5$ Hz, $\text{H}_{3,5,10}$), 2.25 (m, 2H, CH_{iPr}), 1.04 (m, 12 H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$).

^{13}C NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta = 156.2$ (m br, C_7), 138.4 (s, $\text{C}_{2,6}$), 137.2 (s br, C_1), 133.1 (s, C_4) 131.7 (d, $^1J(\text{C},\text{P})=42.1$ Hz, C_{12}), 131.1 (s, C_8), 131.0 (d, $^2J(\text{C},\text{P})=19.1$ Hz, C_{10}), 130.2 (d, $^2J(\text{C},\text{P})=2.2$ Hz, C_9), 128.7 (s, $\text{C}_{3,5}$), 127.8 (d, $^2J(\text{C},\text{P})=6.0$ Hz, C_9), 25.1 (s, CH_{iPr}), 24.9 (s, CH_{iPr}), 19.5 (d, $^2J(\text{C},\text{P})=2.9$ Hz, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 18.9 (d, $^2J(\text{C},\text{P})=5.3$ Hz, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$).

m.p. 138-140°C.

Computational details

Copper and phosphorus were treated with a Stuttgart–Dresden pseudopotential in combination with their adapted basis set.¹ In all cases, the basis set has been augmented by a set of polarization function (d for P).² Carbon, boron and hydrogen atoms have been described with a 6–31G(d,p) double- ζ basis set.³ Calculations were carried out at the DFT level of theory using the hybrid functional B3PW91.⁴ Geometry optimisations were carried out without any symmetry restrictions, the nature of the *extrema* (*minimum*) was verified with analytical frequency calculations. All these computations have been performed with the Gaussian 03⁵ suite of programs. The electronic density has been analyzed using the Natural Bonding Analysis (NBO) technique.⁶

¹ a) D. Andrae, U. Haeussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123–141; b) A. Bergner, M. Dolg, W. Kuechle, H. Stoll, H. Preuss, *Mol. Phys.* **1993**, *80*, 1431–1441.

² 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**, *208*, 111–114.

³ P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213–222.

⁴ A) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652; b) K. Burke, J. P. Perdew, W. Yang, *Electronic Density Functional Theory: Recent Progress and New Directions*, Dobson, J.F. ed.; Vignale, G. Das, M.P., **1998**.

⁵ M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratman, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. K. Rabuck, Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, *Gaussian 98*; A.11 ed. Pittsburgh PA, **1998**.

⁶ A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899–926.

Chapitre IV

**Coordination de ligands ambiphiles
induisant une activation M-X**

Tables des matières

A. Contexte.....	115
1. Acidité de Lewis dans le Groupe XIII.....	115
2. Existence d'interactions M→E, E = Al, Ga	117
B. Coordination des ligands phosphine alanes : activation M-X.....	119
1. Synthèse et caractérisation des complexes d'Or	119
a. Choix des ligands	119
b. Synthèse des ligands TPA et DPA et coordination à l'Au	119
c. Etude structurale des complexes obtenus.....	123
2. Comparaison DPB/DPA.....	125
3. Synthèse et caractérisation des complexes de Cuivre	127
4. Intérêt de tels complexes	130
C. Coordination des ligands phosphine gallanes : vers un système fluxionnel	137
1. Etude de la coordination du ligand TPG	137
a. Synthèse	137
b. Etude structurale des deux complexes obtenus.....	138
2. Etude de la coordination du ligand DPG.....	141
a. Synthèse et étude structurale	141
b. Mise en évidence d'un phénomène d'échange dynamique	142
3. Proposition d'un mécanisme pour l'interconversion des isomères	146
a. Détermination des paramètres thermodynamiques par RMN.....	147
b. Etude théorique du mécanisme intramoléculaire	148
Conclusion et perspectives	150
Références	151

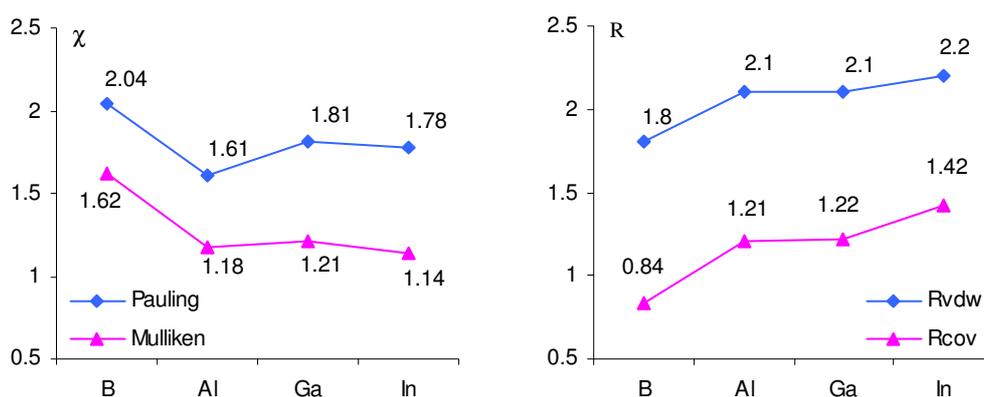
A. Contexte

Nous avons vu dans les précédents chapitres, que les ligands amphiphiles étaient des outils intéressants pour étudier la force et la nature des interactions de type M→B. Nous avons voulu profiter de cet avantage pour étendre notre étude aux modes de coordination des ligands amphiphiles dérivés des autres éléments du groupe XIII, et peut-être observer des interactions M→E plus fortes.

1. Acidité de Lewis dans le Groupe XIII

On peut s'attendre à ce que l'Aluminium, le Gallium et l'Indium, appartenant au même groupe que le Bore, aient une réactivité comparable à ce dernier, en particulier concernant l'acidité de Lewis des dérivés d'E(III) (où E est un élément du groupe XIII). Pour avoir une idée de l'acidité relative de ces composés, on peut, en première approximation comparer leurs propriétés intrinsèques. Même si, suivant l'échelle que l'on considère, la tendance est un peu différente, on peut globalement remarquer que l'électronégativité des éléments du groupe XIII^[1, 2] varie de façon non linéaire, l'Aluminium et l'Indium étant les éléments les plus électropositifs devant le Gallium, et enfin le Bore. La taille^[3, 4] de l'atome joue aussi un rôle important ; ainsi le Bore sera généralement considéré comme un acide dur, tandis que l'Indium sera considéré comme mou. On notera enfin que pour l'électronégativité comme la taille des éléments, on peut distinguer d'un côté le Bore, et de l'autre, l'Aluminium, le Gallium et l'Indium dont les caractéristiques sont assez proches (Figure 1).

Figure 1 : Electronégativité et Rayons des éléments du groupe XIII



Mais il ne faut pas oublier que les propriétés des substituants de l'acide de Lewis jouent aussi un rôle important. L'électronégativité, par exemple, influe sur l'acidité de Lewis, comme le montre la série $BR_3 < BR_2X < BRX_2 < BX_3$ (R = alkyl, aryl, X = halogène). L'encombrement stérique peut aussi jouer un rôle, en rendant l'orbitale p vacante de E plus ou

moins accessible et donc plus ou moins réactive. Ce ne sont toutefois pas les seuls paramètres à prendre en compte. En effet, l'acidité des halogénures de Bore (BX_3) décroît dans la série $BF_3 < BCl_3 < BBr_3 < BI_3$, ce qui est contre-intuitif si l'on compare les différences d'électronégativité entre B et X ou encore l'encombrement stérique de l'halogène.^[5] L'origine de cette tendance reste mal connue. On pourrait expliquer cette variation par la délocalisation plus ou moins importante du système π , entre les orbitales p non liantes de symétrie appropriée des halogènes et l'orbitale p vacante du Bore. La délocalisation, et donc la stabilisation, étant d'autant plus importante que le recouvrement orbitalaire est bon, elle augmente donc lorsque la taille de l'halogène diminue. Le Bore et le Fluor appartenant à la même période, BF_3 est le système le plus stabilisé ce qui est cohérent avec le fait que ce soit le moins acide de la série. Cependant cette explication n'est pas cohérente avec le fait que l'ordre de la série est conservé, pour les analogues plus lourds EX_3 (E = Al, Ga, In), et que d'après des calculs, la π -donation des halogènes vers l'acide de Lewis ne s'accroît pas en montant, mais en descendant dans la colonne : F < Cl < Br < I, et ce, indépendamment de la nature de l'acide de Lewis.^[6]

Les tendances observées ne sont donc pas toujours évidentes à rationaliser. Elles dépendent aussi fortement de la nature du nucléophile avec lequel l'acide de Lewis peut interagir. Pour comparer la réactivité des acides de Lewis du groupe XIII vis à vis d'un nucléophile en particulier, des études basées sur l'énergie d'association des adduits ont par exemple été menées. Il a été notamment montré que vis à vis de bases dures, comme les amines, la réactivité des ECl_3 diminue suivant la série : $AlCl_3 > BCl_3 > GaCl_3$.^[6, 7] Cette tendance est à peu près cohérente avec la théorie HSAB, mais ce n'est pas toujours le cas. Pour l'eau, qui est elle aussi une base dure, la réactivité de l'acide de Lewis diminue ainsi suivant $AlCl_3 > GaCl_3 > BCl_3$.^[6]

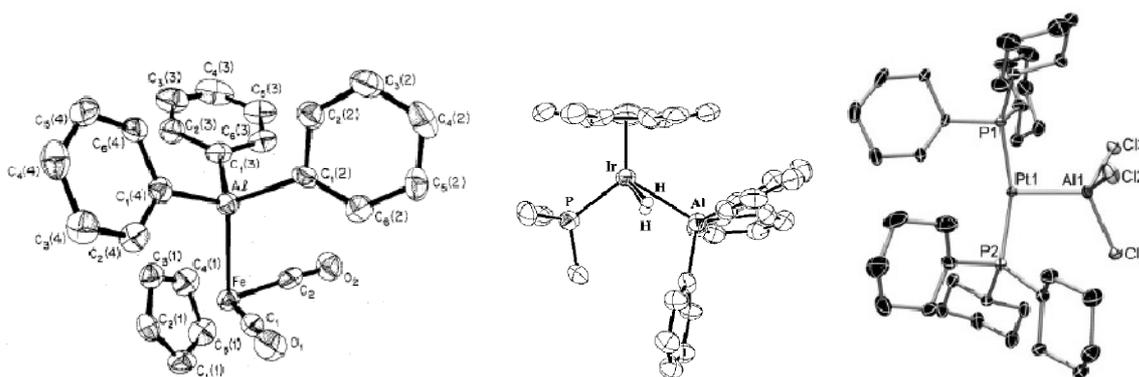
Une étude intéressante et assez complète a également été menée pour comparer l'acidité relative des trihalogénures du groupe XIII vis à vis de la 9-fluorénone.^[8] Elle s'appuie sur des données spectroscopiques (fréquence d'élongation en IR et déplacement chimique en RMN ^{13}C de la fonction carbonyle, bande d'absorption UV du chromophore), les paramètres thermodynamiques impliqués dans la réaction de dissociation du complexe (déterminés par RMN), et enfin de la géométrie de l'adduit obtenue par diffraction des rayons X. Ce travail montre que ces paramètres ne sont pas tous corrélés entre eux, mais qu'ensemble, ils permettent de dégager une tendance, quant à l'acidité des halogénures du groupe XIII vis à vis de la 9-fluorénone. Pour les chlorures en particulier, elle diminue suivant la série $BCl_3 > AlCl_3 > GaCl_3$.

Il apparaît donc que la force des acides de Lewis repose sur des paramètres assez complexes, cette notion paraît donc assez difficile à prédire. C'est donc tout l'enjeu de l'étude que nous avons menée. Est-ce que les éléments du groupe XIII, plus gros et plus électropositifs que le Bore, peuvent former avec les Métaux mous du groupe XI des interactions encore plus fortes que celles obtenues avec le Bore ?

2. Existence d'interactions $M \rightarrow E$, $E = Al, Ga$

Il existe peu d'exemples, caractérisés structuralement, de complexes comportant une interaction $M \rightarrow Al$. Nous avons déjà mentionné le premier, caractérisé par Burlitch en 1979, qui résulte de l'interaction du Fer anionique dicarbonyl(cyclopentadiényl) avec le triphénylaluminium.^[9] Le second, décrit par Andersen et Bergman, vingt ans plus tard est un adduit entre un dihydruure d'iridium et le triphénylaluminium.^[10] Cet adduit présente bien une interaction $Ir \rightarrow Al$ ($Ir-Al = 2.68 \text{ \AA}$), supportée par des interactions secondaires $H \dots Al$. La réaction entre des composés analogues Cp_2H_2W et $AlMe_3$ avait en revanche, conduit au pontage de l'Aluminium par les hydruures, mais sans interaction $W \rightarrow Al$ ($W-Al = 3.11 \text{ \AA}$).^[11] Enfin, pendant que nous menions cette étude, Braunschweig a décrit trois adduits $Pt \rightarrow Al$ entre le complexe de $Pt(0)$ $(PCy_3)_2Pt$ et les trihalogénures d'aluminium AlX_3 ($X = Cl, Br, I$).^[12] Il est intéressant de noter que la réaction entre le même précurseur métallique et BBr_3 avait conduit à l'addition oxydante du trihalogénure de borane sur le Métal.^[13]

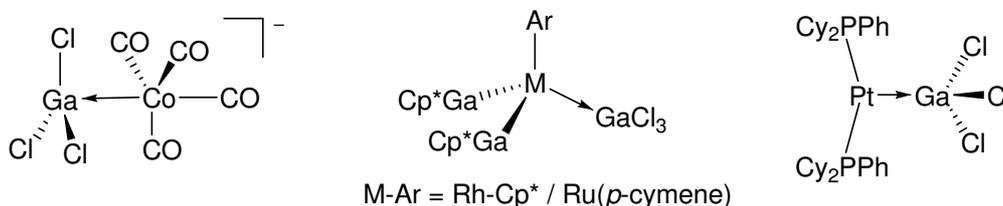
Figure 2 : Structures des seuls exemples connus de complexes comportant une interaction $M \rightarrow Al$ ^[9, 10, 12]



Les complexes présentant une interaction $M \rightarrow Ga$ sont eux plus nombreux. En 1999, Fisher décrit la première interaction $M \rightarrow Ga$ dans un complexe anionique à partir du cobalt tétracarbonyl et du trichlorure de gallium.^[14] D'autres complexes anioniques suivront.^[15-18] Fisher décrira également en 2005 les premiers adduits entre un métal neutre (Ru, Rh) et un galane.^[19, 20] Enfin Braunschweig présentera la première interaction $Pt \rightarrow Ga$ en 2008 entre un $Pt(0)$ et le trichlorure de Gallium.^[21] Ici encore, il est surprenant de noter que la réaction

menant à cet adduit conduit en revanche aux produits d'addition oxydante si on remplace GaCl_3 par ses analogues bromés ou iodés.

Figure 3 : Trois exemples de complexes présentant une interaction $\text{M} \rightarrow \text{Ga}$



On peut remarquer que contrairement à ce qui est décrit pour le Bore, les interactions $\text{M} \rightarrow \text{E}$ ($\text{E} = \text{Al}, \text{Ga}$) qui ont été rapportées jusqu'ici ne sont pas supportées par des bras donneurs, mais interviennent entre un Métal et un Acide de Lewis ER_3 « libre ». Il n'est donc pas possible d'établir une comparaison entre les interactions $\text{M} \rightarrow \text{B}$ générées au sein de ligands amphiphiles ou dans les complexes métallaboratrans et les interactions $\text{M} \rightarrow \text{E}$ de ces complexes.

Après avoir étudié, dans les chapitres II et III, l'influence du Métal sur l'interaction $\text{M} \rightarrow \text{B}$, nous avons trouvé intéressant d'utiliser les ligands amphiphiles pour étudier l'influence de l'acide de Lewis sur l'interaction $\text{M} \rightarrow \text{E}$. Nous nous sommes donc proposé de synthétiser des ligands DPE et TPE analogues à ceux dont nous disposons en version borée, afin d'étudier leur mode de coordination, et d'essayer d'établir une comparaison entre les différents systèmes. Nous espérons mettre en évidence des interactions $\text{M} \rightarrow \text{E}$ plus fortes.

B. Coordination des ligands phosphine alanes : activation M-X

1. Synthèse et caractérisation des complexes d'Or

a. Choix des ligands

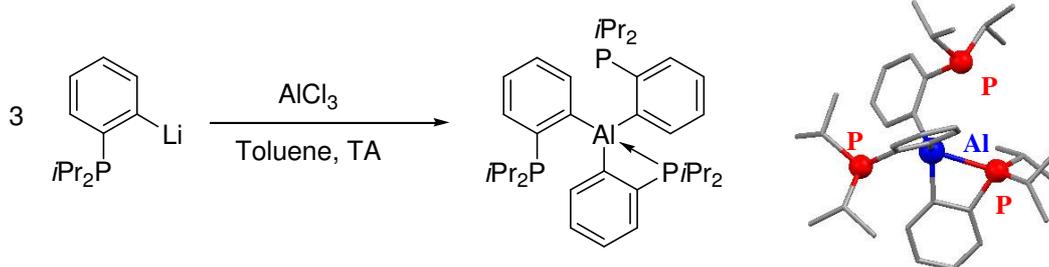
Nous avons entrepris d'obtenir les ligands TP^{iPr}A, DP^{iPr}Al^{Cl} par une voie analogue à celle utilisée précédemment. Nous avons pour cela choisi de substituer les phosphores avec des groupements isopropylys afin de leur conférer un caractère plus basique. Pour la synthèse du ligand diphosphine alane nous avons choisi d'utiliser l'électrophile commercial AlCl₃ (99.999+ %) au lieu de PhAlCl₂, dont les synthèses décrites sont fastidieuses, peuvent nécessiter l'utilisation de produits toxiques comme le diphénylmercure, et dont les méthodes de purification connues ne sont pas satisfaisantes.^[22-25] Dans la suite du chapitre les ligands seront simplement notés DPA et TPA.

Les synthèses décrites dans ce chapitre génèrent souvent plusieurs produits secondaires et les méthodes de purification sont donc assez complexes. Notons également que les produits manipulés sont bien plus sensibles à l'hydrolyse, que les produits borés et peuvent également subir des réactions de redistribution.^[22, 26] De plus, si la synthèse des ligands triphosphines est généralement assez propre, les diphosphines en revanche, ont été obtenues en mélange avec les triphosphines. Etant très instables, ces ligands n'ont donc pas pu être purifiés par les méthodes classiques de lavage/extraction par des solvants organiques, et ont été engagés directement en coordination. L'objectif de cette étude étant essentiellement la caractérisation des complexes, nous avons préféré investir nos efforts dans la purification et la caractérisation de ces derniers, moins sensibles que les ligands libres.

b. Synthèse des ligands TPA et DPA et coordination à l'Au

Synthèse du ligand TPA

Le ligand triphosphine alane est préparé quasi quantitativement à partir du 1-diisopropylphosphino-2-lithien (voir ci-dessous) et du trichlorure d'Aluminium dans le toluène à température ambiante. Après filtration le ligand brut est obtenu avec un rendement de 90%. La réaction est suivie par RMN ³¹P et révèle la présence d'un signal très majoritaire à 15 ppm (ligand TPA) et d'un produit minoritaire à 11 ppm (produit d'hydrolyse : PhPiPr₂).

Figure 4 : synthèse du ligand TPA et modélisation par DFT

Nous pouvons soupçonner que le ligand TPA se présente sous une forme fermée (avec interaction P→Al), analogue à celle décrite pour le ligand TPB. Les calculs DFT B3PW91/6-31G** révèlent en effet que la géométrie la plus stable est une forme « fermée », dans laquelle un seul phosphore interagit avec l'Al (P-Al = 2,58 ; 3,09 ; 3,50 Å). Le calcul (GIAO) de la RMN ^{31}P de cette forme donne un signal moyen à 14,5 ppm, ce qui est en bon accord avec la valeur trouvée expérimentalement. Par ailleurs, la seule forme « ouverte », sans interaction P→Al ayant pu être localisée est 54,1 kcal/mol plus haute en énergie et son déplacement chimique moyen en RMN ^{31}P a été évalué à 33,7 ppm. On peut donc supposer qu'en solution le ligand TPA existe sous forme fermée, avec un échange rapide entre les phosphores coordonné / non coordonnés, d'où l'observation d'un unique signal moyen. On peut noter qu'un complexe présentant des interactions P→Al(Ar)₃ a été décrit par Müller^[27] (Figure 6c).

Complexation du ligand TPA

Nous avons choisi de complexer le ligand sur le métal le plus riche du groupe XI en espérant favoriser une interaction Au→Al forte. Pour cela, le brut de la réaction précédente est repris dans le toluène, puis ajouté goutte à goutte, à une suspension d'AuCl(SMe₂) dans le dichlorométhane, à -78°C. Un solide blanc apparaît qui persiste à température ambiante. Après filtration et séchage, le solide, contenant le produit majoritaire, est isolé avec un rendement de 85%.

L'analyse RMN ^{31}P du surnageant révèle principalement la présence de 3 impuretés : le signal à 10 ppm de PhPiPr₂ (provenant de l'étape antérieure et peut être d'un peu de dégradation du ligand au cours de la complexation elle-même), un signal non identifié à 56 ppm et un signal à 70 ppm qu'on attribuera plus tard au complexe de DPA, même si son origine n'est pas bien comprise. Le spectre montre également la présence d'une quantité minoritaire de TPA non complexée.

Le spectre RMN ^{31}P du solide isolé révèle quant à lui, un signal très majoritaire à 60 ppm attribué au complexe de TPA. Le signal est déblindé de 45 ppm par rapport au ligand, ce

qui est comparable avec celui observé pour le ligand TPB (43 ppm). Nous n'avons pas réussi à mesurer le déplacement chimique en RMN ^{27}Al en raison de la faible stabilité du complexe en solution d'une part, et de la non reproductibilité de la mesure à l'état solide d'autre part. On peut enfin noter que l'analyse par spectrométrie de masse ESI⁺ ne révèle pas la masse du complexe attendu mais celle, majoritaire, d'un produit d'hydrolyse des liaisons Al-C : $(\text{PhPiPr}_2)_2\text{Au}^+$. Ceci est également indicatif de la plus grande sensibilité à l'hydrolyse des liaisons Al-C_{Ar} par rapport aux B-C_{Ar}.

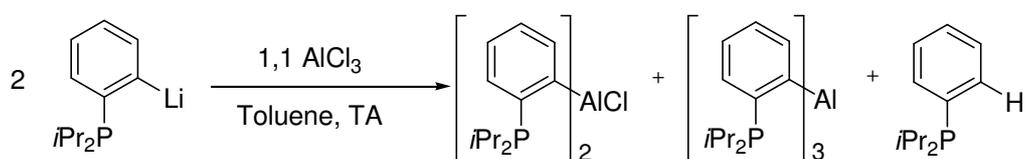
Synthèse du ligand DPA

La synthèse du ligand DPA est plus délicate. Si on applique exactement le mode opératoire mis au point pour le ligand DPB, on obtient quasi exclusivement le produit de trisubstitution de l'Al.

Pour essayer de défavoriser la trisubstitution de l'Al au profit de la disubstitution, nous avons tout d'abord essayé de mieux contrôler la stœchiométrie de la réaction. En effet, nous savons que la lithiation du 1-diisopropylphosphino-2-bromobenzène n'est pas quantitative ; en n'isolant pas le lithien, nous sommes donc contraint d'estimer le rendement de cette étape. Pour nous affranchir de cette approximation, nous avons donc essayé d'isoler cet intermédiaire réactionnel. La suspension obtenue par ajout du butyllithium sur la 1-diisopropylphosphino-2-bromobenzène est laissée réagir 30 min supplémentaire, filtrée puis évaporée. Le lithien, partiellement coordonné à de l'éther (1 lithien pour 0,7 d'éther) est ainsi isolé sous la forme d'une poudre blanchâtre (70-95 %) qui est en réalité assez stable pour être gardé plusieurs jours en boîte à gants.

Nous avons par ailleurs essayé d'optimiser les conditions de réaction (solvant, concentration, ordre et vitesse d'addition, température). Le meilleur mode opératoire que nous ayons pu mettre au point consiste à reprendre le lithien dans une solution diluée de toluène et à l'ajouter goutte à goutte sur 0,55 équivalent de chlorure d'aluminium à sec. Une suspension colloïdale se forme, elle est agitée pendant 15 min supplémentaire puis filtrée. La filtration est longue et peut être une source de dégradation du ligand, celui-ci étant extrêmement sensible. On parvient toutefois à obtenir le ligand désiré majoritairement dans le surnageant.

Figure 5 : Produits obtenus par réaction du phosphinolithien avec AlCl_3 dans les conditions optimisées



L'analyse par RMN ^{31}P révèle en effet, la présence de 3 produits à 25, 15 et 10 ppm correspondant au ligand DPA, au ligand TPA et au produit d'hydrolyse PhPiPr_2 . Par RMN, on estime que le ligand DPA est obtenu à environ 60 à 85 %. Cette proportion est bien sûr indicative, l'intégration des signaux d'un spectre RMN ^{31}P enregistré avec des paramètres de routine ne nous donnant pas une mesure exacte de la quantité des produits présents dans la solution étudiée. Les autres méthodes que nous avons testées conduisent toutes à une augmentation significative de la quantité de TPA et/ou de PhPiPr_2 . Nos tentatives pour redistribuer le ligand TPA en DPA par ajout d' AlCl_3 ^[22] ou pour purifier le mélange par lavage ou cristallisation, ne nous ont pas permis d'augmenter la proportion du ligand DPA ou de l'isoler des autres produits secondaires.

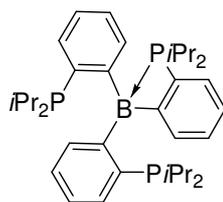
Caractérisation du ligand DPA

Nous avons cependant pu compléter la caractérisation de ce ligand. Son déplacement chimique en RMN ^{31}P (25 ppm) est déblindé de 10 ppm par rapport au ligand TPA, ce qui est cohérent avec ce qui a été observé en version borée. Il est par ailleurs très comparable au signal par RMN ^{31}P à l'état solide du fragment phosphino interagissant avec le Bore dans le ligand TPB (28 ppm, cf. Figure 6a). On peut donc supposer l'existence d'interaction(s) $\text{P}\rightarrow\text{Al}$. Cette hypothèse est appuyée par le spectre RMN ^{27}Al du ligand en solution, qui présente un signal majoritaire large à 102,5 ppm ($W_{1/2} = 1100$ Hz), qui pourrait être diagnostique d'un Al pentacoordiné. Müller a en effet décrit deux composés comportant un chlorodiarylaluminium stabilisés par deux interactions $\text{L}\rightarrow\text{Al}$ ($\text{L} = \text{NMe}_2, \text{PPh}_2$) qui résonnent en RMN ^{27}Al à 95 (4200 Hz) et 131 ppm (12000 Hz) respectivement (Figure 6c).^[27, 28]

La présence d'interaction à l'état solide n'a pas pu être vérifiée en l'absence de monocristaux. Les calculs DFT ont cependant permis de corroborer notre hypothèse. La géométrie la plus stable localisée (Figure 6b) possède en effet un Aluminium pentavalent résultant de la présence de deux interactions $\text{P}\rightarrow\text{Al}$ faibles et légèrement dissymétriques ($\text{P-Al} = 2,66$ et $2,78$ Å). Deux autres minima, 10 et 28 kcal/mol plus hauts en énergie, ont également été localisés mais ne possèdent qu'un ou pas de contact $\text{P}\dots\text{Al}$. Les RMN ^{31}P ont été calculées (GIAO), mais ne sont pas discriminantes ici. La RMN ^{27}Al qui a également été simulée, est plus instructive. La forme fermée est caractérisée par un signal à 106,6 ppm pour (ligand DPA : 102,5 ppm), contre 128,4 et 171 ppm pour les deux autres formes. On peut donc supposer que le ligand DPA possède bien deux interactions $\text{P}\rightarrow\text{Al}$ faibles en solution.

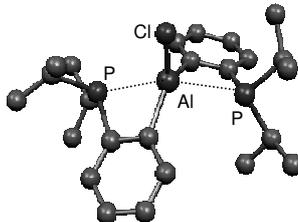
Figure 6

a) Interaction P→B dans la TPB

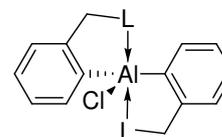


RMN ^{31}P solide
28 (P-B), 1, -1 ppm

b) Ligand DPA modélisé



c) Exemple d'Al pentacoordiné (Müller)



L = NMe₂, PPh₂

Complexation du ligand DPA

Après filtration, la solution contenant le ligand DPA obtenue à l'étape précédente est ajoutée à une suspension d' $\text{AuCl}(\text{SMe}_2)$ dans le dichlorométhane à -78°C . A température ambiante le milieu devient limpide puis un précipité blanc apparaît. La suspension est agitée 1h supplémentaire puis filtrée.

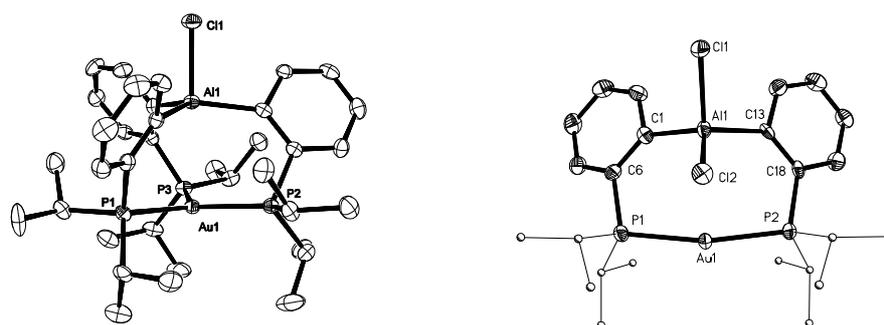
Le surnageant contient essentiellement des impuretés. L'analyse par RMN ^{31}P révèle en effet les signaux de $\text{PhP}i\text{Pr}_2$ ($\approx 27\%$), du ligand TPA non coordonné ($\approx 13\%$), du complexe de TPA ($\approx 32\%$), du complexe de DPA ($\approx 15\%$) et d'un produit non identifié à 31 ppm ($\approx 14\%$) et d'autres impuretés minoritaires.

Le précipité (70% après évaporation du solvant) ne contient quant à lui que le produit désiré (^{31}P : 70,4 ppm). Ce signal traduit la coordination symétrique des deux bras phosphines et est très comparable à celui du complexe $(\text{TPB})\text{AuCl}$ (73,2 ppm). Le spectre RMN ^{27}Al montre un signal à 115 ppm (3800 Hz) encore plus large que pour le ligand, mais très proche en déplacement chimique. Au vu des calculs précédents, l'Al est donc probablement plus que tricoordiné.

A la lecture des données expérimentales, nous nous attendions donc, pour les deux complexes de DPA et TPA synthétisés à des résultats comparables à ceux observés en version borée. La seule différence que nous pouvions noter à ce stade était la plus faible solubilité des complexes aluminés par rapport à celle de leurs analogues borés solubles dans le pentane.

c. Etude structurale des complexes obtenus

L'obtention de monocristaux à partir de solutions saturées de dichlorométhane nous a permis d'obtenir les structures des complexes à l'état solide. Elles révèlent une situation complètement différente de celle à laquelle nous nous attendions.

Figure 7 : Structure obtenues par DRX des $(\text{TPACl})^- \text{Au}^+$ et $(\text{DPACl})^- \text{Au}^+$ 

Les structures à l'état solide correspondent en effet à des complexes zwitterioniques, résultant de l'abstraction du Chlore lié à l'Or par l'Aluminium. Le métal n'interagit ainsi qu'avec les Phosphores.

Pour le complexe $(\text{TPACl})^- \text{Au}^+$, on retrouve une géométrie quasi C_3 (maille monoclinique $P2(1)/c$, $\theta_m = 27,5^\circ$) déjà connue pour les complexes de triphosphine borane. L'Au est trigonal plan ($\Sigma \text{Au}_\alpha = 359^\circ$), tandis que l'Al est dans un environnement pyramidal à base triangulaire légèrement distordu ($\Sigma \text{Al}_\alpha = 354,5^\circ$). On pourrait envisager une interaction faible $\text{Au} \rightarrow \text{Al}$ entre une orbitale d du Métal et l'orbitale σ^* anti-liante de la liaison Al-Cl. Cependant la distance entre l'Au et l'Al est de $3,0 \text{ \AA}$. Cette distance est inférieure à la somme des rayons de Van der Waals ($4,2 \text{ \AA}$) mais largement supérieure à la somme des rayons covalents ($2,57 \text{ \AA}$). De plus, l'Al pointe en direction opposée de l'Au, en s'éloignant de $0,3 \text{ \AA}$ au dessus du plan des 3 C *ipso*. Enfin, la distance Al-Cl est de $2,25 \text{ \AA}$, ce qui se situe bien dans la gamme de distances mesurées pour des chloroaluminates ($2,16\text{-}2,33 \text{ \AA}$)^[29]. L'ensemble de ces paramètres semble donc montrer qu'il n'y a pas d'interaction entre l'Al et l'Au, ou si elle existe, qu'elle est très faible. On peut également remarquer qu'étant donné sa position apicale, le Cl ne peut évidemment pas interagir avec l'Au intramoléculairement, mais il n'est pas non plus en contact avec une autre molécule dans la maille. Les deux fragments « ioniques » sont donc bien séparés.

Dans la $(\text{DPACl})^- \text{Au}^+$, l'Au n'est pas tout à fait linéaire ($\text{PAuP} = 165,2^\circ$). En revanche, l'Al est dans un environnement tétraédrique. L'existence d'une interaction faible $\text{Au} \rightarrow \text{Al}$ est encore moins probable que dans le cas de la $(\text{TPACl})^- \text{Au}^+$. En effet, on n'observe pas d'allongement de la liaison Al-Cl_a; elle a la même longueur que la liaison AlCl_e ($2,21 \text{ \AA}$), caractéristique d'un dichloroaluminate ($2,10\text{-}2,28 \text{ \AA}$)^[29]. De plus, les atomes Au, Al, Cl_a ne sont pas alignés ($\text{Au-Al-Cl}_a = 166^\circ$) ce qui défavorise un recouvrement orbitalaire fort. Enfin, la distance Au...Al ($3,05 \text{ \AA}$) est encore plus longue que dans le complexe $(\text{TPACl})^- \text{Au}^+$. On peut donc éliminer la possibilité d'une interaction $\text{Au} \rightarrow \text{Al}$ substantielle. Par ailleurs la

distance Au...Cl la plus courte est de 3,04Å, ce qui élimine aussi la possibilité d'un contact Al-Cl→Au résiduel, les distances M-Cl mesurées pour des complexes possédant un Cl pontant entre un Métal de Transition et un Aluminium se situant entre 2,35 et 2,86 Å.^[29] Il n'y a donc pas ici non plus de contact entre les deux fragments « ioniques » du complexe.

2. Comparaison DPB/DPA

Nous avons donc synthétisé deux complexes zwitterioniques contrastant étonnamment avec les complexes neutres obtenus en version borée. Avant d'attribuer cette différence à la seule influence de l'Acide de Lewis, nous avons voulu comparer les deux modèles. A ce stade les complexes de DPE semblaient être le modèle le plus adapté à une comparaison, malgré le fait qu'ils ne possèdent pas les mêmes substituants sur les Acides de Lewis.

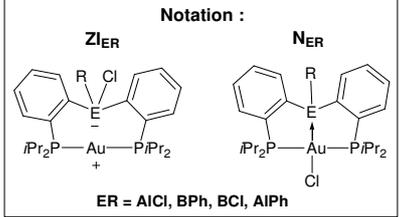
Pour parer à ce problème, nous avons dans un premier temps essayé de synthétiser le ligand DP^{iPr}B^{Cl} afin d'avoir deux exemples strictement comparables. Mais comme l'avait observé O. Ozerov (voir chapitre II), ce composé n'est pas stable et est même plus réactif que BCl₃ vis à vis du lithien. En effet, lorsqu'on essaie de synthétiser le ligand DPB^{Cl} par une voie analogue à celle employée pour les autres ligands diphosphine, on forme uniquement le ligand TPB.

Nous avons donc eu recours aux calculs DFT [B3PW91/SDD(Au),6-31G**(autres atomes)] afin de modéliser les complexes réels des ligands DPB^{Ph} et DPA^{Cl} et ceux de leurs analogues croisés hypothétiques DPB^{Cl} et DPA^{Ph}, pour ne pas écarter l'influence du substituant. L'idée était de montrer, pour chaque fragment acide de Lewis, l'existence (en tant que minima) des deux d'isomères de coordination et d'évaluer leur stabilité relative. Dans chaque cas, une forme neutre (N_{ER}) et une forme zwitterionique (ZI_{ER}) ont effectivement pu être localisée sur la surface de potentiel. L'isomère le plus stable est la forme neutre pour les deux ligands borés et la forme zwitterionique pour les deux ligands aluminés. Ceci est en bon accord avec l'expérience pour les complexes réels (les paramètres géométriques sont d'ailleurs bien reproduits) et montre également que le substituant de l'acide de Lewis ne modifie pas l'ordre de stabilité relative des deux isomères. Il influe toutefois sur l'écart énergétique entre les deux formes en modifiant l'acidité de Lewis du fragment. L'écart énergétique est notamment plus faible lorsqu'on remplace le fragment AlCl par AlPh et lorsqu'on remplace le fragment BPh par BCl. On remarque par ailleurs que l'interaction Au→B de la forme N_{BCl} est logiquement plus forte que celle de la forme N_{BPh}, avec une

distance Au-B plus courte (2,26 contre 2,32 Å). Le même phénomène est observé pour les ligands aluminés.

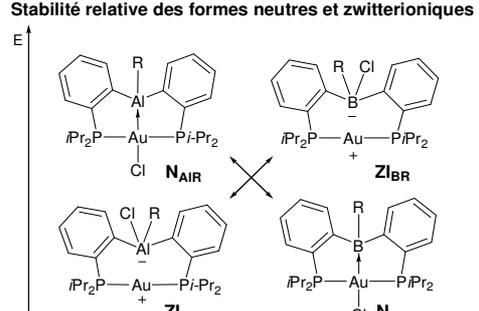
Tableau 1 : Comparaison des formes neutres et zwitterioniques des complexes modélisés et réels

Notation :



ER = AlCl, BPh, BCl, AlPh

Stabilité relative des formes neutres et zwitterioniques



Complexe		Au...E	Au...Cl	E...Cl	ΔE
(DPACl) ⁻ Au ⁺	RX	3.048	3.042 ^[a]	2.208	/
				2.208	
Z _{AlCl}	DFT	3.178	3.101 ^[a]	2.196	0
				2.225	
N _{AlCl}	DFT	2.539	2.535	2.184	+7.8
				6.067	
(DPB)AuCl	RX	2.309	2.522	4.807	/
Z _{BPh}	DFT	3.339	2.884	1.996	+14.3
N _{BPh}	DFT	2.323	2.564	4.884	0
Z _{BCl}	DFT	3.288	2.916 ^[a]	1.934	+9.1
				1.921	
N _{BCl}	DFT	2.256	2.537	1.902	0
				4.737	
Z _{AlPh}	DFT	3.300	3.057	2.256	0
N _{AlPh}	DFT	2.581	2.563	5.137	+4.8

[a] distance la plus courte

Pour expliquer une telle différence de comportement, nous avons ensuite essayé de comprendre ce qui pouvait favoriser la forme zwitterionique dans le cas de l'Al vs. la forme neutre dans le cas du B.

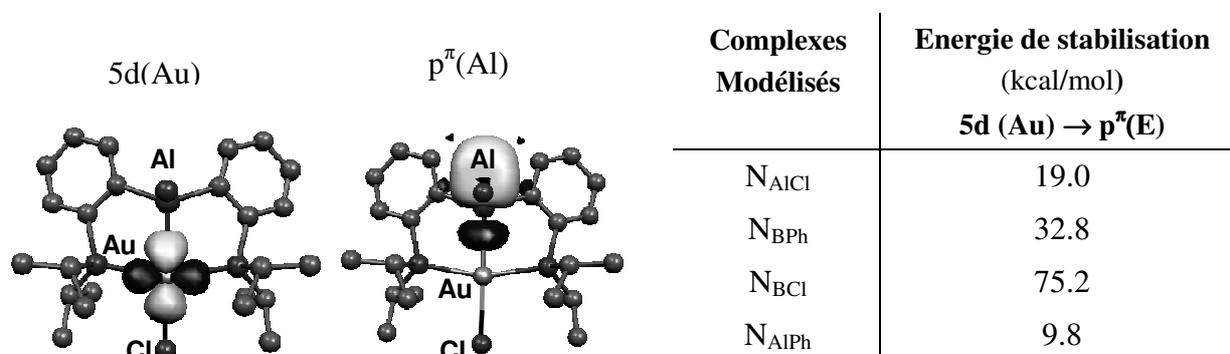
Pour comparer la stabilité des formes neutres, nous avons voulu comparer la force des interactions datives entre l'Au et l'Acide de Lewis. Nous avons pour cela eu recours aux calculs NBO. Il apparaît que les interactions Au→Al sont 2 fois moins stabilisantes que les Au→B (voir Figure 8), ce qui n'était pas forcément apparent à partir des données géométriques calculées.

Parallèlement, pour comparer la stabilité relative des formes zwitterioniques, nous avons évalué l'affinité relative du Bore et de l'Aluminium pour le Chlore. Pour cela, nous avons calculé l'énergie d'association de la réaction : $\text{Ph}_2\text{ECl} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Ph}_2\text{ECl}_2^-$ (1) pour E = B, Al. Elle est environ 2 fois plus importante pour l'Aluminium (-65,2 kcal/mol) que pour le Bore (-35,9 kcal/mol), suggérant ainsi que l'affinité de l'Aluminium pour le Chlore est bien plus importante que celle du Bore.

Ces deux paramètres permettent de mieux comprendre la différence de comportement observée pour les deux acides de Lewis. Dans le cas de l'Aluminium, son affinité pour le Chlore est plus importante que le stabilisation que pourrait apporter une interaction Au→Al,

d'où une forme zwitterionique plus stable, alors que dans le cas du Bore, l'interaction $\text{Au} \rightarrow \text{B}$ est plus favorable que la formation d'une liaison $\text{B}-\text{Cl}$ d'où la stabilité de la forme neutre.

Figure 8 : Images Molekel des NBO associées à l'interaction $\text{Au} \rightarrow \text{Al}$ dans N_{AlCl} et Energies de stabilisation $\text{Au} \rightarrow \text{E}$ de l'ensemble des complexes N_{ER}

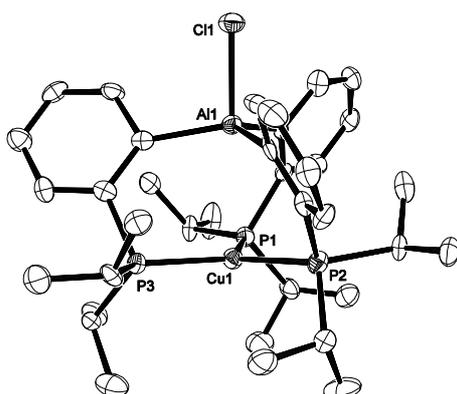


En raison des observations faites précédemment, nous nous sommes demandé si en choisissant un métal plus pauvre que l'Au, comme le Cu, on pourrait défavoriser l'abstraction du ligand X par l'acide de Lewis. On note d'ailleurs que les complexes $(\text{PR}_3)\text{Cu}^+$ caractérisés à l'état solide sont dix fois moins nombreux que dans le cas de l'Au.^[29]

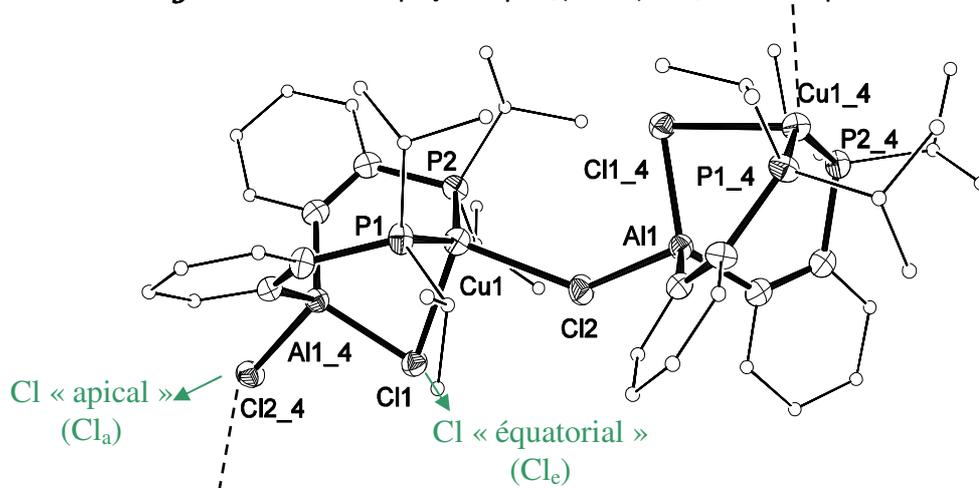
3. Synthèse et caractérisation des complexes de Cuivre

La coordination du ligand TPA sur le Cuivre se fait par addition d'une solution du ligand dans le dichlorométhane à -78°C sur une suspension de CuCl anhydre dans le même solvant. Après évaporation nous obtenons une poudre blanche (93 %) dont le spectre RMN ^{31}P en solution n'exhibe qu'un unique signal à 14,2 ppm, quasiment au même déplacement que le ligand (15 ppm), mais élargi.

Les monocristaux de ce composé sont obtenus à partir d'une solution concentrée de dichlorométhane à -30°C . Le complexe est zwitterionique avec une géométrie très comparable à celle du complexe $(\text{TPACl})^-\text{Au}^+$. La distance $\text{Cu} \dots \text{Al}$ est de 3,03 Å ce qui est plus long que la somme des rayons covalents (2,53 Å). L'Al ($\Sigma\text{Al}_\alpha = 351,8^\circ$) et le Cu ($\Sigma\text{Cu}_\alpha = 359,4^\circ$) pointent en directions opposées l'un de l'autre en s'écartant du plan des 3 C/P de 0,34 et 0,11 Å respectivement. Il n'y a donc pas d'interaction $\text{Cu} \rightarrow \text{Al}$. Ce résultat était assez prévisible car on peut comprendre que la cationisation d'un Cu tricoordiné par 3 bras phosphines ne soit pas trop coûteuse en énergie par rapport au gain associé à la formation de la liaison $^-\text{Al}-\text{Cl}$.

Figure 9 : Structure par DRX du complexe (TPACl)⁻Cu⁺

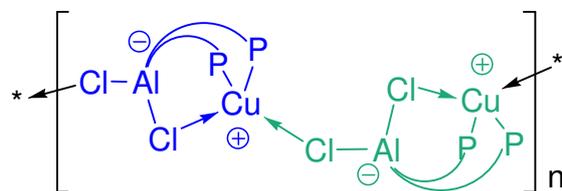
La coordination du ligand DPA sur le Cuivre procède de la même manière. Le spectre RMN ³¹P du solide obtenu révèle un signal majoritaire large à 23,5 ppm et des signaux minoritaires larges à 15 ((TPA)CuCl) 16, 17 et 32 ppm. Le complexe n'est pas stable en présence de solvants peu polaires (éther, pentane) et est purifié par cristallisation (20 %) d'une solution concentrée de dichlorométhane à froid. La structure obtenue par DRX est polymérique, les molécules étant pontées par des Chlores.

Figure 10 : Structure polymérique [(DPACl)⁻Cu⁺]_n mesurée par DRX

On peut remarquer que les contacts intra- et intermoléculaires sont très symétriques. Les distances Al-Cl sont égales à 2,20 (intramoléculaire) et 2,24 Å (intermoléculaire), ce qui s'apparente plus aux liaisons Al-Cl rencontrées dans les dichloroaluminates (2,20-2,28 Å) que dans les complexes contenant un Chlore pontant entre un Al et un Cu (2,31-2,89)^[29]. Les distances Cu...Cl de 2,58 (intramoléculaire) et 2,54 (intramoléculaire) ne sont que légèrement plus longues que la somme des rayons covalents (2,34 Å) ou que les distances Cu-Cl mesurée pour le complexe (DP^{iPr}B^{Ph})CuCl (2,25-2,28 Å) et bien inférieures à la somme des rayons Van der Waals (3,8 Å). Elles se situent bien en revanche dans la gamme de distances décrites pour des interactions Al...Cl...Cu (2,31-2,89 Å).^[29]

Cette structure peut être décrite comme un enchaînement de complexes zwitterioniques pontés par des Cl, et dans lesquels la déficience électronique du Cu serait doublement stabilisée intra- et inter-moléculairement par les Cl du fragment alate (Figure 11).

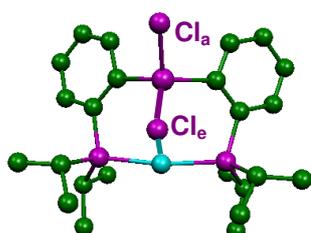
Figure 11 : Représentation des interactions impliquées dans le complexe $(\text{DPACl}^-\text{Cu}^+)_n$



Seule une étude théorique permettrait de confirmer cette intuition, mais il n'est pas envisageable de modéliser une telle structure polymérique. En revanche, des calculs DFT analogues à ceux qui ont été effectués pour comparer les complexes d' Au en DPB et DPA ont été réalisés sur l'unité monomérique. Les deux minima correspondant aux formes neutres et zwitterioniques ont pu être localisés et donnent la forme zwitterionique comme étant la plus stable (-11,4 kcal/mol).

De plus, cette forme montre que le Cl équatorial est en réalité pontant entre l'Al et le Cu avec une distance Cl-Cu de 2.54 Å. Elle est un peu plus courte que celle trouvée dans la structure expérimentale (2,58 Å), ce qui peut s'expliquer par le fait qu'un seul Cl vient stabiliser le Cu dans le modèle théorique. L'interaction pontante est également visible au niveau de la distance Al-Cl impliquant le Cl équatorial (2.25 Å) qui est allongée par rapport à celle associée au Cl_a pointant à l'opposé du Cu (2.18 Å). L'enchaînement Cl, Al, Cl, Cu présente ici une seule interaction dative intramoléculaire Cl_e→Cu⁺.

Figure 12 : Comparaison de la structure obtenue par DRX et des minima modélisés par DFT



Forme "ZI" (DFT)

Complexe		Cu...Al	Cu...Cl	Al-Cl	PAuP	ΔE
[DPACl ⁻ Cu ⁺] _n	RX	3.047	2.582	2.204	141.2	/
			2.540	2.241		
ZI	DFT	2.973	2.541	2.253	158.0	0
			-	2.179		
N	DFT	2.561	2.260	2.175	155.6	11.5
			-	-		

L'ordre de stabilité relative des deux formes peut ici aussi s'expliquer par le calcul de l'énergie de stabilisation associée à l'interaction Cu→Al dans la forme neutre qui ne vaut que 2,4 kcal/mol. On remarque cependant que contrairement au complexe $(\text{DPACl})^-\text{Au}^+$, les fragments ioniques du complexe $(\text{DPACu})^-\text{Cl}^+$ ne sont pas séparés, la déficience électronique du Cu étant stabilisée par une interaction intramoléculaire. On peut faire le parallèle avec les complexes $(\text{DPB})\text{CuX}$ rencontrés dans le chapitre III, dans lesquels la diminution de la

densité électronique du Cu engendrée par l'interaction Cu→B est compensée par des interactions secondaires entre le Cu et les C du phényl en ipso et ortho du B.

Même si elle ne mime pas complètement le complexe réel, la structure pontante obtenue par les calculs est en accord avec le caractère zwitterionique du polymère obtenu par DRX. Ce caractère est néanmoins affaibli dans la forme réelle par la présence d'une seconde interaction inter-moléculaire Cl→Cu⁺. Enfin, si la structure polymérique est représentative de l'agencement des molécules à l'état solide, on peut imaginer qu'en solution, la situation se rapproche de celle simulée par les calculs à l'état gazeux.

On est donc en présence d'une activation Cu-Cl, plus faible que dans les trois complexes zwitterioniques obtenus précédemment mais toutefois plus forte que les activations Pd-Cl et Rh-Cl induites par les ligands monophosphine boranes décrites par Sébastien Bontemps.

4. Intérêt de tels complexes

Les complexes zwitterioniques que nous venons de décrire présentent un intérêt vis à vis de leur potentielle application en catalyse mais également de leur originalité et leur facilité d'accès.

Ils ont en effet été l'objet d'un intérêt croissant en catalyse et plus particulièrement pour les réactions catalytiques mettant en jeu des alcènes (polymérisation, hydrogénation, fonctionnalisation).^[30-35] En effet ces réactions nécessitent une activation de l'oléfine qui procède via sa coordination sur un métal cationique. La polymérisation de type Ziegler-Natta en est l'exemple le plus connu. Le métal, généralement un Ti(IV) ou un Zr(IV) est cationisé in situ par abstraction d'un ligand X grâce à un acide de Lewis puissant comme le méthylaluminoxane (MAO)^[36] ou B(C₆F₅)₃.^[37]

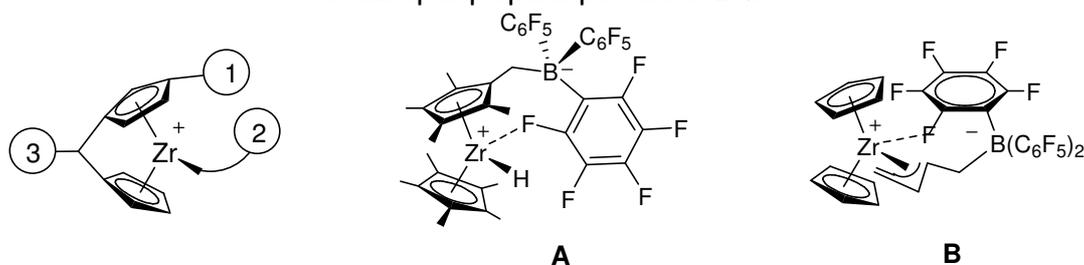
L'anion borate ou alate résultant a vocation à stabiliser l'espèce cationique, sans toutefois interagir trop fortement avec elle au risque d'empêcher la coordination de l'oléfine. Il peut donc être intéressant de confiner le contre-anion de manière covalente pour mieux contrôler l'effet de paire d'ions. L'utilisation de complexes zwitterioniques est avantageuse car ils sont généralement plus solubles que les systèmes bimoléculaires. Enfin, l'utilisation de catalyseurs stables, bien définis (par opposition avec le MAO par exemple) et déjà pré-activés, peut permettre de mieux comprendre leur mécanisme d'action et d'obtenir une meilleure reproductibilité des résultats.

Les complexes zwitterioniques incorporant un borate et dans une moindre mesure des aluminates ont été très étudiés pour offrir des alternatives aux systèmes bimoléculaires. Nous donnerons ici un aperçu de ces études en regroupant les complexes en fonction de leur voie d'accès.

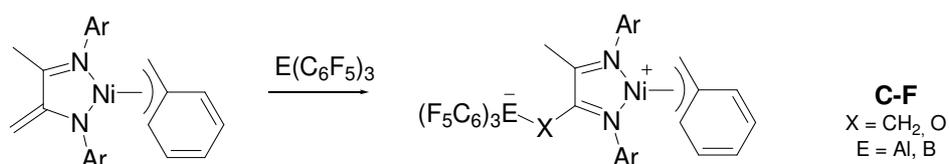
Complexes ZI formés par réaction d'un acide de Lewis avec un ligand déjà coordonné au Métal

Les catalyseurs zwitterioniques de type Ziegler-Natta ont été massivement étudiés. L'anion peut être incorporé à différents niveaux ; sur les cyclopentadiènes (1), sur un coligand (2), ou enfin en position *ansa* (3). Parmi les complexes actifs en polymérisation de l'éthylène, on peut citer les exemples de Piers^[38] (Figure 13-A) et de Erker^[33, 39] (Figure 13-B). Le complexe de Piers, de type (1) est obtenu par réaction entre $B(C_6F_5)_3$ et le fragment méthylène du cyclopentadiényle. Le Métal conserve une interaction avec le fragment anionique par le biais d'un contact F...Zr. Celui-ci est toutefois assez faible en solution à température ambiante, puisqu'aucune dissymétrisation des signaux des méthyl du Cp ou des Fluors des phényles n'est observée par RMN. Le complexe d'Erker, qui est de type (2), est obtenu par réaction entre $B(C_6F_5)_3$ et le butadiène initialement coordonné sur le Métal. Le Zr est également stabilisé par un faible contact Zr...F comme l'indique l'énergie de dissociation associée qui a été évaluée à 8 kcal/mol à 223 K.

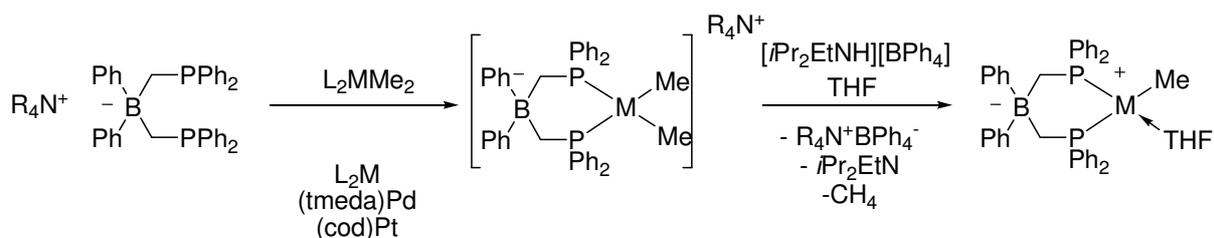
Figure 13 : Complexes zwitterioniques de type Ziegler-Natta ; sites d'incorporation de l'anion et exemples proposés par Piers et Erker



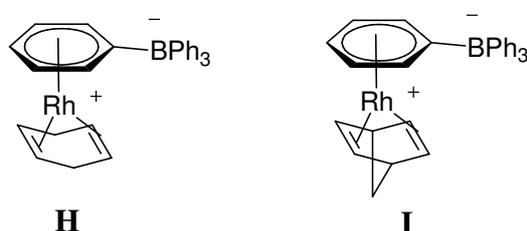
Quelques catalyseurs zwitterioniques de Métaux de transition tardifs ont également été synthétisés. Bazan et Lee^[40, 41] ont ainsi obtenu les 4 complexes de Ni(II) **C-F** illustrés ci-dessous par une méthode analogue à celle employée par Piers et Erker. Ils résultent de la réaction de l'acide de Lewis $B(C_6F_5)_3$ avec le C_α de la métallo-énamine. On remarque qu'ici l'anion est complètement séparé du centre métallique. La charge du Métal est stabilisée par le ligand η^3 -Tolyl. L'activité de ces catalyseurs en polymérisation de l'éthylène a été démontrée pour **C** et **D** ($X = CH_2$). En revanche, les complexes analogues dans lesquels le tolyl a été remplacé par un méthylallyl se sont révélés inactifs, probablement à cause d'une moindre labilité de ce ligand.

Figure 14 : Synthèse des complexes zwitterioniques décrits par Bazan et Lee**Complexes ZI formés par coordination d'un ligand incorporant un fragment borate**

Une autre voie de synthèse consiste à coordiner un ligand anionique sur un métal déjà cationique ou à l'étape précédent sa cationisation. Suivant cette méthode, Peters^[42-44] a proposé deux complexes zwitterioniques du groupe X, dans lequel le THF joue le rôle de ligand labile stabilisant le métal cationique. Le complexe de Pt(II) est capable d'activer une liaison C-H du benzène, tandis que le complexe de Pd(II) catalyse la copolymérisation alternée du monoxyde de carbone et de l'éthylène.

Figure 15 : Synthèse de complexe zwitterionique par coordination d'un ligand contenant un borate

On peut également adjoindre à cette catégorie les deux complexes de Rh initialement synthétisés par Schrock à partir de $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, BPh_4^- et du diène correspondant, et appliqués en catalyse par Alper^[45] (**H**) et Masuda^[46] (**I**) pour l'hydroformylation d'oléfines et la polymérisation d'acétylènes substitués respectivement.

Figure 16 : Complexes zwitterioniques de Rhodium

On se rend donc bien compte que les deux principales voies d'accès aux complexes zwitterioniques que nous venons de décrire ne sont pas directes et requièrent par ailleurs certaines conditions préalables.

Dans le premier cas, la présence d'un site réactif sur un ligand coordonné, susceptible de réagir avec un acide de Lewis est nécessaire. Ce site doit, en outre, être unique pour éviter les

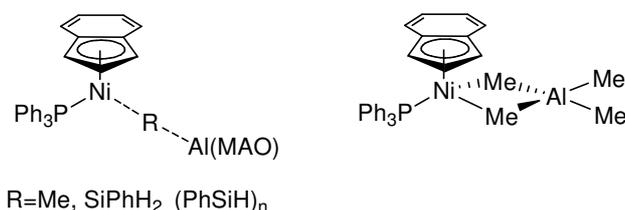
réactions secondaires. Dans le deuxième cas, il faut soit procéder à la préformation séparée d'un ligand anionique et d'un complexe cationique, non « réactifs » l'un vis à vis de l'autre, puis les coordiner, soit synthétiser tout d'abord le ligand anionique, le coordiner à un métal neutre puis utiliser un agent de cationisation qui se doit d'être inerte vis à vis des ligands déjà coordonnés.

Complexes ZI formés par coordination d'un ligand amphiphile sur un fragment métallique neutre

Les exemples, qui comme ceux de notre étude, permettent d'obtenir un complexe zwitterionique par coordination d'un ligand amphiphile sont beaucoup plus rares. Ils sont pourtant plus facilement et plus rapidement accessible par cette voie.

La possibilité d'activation M-X intramoléculaire par le fragment acide d'un ligand amphiphile a été postulée pour la première fois par Fontaine et Zargarian^[47]. Ils avaient remarqué que la polymérisation des silanes catalysée par $\text{Ind}(\text{PR}_3)\text{NiCl}$ en présence d'un excès de MAO n'était pas contrôlée et dépendait fortement de la qualité du dérivé aluminé. Ils ont donc conçu un système mieux défini et plus facilement modifiable.

Figure 17 : Mode d'activation supposé du MAO / Coordination pontante d' AlMe_3



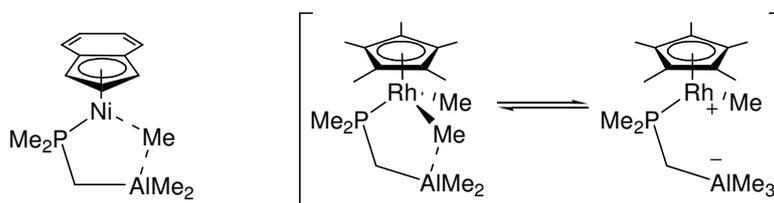
Suivant leur cahier des charges, ce nouveau système devrait :

- permettre une activation du Métal par affaiblissement de la liaison Ni-Me (mode d'action supposé du MAO), mais de façon stœchiométrique
- défavoriser le mode de coordination pontant, conduisant à l'empoisonnement du catalyseur (qui a été observé avec AlMe_3),
- minimiser l'effet de paire d'ions.

Le composé amphiphile $\text{Me}_2\text{AlCH}_2\text{PMe}_2$ dont la synthèse avait été décrite par Karsh^[48] s'est avéré être un candidat de choix. Il combine en effet un fragment acide de Lewis de type alane et un fragment donneur phosphine, reliés par un espaceur CH_2 , capable, d'après leurs calculs, d'empêcher la formation de paire d'ion ainsi que la coordination pontante. L'utilisation du système $(\text{PR}_3)\text{NiCl} / \text{Me}_2\text{AlCH}_2\text{PMe}_2$ a permis de multiplier par 50 la vitesse d'oligomérisation des silanes réalisée en l'absence du co-catalyseur. Ils ont attribué ce résultat spectaculaire à l'activation probable de la liaison Ni-Me par le ligand amphiphile, sans

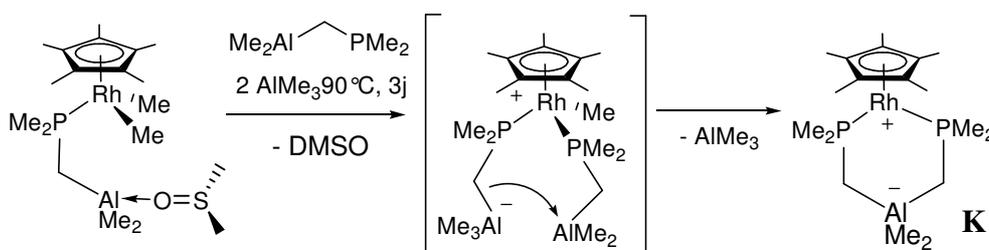
toutefois réussir à isoler ou caractériser l'adduit zwitterionique correspondant. L'étude ultérieure d'un complexe de Rh analogue les a conduit à un raisonnement similaire, sans qu'ils ne puissent là encore en fournir de preuve irréfutable.^[49]

Figure 18 : Activations intramoléculaires M-X postulées par Fontaine et Zargarian



On peut toutefois noter que dans le cas du Rh, ils ont réussi à isoler un produit secondaire zwitterionique résultant probablement de la coordination d'un deuxième ligand sur le Métal, suivie de l'élimination d'une molécule AlMe₃.

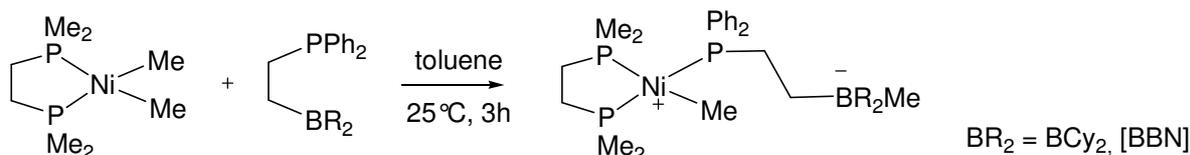
Figure 19 : Complexe zwitterionique par Fontaine et Zargarian



Les complexes de DPA et TPA que nous avons étudiés, et ceux décrits par Don Tilley (Figure 20) quasi simultanément^[50] sont les tout premiers exemples caractérisés d'activation M-X par coordination d'un ligand amphiphile.

Les ligands utilisés par Don Tilley sont des phosphine boranes à espaceur éthyl. En présence de (dmpe)NiMe₂, le bras donneur se coordine au Ni, tandis que le borane abstrait un méthyl au Ni. Le complexe de Ni(II) obtenu est plan carré ($\Sigma Ni_{\alpha} = 359,5^{\circ}$). On ne note enfin aucun contact résiduel entre le Ni cationique et le borate ; la distance Ni-B étant de 4.71 Å, et la plus courte distance entre le Ni et le Me de 5.12 Å.

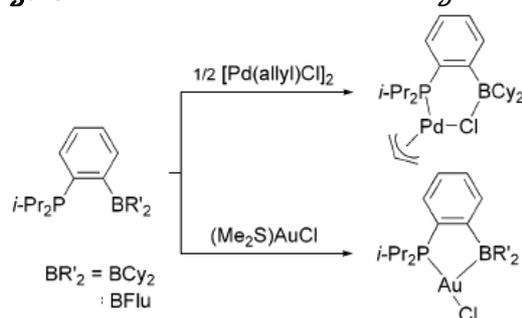
Figure 20 : Synthèse de complexes zwitterioniques par coordination d'un ligand amphiphile (Don Tilley)



Don Tilley ne donne pas d'explication pour rationaliser ce comportement. On aurait pourtant pu s'attendre à une double coordination de type LZ sur le Métal. Ce mode de coordination est probablement assez défavorable, car il conduirait à un complexe de Ni hexavalent à 18 électrons. Le bras ethyl serait par ailleurs trop flexible pour « inciter » le B à se rapprocher d'un centre métallique déjà encombré et former une interaction Ni→B. On peut proposer que c'est l'abstraction du Me par le B, qui en libérant un site de coordination, permet au bras phosphine de se lier au métal ou bien que c'est la coordination de la phosphine sur le Ni qui induit la migration du méthyle sur le Bore. Dans les deux cas, il s'agit formellement d'une insertion du ligand dans la liaison Ni-Me.

Cet exemple illustre une fois de plus la versatilité d'un fragment borane inclus dans un ligand amphiphile à se comporter tantôt comme ligand Z et tantôt comme activateur de liaison M-X. Sébastien Bontemps avait en effet montré que les ligands MPB pouvaient adopter l'un ou l'autre des comportements en fonction du fragment métallique coordonné par le groupement phosphino.^[51]

Figure 21 : Coordination versatile des ligands MPB



Les complexes de DPA et TPA ainsi que les deux exemples fournis par Don Tilley ouvrent donc une nouvelle voie d'accès, plus directe et plus rapide à des complexes zwitterioniques qui, pour certains, pourraient trouver des applications en catalyse.

Bien que les complexes de Tilley montrent que l'Al n'est pas le seul Acide de Lewis permettant d'accéder aux complexes zwitterioniques par la coordination d'un ligand amphiphile, nous avons bien vu qu'avec les modèles DPE et TPE, plus contraints stériquement, le Bore ne permettait pas ce type d'activation. Nous avons donc voulu vérifier, dans le cadre de ces ligands, si le comportement de l'Al était une exception vis à vis des autres éléments du groupe XIII. Si l'on s'appuie sur certaines propriétés comme l'électronégativité et la taille de l'élément, on se souvient en effet que l'Al s'écarte de la tendance générale : $\chi(\text{B}) > \chi(\text{Ga}) > \chi(\text{In}) > \chi(\text{Al})$ et $\text{R}(\text{B}) < \text{R}(\text{Al}) \leq \text{R}(\text{Ga}) < \text{R}(\text{In})$ (Figure 1). A moins que ce ne soit le B, seul

métalloïde de la colonne, qui « déroge » à la règle... Pour y répondre, nous avons étudié des dérivés du Gallium correspondant.

C. Coordination des ligands phosphine gallanes : vers un système fluxionnel

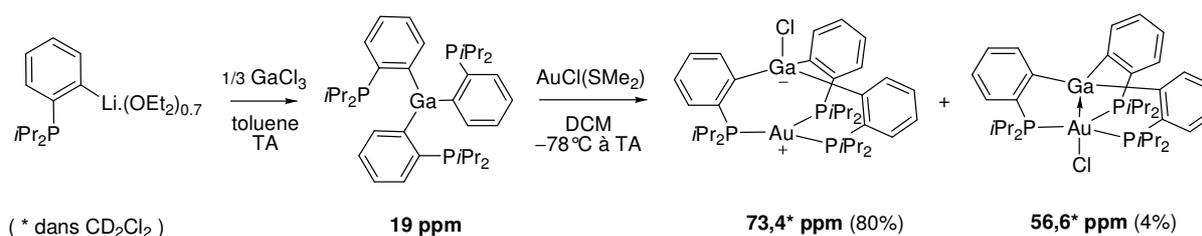
1. Etude de la coordination du ligand TPG

a. Synthèse

La voie de synthèse du ligand TPG est analogue à celle des TPE précédemment décrites. Une solution de GaCl_3 dans le toluène est ajoutée goutte à goutte à la phosphine *o*-lithiée dans le toluène à température ambiante. Les sels de LiCl sont éliminés par filtration et le toluène est évaporé. Le signal en RMN ^{31}P du ligand TPG se présente sous la forme d'un singulet à 19 ppm, comparable à celui du ligand TPA (15 ppm). Celui-ci est contaminé par une quantité minoritaire d'un produit à 25 ppm que l'on attribuera par la suite au ligand DPG. Le ligand n'est pas assez stable pour être isolé et a été engagé en coordination sans purification supplémentaire.

Il est donc ajouté goutte à goutte en solution dans le dichlorométhane à une suspension d' $\text{AuCl}(\text{SMe}_2)$ dans le même solvant à -78°C . Après retour à température ambiante, l'analyse par RMN ^{31}P de la solution révèle la présence de plusieurs déplacements chimiques : un signal majoritaire très large vers 68 ppm et des signaux minoritaires fins à 10 ppm ($\text{PhP}(\text{iPr}_2)_2$), 56 ppm, et 70 ppm. Le signal à 70 ppm, qui sera attribué par la suite au produit de coordination du ligand DPG, est éliminé par précipitation. Le surnageant est ensuite évaporé, et le produit résonnant à 56 ppm est extrait très proprement au pentane à froid puis séché (4 %). L'analyse par RMN ^{31}P du solide restant ne contient quasiment que le signal large à 68 ppm, et après évaporation du solvant on obtient une poudre blanche (80 %). Les deux produits ainsi isolés sont mis à cristalliser dans des solutions concentrées de dichlorométhane/pentane à -30°C . Les monocristaux obtenus ont permis leur analyse par DRX.

Figure 22 : Synthèse et coordination du ligand TPG

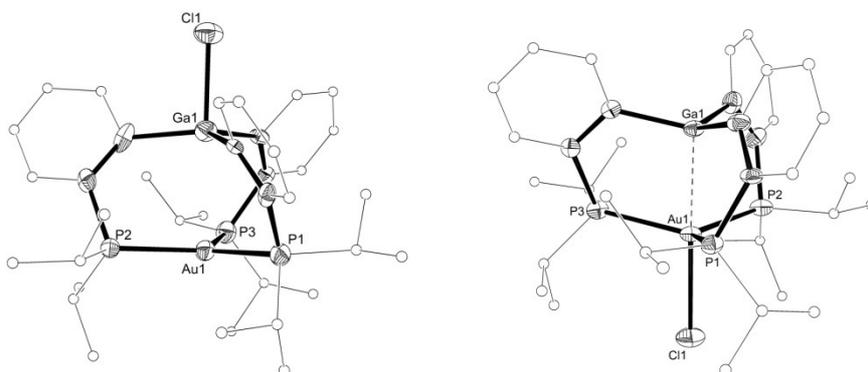


b. Etude structurale des deux complexes obtenus

De manière assez inattendue, Les structures obtenues correspondent aux formes neutres et zwitterioniques du complexe. Elles exhibent toutes les deux une géométrie quasi C_3 ($\theta_m = 19$ et 27° respectivement).

La structure du complexe $(TPGCl)^-Au^+$ est similaire à celle du complexe $(TPACl)^-Au^+$. L'Au est tricoordiné par les 3 bras phosphines et se situe dans un environnement trigonal plan ($\Sigma Au_{\alpha} = 359^\circ$). Le Ga adopte quant à lui une géométrie pyramidale à base trigonale légèrement déformée ($\Sigma Ga_{\alpha} = 356^\circ$). Il pointe dans la direction opposée de l'Au, en s'écartant de $0,1 \text{ \AA}$ au dessus du plan des 3 C *ipso*. La distance Au...Ga de $2,97 \text{ \AA}$, est supérieure à la somme des rayons covalents ($2,58 \text{ \AA}$) et comparable à la distance Au...Al observée dans le complexe de $(TPACl)^-Au^+$, les atomes ayant quasiment la même taille. Ces deux paramètres semblent indiquer qu'il n'y a donc pas d'interaction Au→Ga. On note cependant que la distance Ga-Cl est de $2,38 \text{ \AA}$, ce qui est légèrement plus long qu'observé pour les chloro- et dichlorogallates ($2,20\text{-}2,30 \text{ \AA}$)^[29].

Figure 23 : Structures obtenues par DRX des complexes $(TPGCl)^-Au^+$ et $(TPG)AuCl$



Le complexe $(TPG)AuCl$ neutre, est quant à lui comparable à son homologue boré. L'Au est pentacoordiné et sa géométrie est une bipyramide à base trigonale presque parfaite ($\Sigma Au_{\alpha} = 354^\circ$, $CAuGa = 179^\circ$). Le Ga se rapproche d'une géométrie tétraédrique ($\Sigma Al_{\alpha} = 347^\circ$). Les deux atomes pointent l'un vers l'autre, déviant chacun de $0,4^\circ$ par rapport à leur plan équatorial. La distance Au...Ga résultante, de $2,58 \text{ \AA}$, est bien plus courte qu'en version zwitterionique et est égale à la somme des rayons covalents. Il y a donc bien interaction Au→Ga. Ce complexe est le premier exemple d'interaction M→Ga entre un métal du groupe XI et un galane.

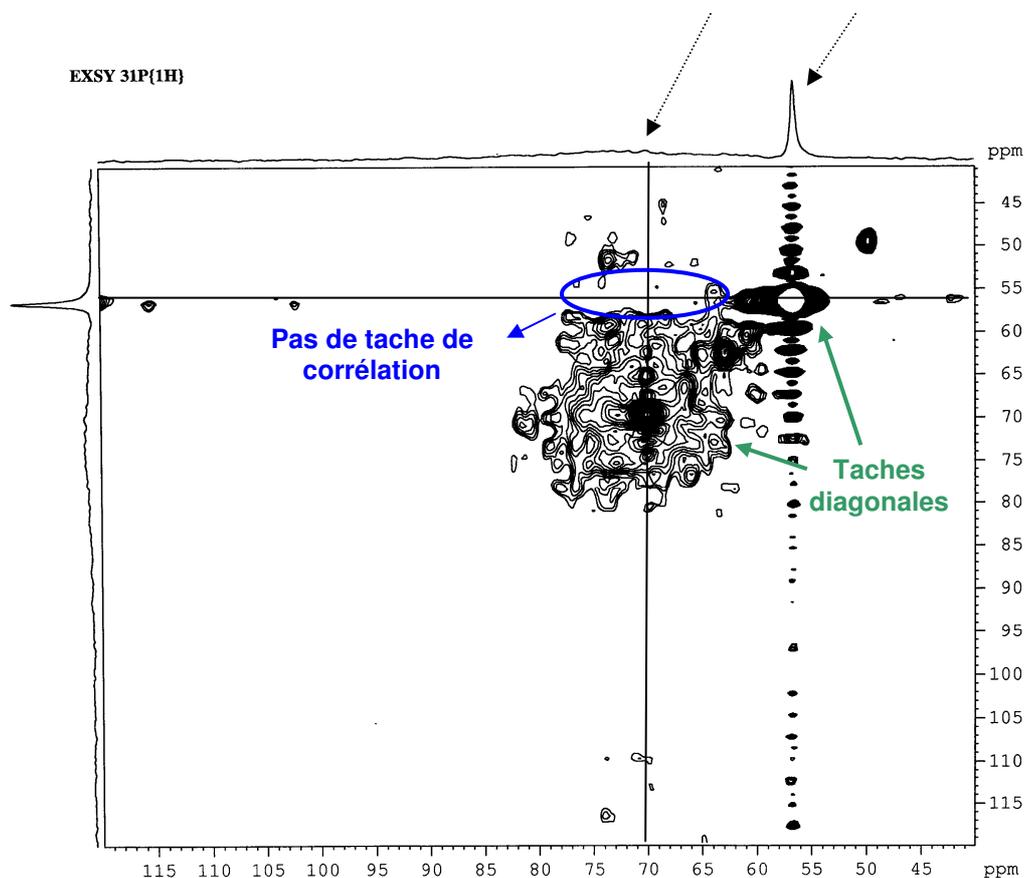
Nous avons donc réussi à isoler expérimentalement les deux isomères de coordination du complexe d'Au triphosphine galane.

Afin de mieux comprendre ce résultat, nous avons effectué des calculs DFT B3PW91/SDD(Au,P,Ga,Cl),6-31G**(C,H). Deux minima quasi isoénergétiques ($\Delta G = 4$ kcal/mol) ont été localisés, correspondant aux deux formes observées expérimentalement, avec un très bon accord des paramètres géométriques. Cet écart pourrait laisser supposer qu'une interconversion est possible entre les deux systèmes.

Pour valider ou non cette hypothèse, nous avons tout d'abord essayé de mesurer les RMN à température variable de chaque espèce, mais l'une comme l'autre des deux formes se dégrade rapidement en augmentant la température.

Nous avons donc eu recours à une expérience RMN EXSY 2D ^{31}P - ^{31}P . Cette expérience correspond à une NOESY 2D classique dans laquelle on peut observer un transfert de magnétisation entre les signaux de deux espèces si celles-ci sont en équilibre. Il y a transfert si on observe une tache de corrélation à l'intersection des deux signaux étudiés. Nous avons donc enregistré le spectre EXSY d'un échantillon constitué d'un mélange des deux espèces. Le spectre 2D obtenu ne révèle pas de tache de corrélation à l'intersection des signaux des deux formes. Il n'y a donc pas d'échange à l'échelle ($< T_1$) et à la température de cette expérience (298 K).

Figure 24 : spectre RMN EXSY 2D ^{31}P - ^{31}P du mélange $(\text{TPGCl})^-\text{Au}^+ / (\text{TPG})\text{AuCl}$



Pour information, le signal du complexe $(\text{TPGCl})^- \text{Au}^+$ étant très large, nous avons été contraint de faire une « coupe » relativement basse du spectre 2D pour observer les taches diagonales. Ceci a fait apparaître des tâches supplémentaires qui correspondent en réalité à des artefacts ou à des impuretés très minoritaires dont les signaux seraient très fins.

Pour confirmer l'absence d'échange, nous avons également suivi par RMN ^{31}P l'évolution à température ambiante, de solutions contenant uniquement l'une ou l'autre des espèces. Même après plusieurs jours, aucun des deux systèmes n'évolue vers l'apparition du deuxième isomère. Il n'y a donc pas d'équilibre à température ambiante entre les complexes neutres et zwitterioniques de triphosphine galane or.

On peut donc penser que les deux produits que nous avons isolés se sont formés au cours de la coordination du ligand sur l'Au et pas par un « réarrangement » ultérieur ; la barrière d'activation pour passer d'une espèce à l'autre n'étant pas accessible à température ambiante.

Par ailleurs, l'étude théorique nous a également permis d'avoir une idée de la force de l'interaction $\text{Au} \rightarrow \text{Ga}$ dans le complexe neutre. L'analyse NBO révèle en effet une interaction dative entre les deux centres, dont l'énergie de stabilisation a été évaluée à 25 kcal/mol. Cette valeur est environ deux fois plus faible que la valeur calculée pour le complexe $(\text{TPB})\text{AuCl}$ (47 kcal/mol), mais elle est bien plus élevée que celle calculée pour la forme neutre du complexe de TPA (17 kcal/mol). L'affinité du Ga pour le Cl a également été évaluée de la même façon que pour le B et l'Al. Elle est légèrement inférieure à celle obtenue pour l'Al (Al : 67,4 ; Ga : 57,6 kcal/mol, avec la base de calcul : 6-31G** (C,H) et SDD+pol(P, Al, Ga, Cl)) et reste supérieure à celle du B (40,4 kcal/mol, avec la base de calcul : 6-31G** (C,H,B) et SDD+pol(P,Cl)). Ces deux résultats permettent de donner du sens à la situation du Ga, intermédiaire entre celle de l'Al et du B.

Cette étude montre donc que le ligand TPG est ambivalent. Il peut en effet adopter l'un ou l'autre des modes de coordination à l'Au observés avec les ligands TPB vs. TPA. La forme zwitterionique la plus stable est cependant obtenue majoritairement, et malgré une faible différence de stabilité entre les deux formes, celles-ci ne s'interconvertissent pas à température ambiante. Malheureusement, leur faible stabilité thermique n'a pas permis de vérifier si la barrière d'activation permettant de passer de l'une à l'autre des deux espèces pouvait être franchie en chauffant.

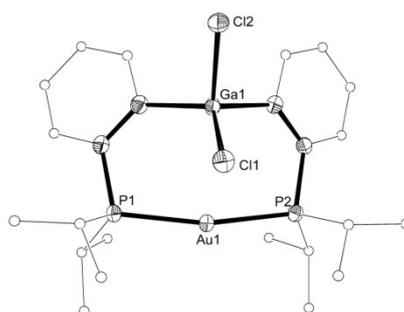
Ce qui serait en effet très intéressant vis à vis d'applications potentielles en catalyse, serait de disposer d'un système fluxionnel, capable d'adapter son mode de coordination à chaque étape du cycle catalytique. Encouragés par les résultats obtenus avec le ligand TPG, nous avons pensé qu'en libérant un des sites de coordination occupé par les 3 bras phosphines, nous pourrions rendre le système plus flexible, et ainsi permettre une interconversion entre les deux formes moins coûteuse en énergie. Nous avons donc étudié la coordination du ligand DPG sur l'Au.

2. Etude de la coordination du ligand DPG

a. Synthèse et étude structurale

Pour les mêmes raisons que celles invoquées pour l'Al, nous avons ciblé le ligand $DP^{iPr}G^{Cl}$. Celui-ci est obtenu par addition goutte à goutte d'une solution diluée de diisopropylphosphine *o*-lithiée dans le toluène à une solution concentrée de $GaCl_3$ dans le même solvant, à température ambiante. Après élimination des sels de lithium par filtration et évaporation du solvant on obtient la diphosphine galane sous la forme d'un solide pâteux. L'analyse par RMN ^{31}P révèle la présence d'un singulet majoritaire à 25 ppm et d'un signal minoritaire à 19 ppm attribuable au ligand TPG. Le mélange obtenu a été repris dans le dichlorométhane et ajouté à une suspension d' $AuCl(SMe_2)$ dans le même solvant à $-78^\circ C$. Après retour à température ambiante, la solution limpide révèle par RMN ^{31}P un signal majoritaire à 71 ppm contaminé par les signaux minoritaires à 56 ppm du (complexe (TPG)AuCl), et à 63 et 86 ppm (larges, non identifiés). Le produit résonnant à 71 ppm est obtenu majoritairement par précipitations successives, en présence d'une petite quantité de produit à 86 ppm ($\approx 15\%$ par RMN). Le résidu collecté se présente sous la forme d'un solide blanc (33 %), dont les monocristaux sont ensuite obtenus à partir d'une solution saturée de dichlorométhane/pentane solution à $-30^\circ C$.

Figure 25 : Structure obtenue par DRX du complexe $(DPGCl)^- Au^+$

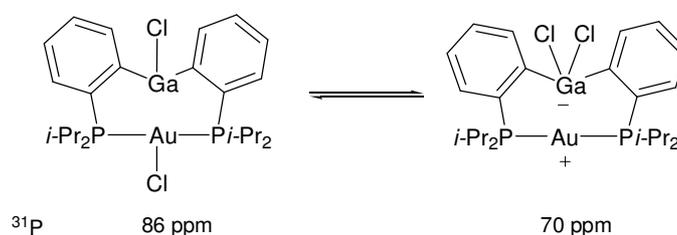


La forme obtenue est zwitterionique, comme dans le cas de l'Al. Le Ga est dans un environnement pseudo-tétraédrique. Les liaisons Ga-Cl sont quasi identiques (2,27 et 2,28 Å) et se situent dans la gamme des distances Ga-Cl observées pour les dichlorogallates (2,20-2,33 Å)^[29]. L'Au a une géométrie coudée (PAuP = 165°) et n'interagit ni avec le Cl le plus proche (Au...Cl = 3,04 Å), ni avec le Ga (Au...Ga = 3,02 Å). Le transfert du Cl de l'Au vers le Ga est donc total comme dans le cas du complexe (DPACl)⁻Au⁺. Si les comportements des deux complexes sont similaires à l'état solide, elles diffèrent toutefois en solution.

b. Mise en évidence d'un phénomène d'échange dynamique

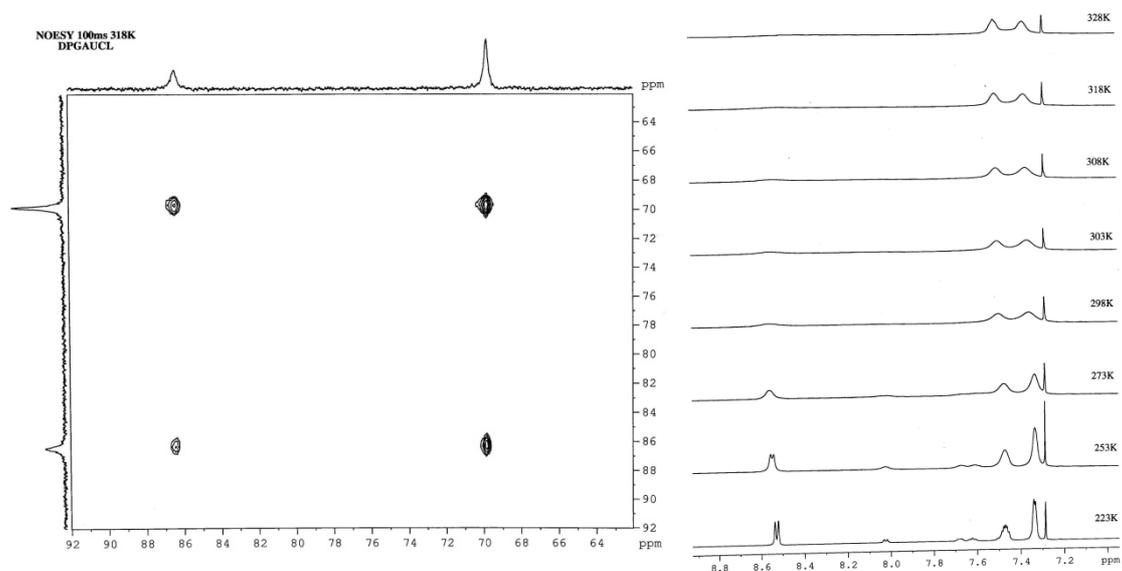
Lorsqu'on dissout les monocristaux du complexe caractérisé par DRX dans le chloroforme, deux espèces sont observées par RMN ³¹P à 70 (majoritaire) et 86 ppm (minoritaire). Le signal majoritaire est attribué au complexe zwitterionique dont le déplacement en RMN du solide a été observé à 71 ppm. En se référant à ce qui a été observé avec le ligand TPG, le deuxième signal pourrait correspondre au complexe neutre. A la différence des complexes de TPG cependant, les deux complexes neutres et zwitterioniques de DPG s'échangeraient en solution.

Figure 26 : Existence d'un équilibre en solution entre les formes neutre et zwitterionique de la «DPGAuCl» ?



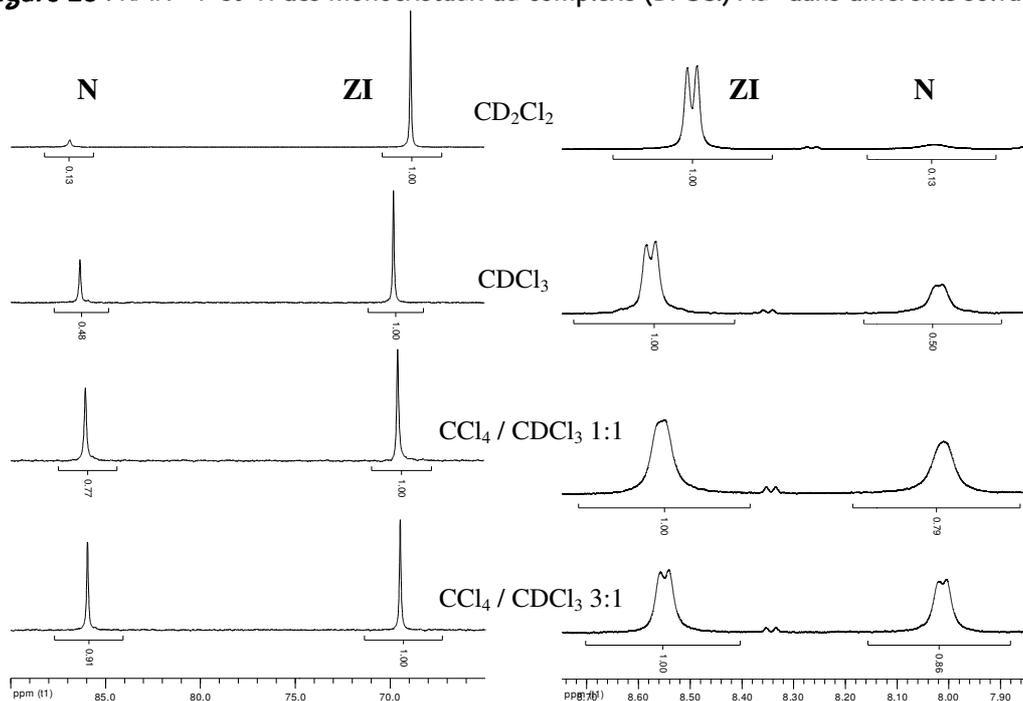
Pour prouver l'existence d'un tel équilibre entre les deux espèces, nous avons tout d'abord effectué une expérience RMN EXSY 2D ³¹P-³¹P à 318 K (Figure 27). Cette fois-ci, elle révèle bien une tache de corrélation à l'intersection des deux signaux, prouvant l'existence d'un équilibre rapide à l'échelle de l'EXSY (< T₁) et à 318 K.

En outre, la barrière d'activation du phénomène observé a été estimée à environ 15 ± 1 kcal/mol grâce à des RMN (¹H, ¹³C) à températures variables ainsi qu'à une expérience RMN de transfert de saturation de spin (SST) détaillée plus loin.

Figure 27 : Spectre RMN EXSY 2D ^{31}P - ^{31}P et RMN ^1H à différentes températures (zone des isopropyls)

Enfin, nous avons pu montrer que le ratio entre les deux espèces variait en fonction de la polarité grâce à un suivi par RMN ^{31}P et ^1H . L'espèce majoritaire a été quantifiée à 86% dans le dichlorométhane, 68% dans le chloroforme et enfin 52 % dans un mélange $\text{CDCl}_3/\text{CCl}_4$ 1 : 3. La faible solubilité des produits ne nous a pas permis de descendre plus bas en polarité pour espérer inverser le rapport.

L'espèce neutre si elle existe, doit être moins polaire que l'espèce zwitterionique. Le fait que la proportion de l'espèce minoritaire, supposée être la forme neutre du complexe, augmente lorsqu'on diminue la polarité du solvant corrobore donc notre hypothèse.

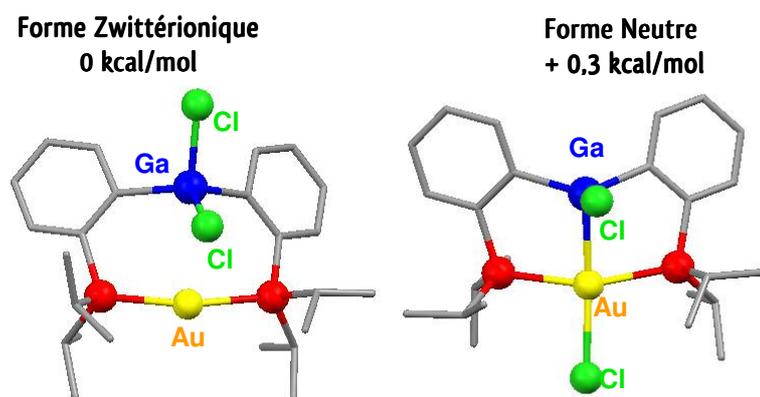
Figure 28 : RMN ^{31}P et ^1H des monocristaux du complexe $(\text{DPGCl})^-\text{Au}^+$ dans différents solvants

Par les calculs

Pour essayer de valider notre hypothèse, nous avons modélisé les complexes de DPG par des calculs DFT B3PW91/SDD(Au,P,Ga,Cl),6-31G**(C,H) à l'état gazeux et en solution (modèle C-PCM, CDCl_3). Le niveau de calcul utilisé pour le Ga est différent de celui employé jusqu'ici. Si les dérivés de l'Al ont pu être optimisés avec cette base, ce n'est pas le cas des dérivés du Bore. La comparaison par les calculs de ces deux familles de composés (B/Ga) est donc un peu moins rigoureuse mais reste acceptable.

Le minimum le plus stable ayant été localisé correspond à la forme zwitterionique $(\text{DPGCl})\text{Au}^+$ observée à l'état solide, avec une très bonne reproduction des paramètres géométriques. Un autre minimum a pu être localisé, seulement 0,3 (phase gazeuse) / 1 kcal/mol (CDCl_3) plus haut en énergie. Il correspond à la forme neutre du complexe. La distance Au...Ga de 2,59 Å, à peine plus longue que pour le complexe de triphosphine galane correspondant (2,58 Å), et la pyramidalisation de l'environnement du Ga ($\Sigma\text{Ga}_\alpha = 345^\circ$) sont diagnostiques d'une interaction Au→Ga. L'énergie de stabilisation associée évaluée par la méthode NBO est de 33 kcal/mol. Comme dans le cas des ligands TPE, cette valeur est environ deux fois plus faible que celle calculée pour la forme neutre du complexe $(\text{DP}^{\text{iPr}}\text{B}^{\text{Cl}})\text{AuCl}$ (75 kcal/mol) et plus élevée que celle du complexe $(\text{DP}^{\text{iPr}}\text{A}^{\text{Cl}})\text{AuCl}$ (19 kcal/mol). L'affinité du Ga pour le Cl a également été évaluée ; elle est plus faible que celle de l'Al (71,9 kcal/mol) et bien supérieure à celle du B (43,2 kcal/mol). Ces deux résultats sont cohérents avec la coexistence, dans le cas des complexes de DPG, des deux formes observées séparément avec les ligands DPB vs. DPA.

Figure 29 : Représentation des deux minima localisés par DFT

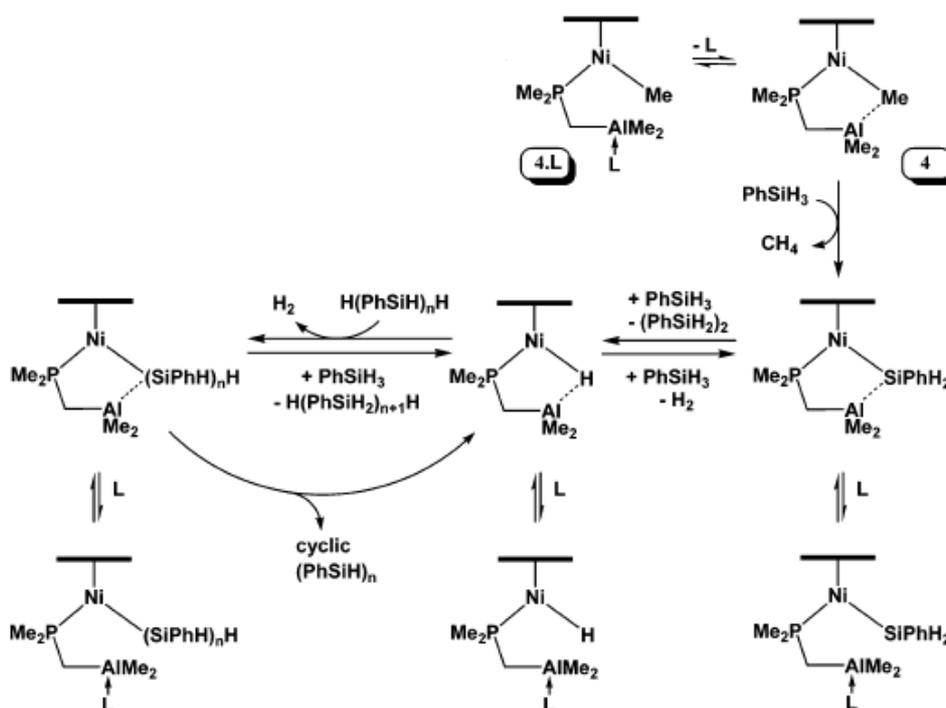


Enfin, le moment dipolaire de ces deux formes a également pu être prédit. Comme attendu, il est, en phase gazeuse, environ 2 fois plus important pour la forme zwitterionique ($\mu = 10,7$ D) que pour la forme neutre ($\mu = 5,2$ D), ce qui est en accord avec la variation de ratio observée expérimentalement en fonction de la polarité du solvant.

Nous avons donc bien, dans le cas du ligand TPG comme du ligand DPG, mis en évidence l'existence de deux complexes neutre et zwitterionique, mais dans un cas, les deux espèces sont séparables et ne s'interconvertissent pas, dans l'autre, les deux formes s'échangent en solution à température ambiante. On peut entrevoir les applications potentielles de ce dernier système en catalyse.

On peut par exemple s'inspirer du cycle catalytique (Figure 30) proposé par Fontaine et Zargarian pour l'oligomérisation des silanes catalysée par le système $(PR_3)NiCl / Me_2AlCH_2PMe_2$ dont nous avons déjà parlé. Au cours de ce cycle, le ligand amphiphile, permet d'activer tour à tour le Métal, et les différents substrats coordonnés via des interactions $X \rightarrow Al$. La décoordination de l'acide de Lewis du fragment M-X, permettant la croissance du polymère ou sa libération, est facilitée par la présence d'une base (notée L) qui vient stabiliser l'acide de Lewis lorsque celui-ci n'interagit plus dans la sphère de coordination du métal.

Figure 30 : Cycle catalytique^[47] proposé par Fontaine et Zargarian : adaptabilité du ligand amphiphile



De façon analogue, on pourrait également concevoir un cycle catalytique avec notre système au cours duquel le ligand amphiphile adapterait son mode de coordination en fonction des étapes :

- 1) Activation du métal et libération d'un site de coordination grâce à l'abstraction d'un ligand X par l'acide de Lewis (Forme neutre → Forme zwitterionique)
- 2) Coordination du substrat et réaction ; pendant cette étape l'acide de Lewis est « protégé » sous forme ate. (Forme zwitterionique)

3) Elimination du produit et re-coordination du ligand X sur le Métal (Forme zwitterionique → Forme Neutre)...

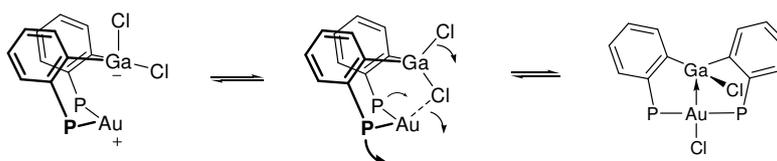
L'activation du métal serait dans ce cas « totale », et ne permettrait donc pas d'activer simultanément le substrat. Notre système présenterait cependant l'avantage d'être préactivé et auto-stabilisé, ce qui nous affranchirait de l'utilisation d'une base qui pourrait dans certain cas inhiber ou modifier le processus.

3. Proposition d'un mécanisme pour l'interconversion des isomères

Nous nous sommes également intéressés au mécanisme permettant de passer de la forme zwitterionique à neutre et inversement. Plusieurs scénarii sont possibles. On peut tout d'abord envisager un mécanisme intramoléculaire par simple basculement des Cl et ouverture de l'angle PAuP.

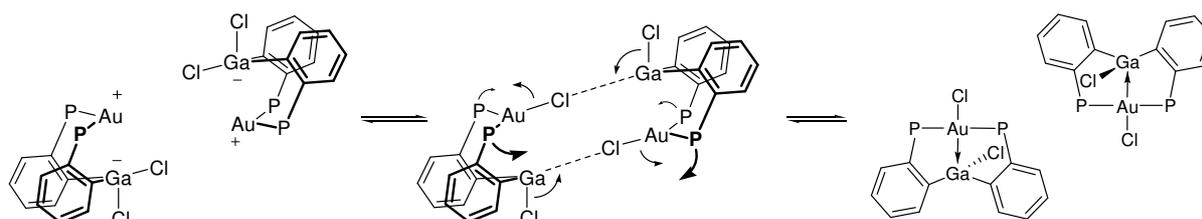
Figure 31 : Proposition de mécanisme intramoléculaire pour l'interconversion ZI/N

(les groupements *iPr* sont omis pour plus de clarté)



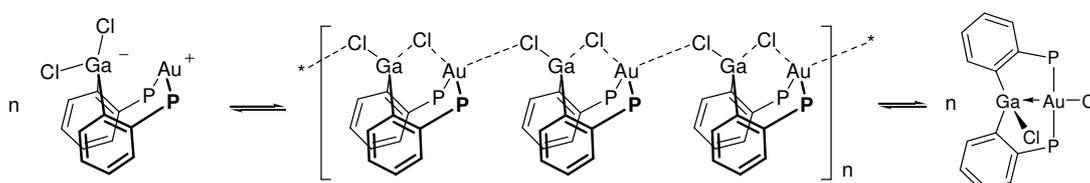
Mais, on peut également proposer un mécanisme bimoléculaire. On peut par exemple imaginer le cas où deux molécules se positionnent tête bêche. L'Au et le Ga de chaque molécule peuvent alors échanger un Cl.

Figure 32 : Proposition de mécanisme bimoléculaire pour l'interconversion ZI/N



Enfin on peut également penser à un mécanisme polymoléculaire concerté en s'inspirant des deux mécanismes précédents et de la structure obtenue par DRX pour le complexe [DPACuCl]_n.

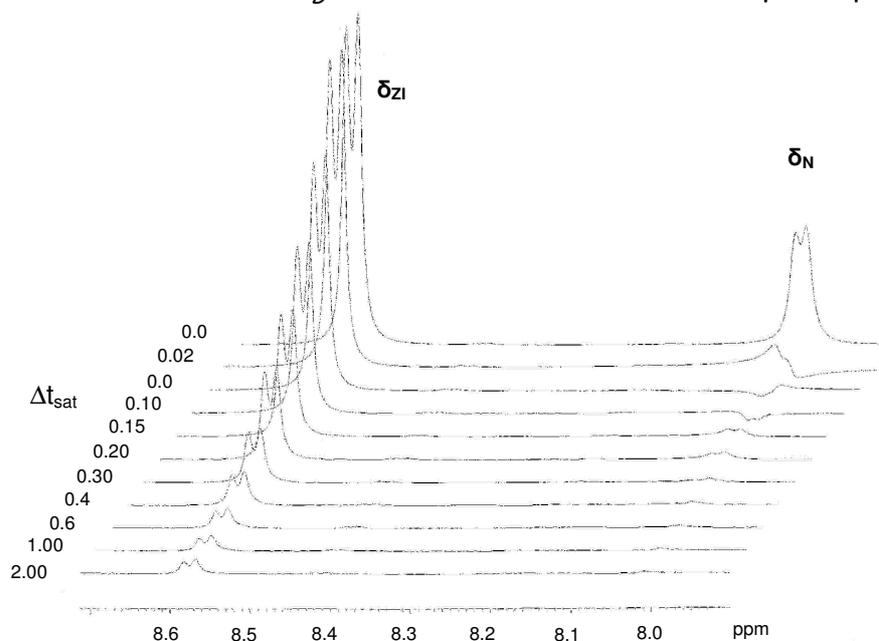
Figure 33 : Proposition de mécanisme polymoléculaire pour l'interconversion ZI/N



a. Détermination des paramètres thermodynamiques par RMN

Pour essayer d'obtenir des informations sur le mécanisme réel, nous avons essayé d'accéder expérimentalement aux valeurs de l'entropie et de l'enthalpie d'activation. Nous avons donc effectué une série d'expériences RMN SST ^1H .^[52, 53] Ce sont des expériences permettant d'observer un transfert de saturation de spin (SST) entre les signaux RMN (ici δ_N et δ_{ZI}) de deux espèces supposées en équilibre. Pour cela, on applique un champ B_0 sur un des signaux (δ_N) jusqu'à le saturer. Le reste du spectre ne doit pas être affecté par B_0 , ce qui suppose que les signaux étudiés soient bien séparés, que l'irradiation soit précise et d'intensité adéquate. L'irradiation se fait pendant un temps Δt_{sat} , puis on enregistre le spectre pour observer l'atténuation du pic en échange (δ_{ZI}). Pour une température donnée, cette expérience est effectuée à différents Δt_{sat} variant de 0 à $5T_1$ (T_1 = temps de relaxation du signal δ_N).

Figure 34 : Spectres SST ^1H à 298K ; les signaux étudiés sont ceux des H aromatiques les plus déblindés



Cet ensemble d'expériences est ensuite reproduit à différentes températures. La constante de vitesse apparente k_{obs} , peut ensuite être obtenue grâce à l'équation de Forsen-Hoffman^[54] :

$$d/dt \ln[(I_t - I_\infty) / I_\infty] = -k_{obs}$$

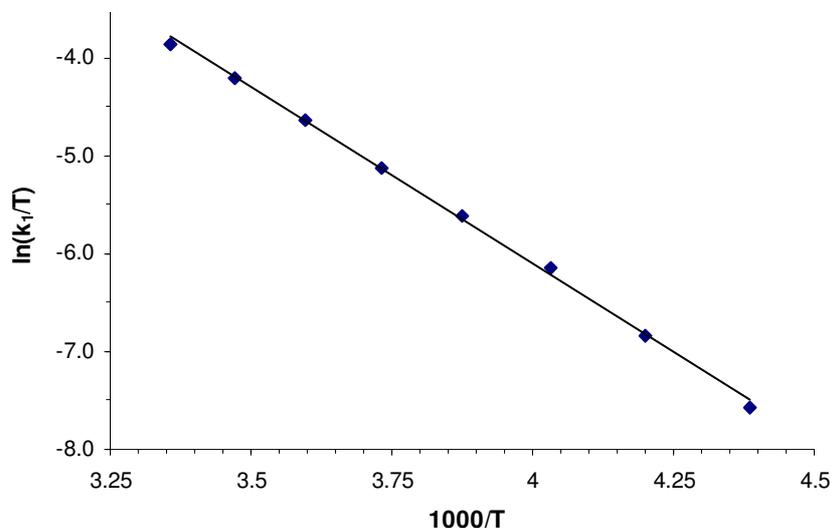
où I_t correspond à l'intensité du pic δ_o pour une valeur de Δt_{sat} donnée (I_∞ pour $\Delta t_{sat} = 5T_1$)

Les paramètres d'activations sont ensuite déduits de la courbe d'Eyring, grâce à l'équation :

$$\ln(k/T) = \ln(k_B/h) - \Delta H^\ddagger/RT + \Delta S^\ddagger/RT$$

où k provient de l'équation de transfert de saturation : $I_0 / I_\infty = T_1 \times k$ (I_0 correspond à l'intensité de δ_{ZI} mesurée en l'absence de saturation de δ_N).

Figure 35 : Courbe d'Eyring



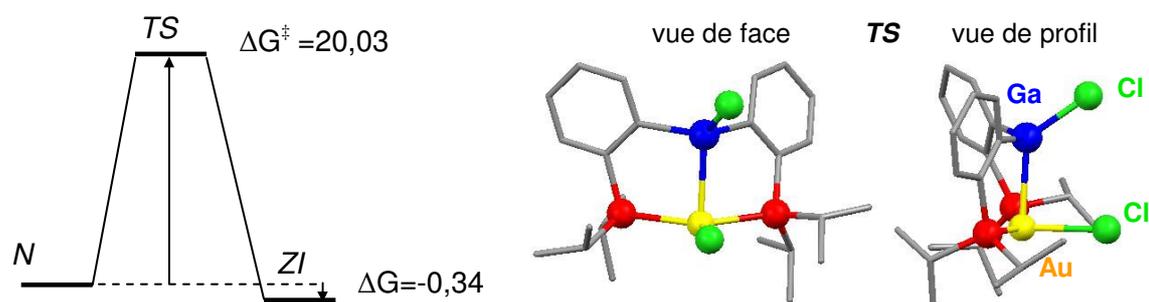
Les paramètres d'activation ainsi obtenus pour l'équation $ZI \rightarrow N$ sont : $\Delta H^\ddagger = + 7,15$ kcal/mol et $\Delta S^\ddagger = -30,7$ cal/mol. La valeur de l'entropie d'activation suggère que l'on passe par un état de transition très organisé. Toutefois, il n'est pas possible de déduire de ces valeurs si le mécanisme est intra ou intermoléculaire. Il est cependant probable qu'il ne s'agisse pas d'une réaction d'ordre 1. Nous avons en effet réalisé la même analyse pour une solution plus 2,5 fois plus diluée, et nous sommes rendu compte que la vitesse de l'échange variait avec la concentration, ce qui laisse supposer que k_1 n'est qu'une constante apparente, et que l'ordre de la réaction est sûrement complexe.

b. Etude théorique du mécanisme intramoléculaire

L'existence d'un mécanisme intermoléculaire n'a pas pu être étudiée en raison de sa complexité et du nombre de partenaires impliqués. Même si l'expérience RMN SST semble suggérer que le mécanisme n'est pas d'ordre 1, nous avons voulu savoir si le mécanisme intramoléculaire était accessible à température ambiante. On peut en effet très bien imaginer que dans la réalité les deux mécanismes intra et intermoléculaires aient lieu conjointement. Le mécanisme intramoléculaire a donc été étudié par DFT [B3PW91/SDD(Au,P,Ga,Cl),6-31G**(C,H)]. Un état de transition neutre et de géométrie analogue à celui que nous avons envisagé a pu être localisé et relié aux formes neutres et zwitterioniques. Il est atteint avec une énergie d'activation de 20,0 et 20,4 kcal/mol respectivement ; ce qui semble accessible à température ambiante.

Pour faciliter sa description, nous avons choisi arbitrairement de décrire l'état de transition comme étant l'intermédiaire permettant de passer de la forme neutre à la forme zwitterionique ; nous allons donc comparer ses paramètres géométriques à ceux de la forme neutre (départ) et à ceux de la forme zwitterionique (arrivée). Même si la pyramidalisation du Ga du TS reste proche de celle observée pour la forme Neutre (342,9 contre 345,4°), l'interaction Au→Ga commence à s'affaiblir (Au-Ga = 2,73 Å (ETS) / 2,59 Å (N)). L'angle ClAuGa initialement plat dans la forme neutre (169,1°) se plie complètement (86,7°) pour permettre au Cl lié à l'Au de se rapprocher du Ga. L'angle PAuP (147,7°) est également plus coudé dans chacun des isomères (PAuP = 160,9°(N) et 167,5°(ZI)) pour permettre ce basculement. Il n'y a toutefois pas encore d'interaction entre le Ga et le Cl en échange (Ga-Cl = 3,64 Å, Au-Cl = 2,57 Å). Enfin le Cl lié au Ga commence à se rabattre en arrière (AuGaCl = 104,7° (N) / 126,7° (TS) / 167,5° (ZI)) pour permettre au Ga de former une quatrième liaison avec le Cl en échange.

Figure 36 : Chemin réactionnel et Etat de transition prédits pour le mécanisme d'interconversion N/ZI intramoléculaire de la « DPGAuCl » (Energies en kcal/mol)



Ce mécanisme d'interconversion intramoléculaire n'est peut-être pas le plus favorable, mais l'état de transition qu'il suppose est accessible à l'état gazeux (on peut donc s'attendre à ce qu'il le soit encore plus si on tient compte du solvant). Il se pourrait donc que le mécanisme d'interconversion des isomères de coordination du complexe de DPG fasse intervenir un mécanisme intramoléculaire.

Enfin, l'étude de la coordination des ligands phosphine gallanes nous a donc permis de mettre en évidence l'existence des deux modes de coordination obtenus précédemment en version borée et en version aluminée. De manière assez inattendue, ces deux formes ont pu être séparées pour les complexes de TPG, et ne semblent pas s'interconvertir en solution à température ambiante. En revanche, la libération d'un site de coordination a permis d'obtenir un système fluxionnel avec le ligand DPG, dans lequel le Gallium peut tantôt se comporter comme un ligand σ -accepteur, tantôt comme un acide de Lewis puissant.

Conclusion et perspectives

En faisant varier l'acide de Lewis, nous avons pu établir un nouveau mode d'action des ligands amphiphiles DPE et TPE résultant de la coordination des bras phosphino et de l'activation M-X par le fragment acide de Lewis. Ce type de coordination a été majoritairement obtenu par rapport à la coordination de type L_2Z que nous recherchions initialement. Les activations M-X les plus fortes ont été observées pour les complexes zwitterioniques $(DPACl)^-Au^+$, $(TPACl)^-M^+$ ($M = Au, Cu$) et $(TPGCl)^-Au^+$, avec une séparation complète des fragments formellement chargés. Des activations réversible ou partielle ont été observées dans le cas du complexe de DPG, avec un équilibre en solution entre les formes neutre et zwitterionique, ou de la structure pontante polymérique $(DPACuCl)_n$ (à l'état solide). Ces complexes, synthétisés par une voie encore peu explorée, simple et rapide, ouvrent des perspectives intéressantes en catalyse ; et en particulier les complexes partiellement activés ou réversibles. Pour appauvrir davantage le métal et ainsi obtenir un Au encore plus électrophile, on pourrait également se pencher sur l'existence de complexes d'or monosubstitués zwitterioniques.

Enfin, seul le Gallium a démontré un comportement analogue à celui du Bore, avec l'existence de deux formes neutres; l'une isolable dans le cas des complexes de TPG, l'autre en équilibre avec une forme zwitterionique dans le cas des complexes de DPG. Ce sont d'ailleurs les premières illustrations d'interaction $Au \rightarrow Ga$.

Cette étude révèle donc qu'il est délicat d'effectuer un parallèle voire même une comparaison entre les différents éléments de groupe XIII vis à vis de leur comportement Acide de Lewis vs. Ligand Z lorsqu'ils sont inclus au sein d'un ligand amphiphile. Elle montre cependant que cette famille de ligands a tout le potentiel pour permettre de modifier subtilement les propriétés électroniques et stériques d'un centre métallique en fonction de la réactivité qu'on souhaiterait exploiter. Tout un travail sur l'étude de la réactivité de ces complexes en parallèle avec une exploration continue de leurs propriétés structurales et électroniques est donc encore à mener.

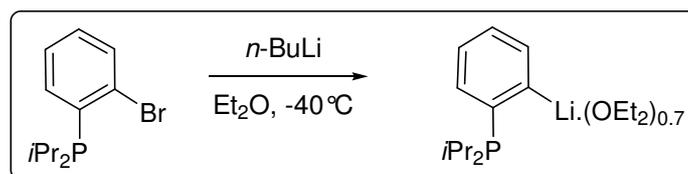
Références

- [1] S. M. Robert, *J. Chem. Phys.* **1934**, *2*, 782-793.
- [2] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54*, 3570-3582.
- [3] S. S. Batsanov, *Inorganic Materials* **2001**, *37*, 871-885.
- [4] B. Cordero, V. Gomez, A. E. Platero-Prats, M. Reves, J. Echeverria, E. Cremades, F. Barragan, S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2008**, 2832-2838.
- [5] J. A. Plumley, J. D. Evanseck, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 5985-5992.
- [6] G. Frenking, S. Fau, C. M. Marchand, H. Grutzmacher, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6648-6655.
- [7] A. Ogawa, H. Fujimoto, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4888-4894.
- [8] C. S. Branch, S. G. Bott, A. R. Barron, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *666*, 23-34.
- [9] J. M. Burlitch, M. E. Leonowicz, R. B. Petersen, R. E. Hughes, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 1097-1105.
- [10] J. T. Golden, T. H. Peterson, P. L. Holland, R. G. Bergman, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 223-224.
- [11] J. W. Bruno, J. C. Huffman, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 444-445.
- [12] H. Braunschweig, K. Gruss, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7782-7784.
- [13] H. Braunschweig, P. Brenner, A. Muller, K. Radacki, D. Rais, K. Uttinger, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 7171-7176.
- [14] R. A. Fischer, A. Miehr, H. Hoffmann, W. Rogge, C. Boehme, G. Frenking, E. Herdtweck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1466-1474.
- [15] G. Linti, G. Li, H. Pritzkow, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *626*, 82-91.
- [16] E. Leiner, O. Hampe, M. Scheer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 584-590.
- [17] M. S. Ulf Vogel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1491-1495.
- [18] N. R. Bunn, S. Aldridge, D. L. Kays, N. D. Coombs, J. K. Day, L. L. Ooi, S. J. Coles, M. B. Hursthouse, *Organometallics* **2005**, *24*, 5879-5890.
- [19] M. Cokoja, C. Gemel, T. Steinke, F. Schroder, R. A. Fischer, *Dalton Trans.* **2005**, 44-54.
- [20] T. Steinke, C. Gemel, M. Cokoja, M. Winter, R. A. Fischer, *Dalton Trans.* **2005**, 55-62.
- [21] H. Braunschweig, K. Gruss, K. Radacki, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 8595-8597.
- [22] A. V. Grosse, J. M. Mativy, *J. Org. Chem.* **1940**, 106-121.
- [23] T. Mole, *Aust. J. Chem.* **1963**, *16*.
- [24] H. Demarne, P. Cadiot, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1968**, *1*, 216-220.
- [25] T. A. Neely, W. T. Schwarz, H. W. Vaughan, *Org. Synth.* **1973**, *5*, 1116-1118.
- [26] P. Jutzi, J. Izundu, B. Neumann, A. Mix, H.-G. Stammler, *Organometallics* **2008**, *27*, 4565-4571.
- [27] G. Muller, J. Lachmann, A. Rufinska, *Organometallics* **1992**, *11*, 2970-2972.
- [28] J. Muller, U. Englert, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 493-497.
- [29] *D'après une recherche dans la base de données structurales Cambridge (CCDC).*
- [30] W. E. Piers, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 13-18.
- [31] M. Bochmann, *Topics in Catalysis* **1999**, *7*, 9-22.
- [32] W. E. Piers, Y. M. Sun, L. W. M. Lee, *Topics in Catalysis* **1999**, *7*, 133-143.
- [33] G. Erker, *Chem. Commun.* **2003**, 1469-1476.
- [34] G. Erker, *Dalton Trans.* **2005**, 1883-1890.
- [35] U. Rosenthal, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, V. B. Shur, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4739-4749.
- [36] H. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, *18*, 99-149.
- [37] X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3623-3625.

- [38] Y. Sun, R. E. v. H. Spence, W. E. Piers, M. Parvez, G. P. A. Yap, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5132-5143.
- [39] B. Temme, J. Karl, G. Erker, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 919-924.
- [40] B. Y. Lee, X. Bu, G. C. Bazan, *Organometallics* **2001**, *20*, 5425-5431.
- [41] Y. H. Kim, T. H. Kim, B. Y. Lee, D. Woodmansee, X. Bu, G. C. Bazan, *Organometallics* **2002**, *21*, 3082-3084.
- [42] J. C. Thomas, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5100-5101.
- [43] C. C. Lu, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5272-5273.
- [44] J. C. Thomas, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8870-8888.
- [45] I. Amer, H. Alper, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3674-3676.
- [46] I. S. T. K. M. S. T. M. J. Z. J. V. Atsushi Nakazato, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 4530-4536.
- [47] F.-G. Fontaine, D. Zargarian, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8786-8794.
- [48] H. H. Karsch, A. Appelt, F. H. Koehler, G. Mueller, *Organometallics* **1985**, *4*, 231-238.
- [49] M. H. Thibault, J. Boudreau, S. Mathiotte, F. Drouin, O. Sigouin, A. Michaud, F. G. Fontaine, *Organometallics* **2007**, *26*, 3807-3815.
- [50] A. Fischbach, P. R. Bazinet, R. Waterman, T. D. Tilley, *Organometallics* **2008**, *27*, 1135-1139.
- [51] S. Bontemps, G. Bouhadir, K. Miqueu, D. Bourissou, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12056-12057.
- [52] R. L. Jarek, R. J. Flesher, S. K. Shin, *J. Chem. Ed.* **1997**, *74*, 978-982.
- [53] L.-Y. Lian, G. C. K. Roberts, *NMR of macromolecules. The practical approach*, IRL Press : Oxford, **1993**.
- [54] S. Forsen, R. Hoffman, *J. Chem. Phys.* **1964**, *40*, 1189.

Partie Expérimentale et Théorique

Synthesis of 1-lithio-2-diisopropylphosphinobenzene-0.7diethyl ether



Protocol

A solution of *n*-BuLi (1.6 M in hexane, 2.9 mL, 4.6 mmol) was added at -40°C to a solution of 1-bromo-2-diisopropylphosphinobenzene (1.25 g, 4.6 mmol) in diethyl ether (4 mL). 30 minutes after the apparition of a white precipitate, the supernatant was discarded by filtration, and the residue was dried under vacuum to give a white solid. The *o*-lithiated diisopropylphenylphosphine was thereby obtained in 80% yield as a diethyl ether solvate (with a ratio 1:0.7 according to ^1H NMR spectroscopy).

Characterization

^{31}P NMR (121.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 2.9$ (br).

Synthesis of ligand TPA



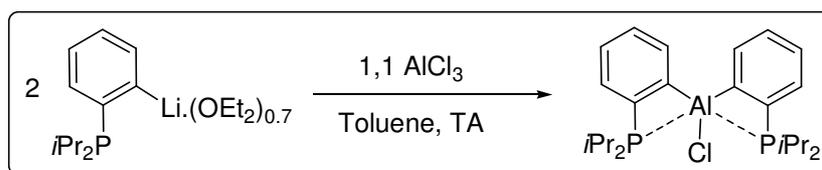
Protocol

The 1-lithio-2-diisopropylphosphinobenzene-0.7diethyl ether (150 mg, 0.59 mmol) was dissolved in 5 mL of toluene and was added slowly at room temperature to dry aluminium chloride (26 mg, 0.20 mmol). After removal of the solvent, the triphosphanyl-alane **TPA** was obtained as a white solid (107 mg, 90% crude yield). Ligand TPA proved to be extremely sensitive, and was thus only characterized by ^{31}P NMR.

Characterization

^{31}P NMR (202.5 MHz, Toluene) = 15 ppm.

Synthesis of ligand DP^{iPr}Al^{Cl}



Protocol

The 1-lithio-2-diisopropylphosphinobenzene·0,7diethyl ether (106 mg, 0.42 mmol) was dissolved in 20 mL of toluene and was added slowly at room temperature to dry aluminium chloride (30.7 mg, 0.23 mmol). After removal of the solvent, the diphosphanyl-alane **DPA** was obtained as a white solid (66 mg, 70% crude yield). Compound **1** proved to be extremely sensitive, and was thus characterized without further purification.

Characterization

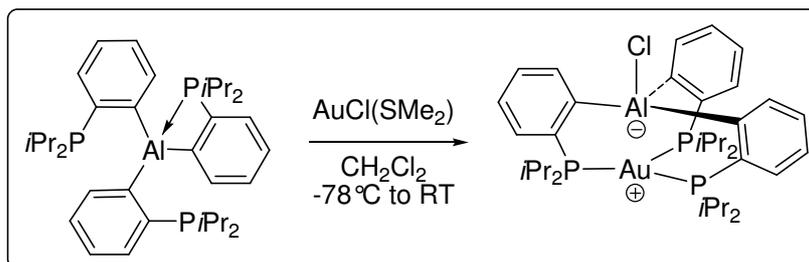
³¹P NMR (202.5 MHz, C₇D₈): δ = 24.4.

²⁷Al RMN (104.13 MHz, Toluene, 293 K): δ = 102.5 (W_{1/2} ~ 1100 Hz).

¹H NMR (500.3 MHz, C₇D₈): δ = 8.02 (d, 2H, ³J(H,H) = 7.2 Hz, H_{arom}), 7.44 (pseudo-t, 2H, ³J(H,H) = 6.4 Hz, H_{arom}), 7.27 (m, 2H, H_{arom}), 7.24 (m, 2H, H_{arom}), 2.02 (m, 4H, CH_{3iPr}), 1.08 (m, 24H, CH_{3iPr}).

¹³C{¹H} NMR (125.8 MHz, C₇D₈): δ = 167.7 (AXX', N = 60.7 Hz, C_{arom}), 140.9 (AXX', N = 13.5 Hz, C_{arom}), 136.1 (AXX', N = 17.4 Hz, CH_{arom}), 129.8 (s, CH_{arom}), 129.5 (s, CH_{arom}), 128.5 (s, CH_{arom}), 23.5 (s, CH_{3iPr}), 19.2 (AXX', N = 4.9 Hz, CH_{3iPr}).

Coordination of ligand TPA to AuCl(SMe₂)



Protocol

A solution of crude TPA (113 mg, 0.19 mmol) in toluene (5 mL) was added slowly to a suspension of AuCl(SMe₂) (55 mg, 0.19 mmol) in dichloromethane (0.5 mL) at -78°C. A white precipitate appeared, that persist on warming to room temperature. Elimination of the supernatant and drying of the solid under vacuum afforded complex (TPACl)⁻Au⁺ as a white powder (114 mg, 85 %). Colorless crystals of the complex suitable for X-ray crystallography were obtained from a saturated dichloromethane solution at -30°C.

Characterization

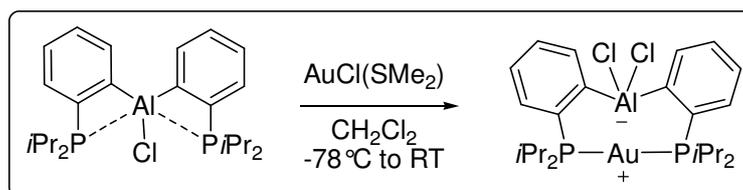
³¹P NMR (202.5 MHz, CD₂Cl₂, 238 K): δ = 60.0

¹H NMR (500.3 MHz, CD₂Cl₂, 238 K): δ = 8.70 (m, 3H, H_{arom}), 7.25 (m br, 3H, H_{arom}), 7.21 (m br, 6H, H_{arom}), 3.04 (m, 3H, CH_{iPr}), 2.02 (m, 3H, CH_{iPr}), 1.19 (m, 18H, CH_{3iPr}), 0.97 (m, 9H, CH_{3iPr}), -0.02 (m, 9H, CH_{3iPr}).

¹³C{¹H} NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂, 238 K): δ = 165.4 (s br, C₁), 142.9 (AXX', N=11.2 Hz, CH_{arom}), 137.4 (AXX', N=21.0 Hz, C₆), 130.9 (s, CH_{arom}), 127.9 (s, CH_{arom}), 125.3 (s, CH_{arom}), 26.6 (AXX', N=11.4 Hz, CH_{iPr}), 24.9 (AXX', N=10.9 Hz, CH_{iPr}), 20.4 (s br, CH_{3iPr}), 19.5 (s br, CH_{3iPr}), 17.5 (s, CH_{3iPr}), 17.3 (s, CH_{3iPr}).

mp: 148-150°C

Coordination of ligand DPA to AuCl(SMe₂)



Protocol

A solution of crude **DPA** (63 mg, 0.14 mmol) in toluene (2 mL) was added to a suspension of AuCl(SMe₂) (41 mg, 0.14 mmol) in dichloromethane (300 μL) at -78°C. The solution became limpid, and after warming to room temperature, a white precipitate appeared. The supernatant was filtrated out and the volatile components were removed under vacuum to afford **2** (67 mg, 70% yield) as a white solid. Colorless crystals of (TPACl)⁻Au⁺ suitable for X-ray crystallography were obtained from a saturated dichloromethane solution at -4°C.

Characterization

³¹P NMR (202.5 MHz, CDCl₃): δ = 70.4

²⁷Al RMN (104.13 MHz, CH₂Cl₂, 293 K): δ = 111.7 (W_{1/2} ~ 3800 Hz).

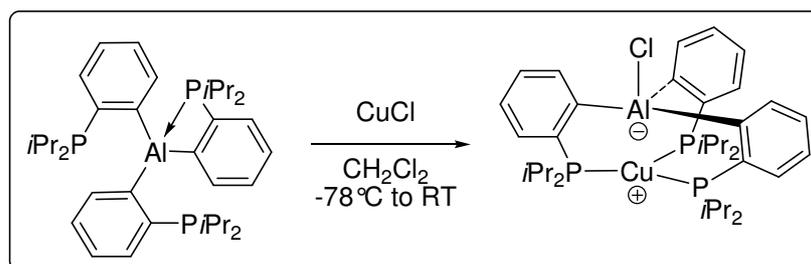
¹H NMR (500.3 MHz, CDCl₃): δ = 8.60 (d, 2H, ³J(H,H)=7.5 Hz, H_{arom}), 7.42 (m, 2H, H_{arom}), 7.30 (m, 4H, H_{arom}), 3.11 (m broad, 2H, CH_{iPr}), 2.80 (m broad, 2H, CH_{iPr}), 1.52 (dd, 6H, ³J(H,H)=9.1 Hz, ³J(H,P)=25.5 Hz, CH_{3iPr}), 1.42 (dd, 6H, ³J(H,H)=8.2 Hz, ³J(H,P)=23.4 Hz, CH_{3iPr}), 1.30 (dd, 6H, ³J(H,H)=7.3 Hz, ³J(H,P)=21.3 Hz, CH_{3iPr}), 1.08 (dd, 6H, ³J(H,H)=8.5 Hz, ³J(H,P)=24.2 Hz, CH_{3iPr})

¹³C{¹H} NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 160.7 (AXX', N=18.9 Hz, C_{arom}), 141.2 (AXX', N=10.5 Hz, CH_{arom}), 135.6 (AXX', N=27.7 Hz, C_{arom}), 130.2 (AXX', N=4.1 Hz, CH_{arom}), 129.5 (s, CH_{arom}), 127.3 (AXX', N=4.0 Hz, CH_{arom}), 29.1 (AXX', N=14.0 Hz, CH_{iPr}), 22.7 (AXX', N=15.0 Hz, CH_{iPr}), 21.4 (s, CH_{3iPr}), 20.8 (s, CH_{3iPr}), 20.5 (s, CH_{3iPr}), 16.6 (s, CH_{3iPr}).

Anal. Calcd. for C₂₄H₃₆AlAuCl₂P₂: C 42.31, H 5.33, found: C 42.34, H 5.30.

mp: 196°C.

Coordination of ligand TPA to CuCl



Protocol

A solution of crude **TPA** (490 mg, 0.81 mmol) in dichloromethane (6 mL) was added slowly to a suspension of anhydrous CuCl (80 mg, 0.81 mmol) in the same solvent (1 mL) at -78°C . On warming to room temperature, the solution became limpid. After evaporation of the solvent, $(\text{TPACl})^{-}\text{Cu}^{+}$ was obtained as a white powder (532 mg, 93%). Colorless crystals of the complex suitable for X-ray crystallography were obtained from a saturated dichloromethane solution at -30°C .

Characterization

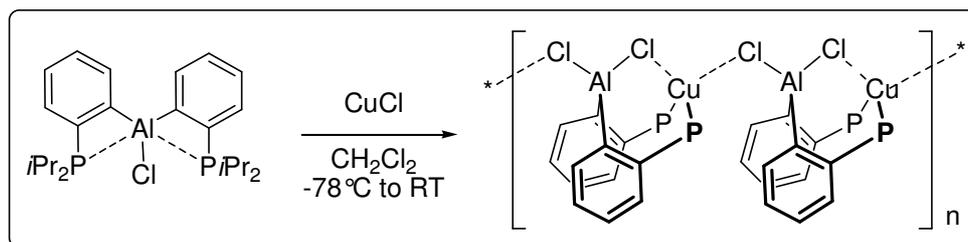
^{31}P NMR (202.5 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): $\delta = 14.3$.

^{27}Al RMN (104.13 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) $\delta = 69.9$ ($W_{1/2} \sim 3096$ Hz)

^1H NMR (500.3 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): $\delta = 8.44$ (d br, 3H, $^3J(\text{H},\text{H})=6.4$ Hz, H_5), 7.32 (m, 3H, H_2), 7.22 (m, 6H, $\text{H}_{3,4}$), 2.70 (m, 6H, $\text{CH}_{i\text{Pr}}$), 1.43 (m, 9H, $\text{CH}_{3i\text{Pr}}$), 1.38 (m, 9H, $\text{CH}_{3i\text{Pr}}$), 0.62 (m, 18H, $\text{CH}_{3i\text{Pr}}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): $\delta = 165.1$ (s br, C_1), 142.2 (AXX', $N=10.7$ Hz, C_5), 140.5 (m, C_6), 129.4 (s, C_2), 127.4 (s, CH_{arom}), 125.8 (m, CH_{arom}), 27.7 (m, $\text{CH}_{i\text{Pr}}$), 23.4 (m, $\text{CH}_{i\text{Pr}}$), 23.2 (m, $\text{CH}_{3i\text{Pr}}$), 20.9 (s br, $\text{CH}_{3i\text{Pr}}$), 18.9 (s, $\text{CH}_{3i\text{Pr}}$), 17.3 (s, $\text{CH}_{3i\text{Pr}}$).

Coordination of ligand DPA to CuCl



Protocol

A solution of crude **DPA** (63 mg, 0.14 mmol) in dichloromethane (2 mL) was added to a suspension of anhydrous CuCl (19 mg, 0.19 mmol) in the same solvent (0.5 mL) at -78°C . On warming to room temperature, the solution became limpid. The solution was concentrated and inorganic residue was eliminated by filtration. Cooling the supernatant to -30°C allowed to obtain colorless crystals of **(DPACl)⁻Cu⁺** (23 mg, 20 %) suitable for X-ray crystallography.

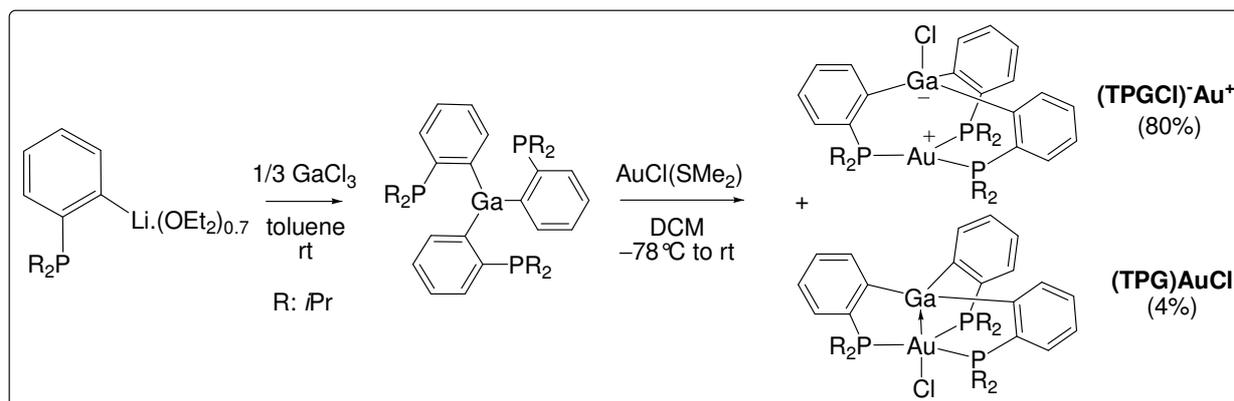
Characterization

^{31}P NMR (202.5 MHz, CDCl_3 , 273 K): $\delta = 22.7$.

^1H NMR (500.3 MHz, CDCl_3 , 273 K): $\delta = 8.22$ (d, 2H, $^3J(\text{H,H})=7.1$ Hz, H_5), 7.35 (m, 4H, H_{arom}), 7.26 (t, 2H, $^3J(\text{H,H})=7.1$ Hz, H_{arom}), 2.50 (m, 4H, $\text{CH}_{3i\text{Pr}}$), 1.26 (m, 12H, $\text{CH}_{3i\text{Pr}}$), 1.03 (m, 12H, $\text{CH}_{3i\text{Pr}}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , 273 K): $\delta = 160.0$ (br, C_1), 139.6 (AXX', $N=10.7$ Hz, C_1 ou 6), 134.7 (s, CH_{arom}), 130.2 (s, CH_{arom}), 128.7 (s, C_7), 127.1 (s, CH_{arom}), 22.6 (s, $\text{CH}_{3i\text{Pr}}$), 19.2 (s, $\text{CH}_{3i\text{Pr}}$), 18.1 (s, $\text{CH}_{3i\text{Pr}}$).

Synthesis of ligand TPG and coordination to AuCl(SMe₂)



Protocol

A solution of GaCl₃ (201 mg, 1.14 mmol) in 15 mL of toluene was added to a solution of the *o*-lithiated diisopropylphosphine (920 mg, 3.42 mmol) in 5 mL of toluene at room temperature. LiCl salts were eliminated by filtration and toluene was removed under vacuum. The triphosphanyl-gallane **TPG** resonates in ³¹P NMR as a singlet at 19 ppm. It is contaminated by a minor amount of the corresponding diphosphanyl-gallane **DPG** and proved too unstable to be isolated. The coordination was thus performed without further purification, adding dropwise a solution of crude **TPG** in dichloromethane (9 mL) to a suspension of AuCl(SMe₂) (302 mg, 1.03 mmol) in 1 mL of dichloromethane at -78°C. After warming to room temperature, a limpid solution was obtained. Concentration to 4 mL and addition of pentane (40 mL) induced the precipitation of the diphosphanyl-gallane complex (**DPGClAu**). This byproduct, arising from the small amount of DPG present in the TPG sample, was eliminated by filtration. The mother liquor was concentrated to dryness under vacuum. The residue was washed with pentane (6 x 5 mL) at -50°C and dried under vacuum, affording the zwitterionic complex (**TPGCl**)Au⁺ (800 mg, 80%). The corresponding neutral complex (**TPG**)AuCl (43 mg, 4%) was obtained by evaporation of the pentane phase. The two complexes were separately dissolved in saturated mixtures of pentane/dichloromethane at -30°C to give colorless crystals suitable for X-ray diffraction analyses.

Characterization

Complex (TPGCl)Au⁺

³¹P NMR (202.5 MHz, CD₂Cl₂): δ = 73.4 (W_{1/2}=3500 Hz).

¹H NMR (500.3 MHz, CD₂Cl₂): δ = 8.40 (d, 3H, ³J(H,H)=6.3 Hz, H_{arom}), 7.42 (m, 6H, H_{arom}), 7.27 (t, 3H, ³J(H,H)=7.3 Hz, H_{arom}), 2.68 (br, 6H, CH_{3iPr}), 1.30 (br, 18H, CH_{3iPr}), 0.98 (br, 18H, CH_{3iPr}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 165.3$ (d, $J(\text{C},\text{P})=61.5$ Hz, C_{arom}), 138.2 (m br, CH_{arom}), 130.1 (s, CH_{arom}), 129.1 (s, CH_{arom}), 126.8 (s, CH_{arom}), 26.8 (br, $\text{CH}_{3i\text{Pr}}$), 19.1 (br, $\text{CH}_{3i\text{Pr}}$), 18.9 (br, $\text{CH}_{3i\text{Pr}}$) one C_{arom} is not observed.

HRMS (ESI+) calcd for $\text{C}_{36}\text{H}_{54}\text{P}_3\text{GaAu}$: 845.2360, found: 845.2397.

mp: 184-185°C.

Complex (TPG)AuCl

^{31}P NMR (202.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 56.6$.

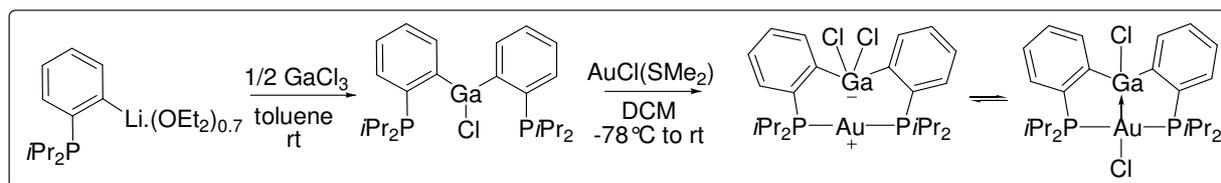
^1H NMR (500.3 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.80$ (m, 3H, H_{arom}), 7.43 (m, 3H, H_{arom}), 7.36 (pseudo-td, 3H, $^3J(\text{H},\text{H})=7.3$ Hz, $^4J(\text{H},\text{H})=1.5$ Hz, H_{arom}), 7.17 (t, 3H, $^3J(\text{H},\text{H})=7.3$ Hz, H_{arom}), 2.65 (septd, 6H, $^3J(\text{H},\text{H})=^2J(\text{H},\text{P})=7.1$ Hz, $\text{CH}_{3i\text{Pr}}$), 1.37 (dd, 18H, $^3J(\text{H},\text{H})=7.1$ Hz, $^3J(\text{H},\text{P})=16.7$ Hz, $\text{CH}_{3i\text{Pr}}$), 1.15 (dd, 18H, $^3J(\text{H},\text{H})=7.1$ Hz, $^3J(\text{H},\text{P})=14.7$ Hz, $\text{CH}_{3i\text{Pr}}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 185.5$ (AXX', $N=73.6$ Hz, C_{arom}), 139.9 (AXX', $N=10.1$ Hz, CH_{arom}), 138.3 (AXX', $N=33.7$ Hz, C_{arom}), 132.0 (AXX', $N=5.0$ Hz, CH_{arom}), 129.1 (s, CH_{arom}), 124.8 (AXX', $N=3.1$ Hz, CH_{arom}), 24.7 (AXX', $N=22.0$ Hz, $\text{CH}_{3i\text{Pr}}$), 19.6 (AXX', $N=3.1$ Hz, $\text{CH}_{3i\text{Pr}}$), 18.6 (s, $\text{CH}_{3i\text{Pr}}$).

HRMS (ESI+) calcd for $\text{C}_{36}\text{H}_{54}\text{P}_3\text{GaAu}$: 845.2360, found : 845.2380.

mp: 218-220°C.

Synthesis of ligand DPG and coordination to AuCl(SMe₂)



Protocol

A solution of the *o*-lithiated diisopropylphenylphosphine (307 mg, 1.14 mmol) in 14 mL of toluene was added dropwise to a solution of GaCl_3 (100 mg, 0.56 mmol) in 1 mL of toluene at room temperature. LiCl salts were eliminated by filtration and the volatiles components were removed under vacuum. The diphosphanyl-gallane **DPG** resonates in ^{31}P NMR as a singlet at 25 ppm. It is contaminated by a minor amount of the corresponding triphosphanyl-gallane **TPG** and proved too unstable to be isolated. The coordination was thus performed without further purification, adding dropwise a solution of crude **DPG** in dichloromethane (5 mL) to a suspension of $\text{AuCl}(\text{SMe}_2)$ (150 mg, 0.50 mmol) in 1 mL of dichloromethane at -78°C . After warming to room temperature, the limpid solution was concentrated to 1 mL and pentane (10 mL) was added to precipitate an off-white gum. The supernatant was discarded by filtration and the residue was dissolved in a minimum of dichloromethane. Addition of 10 mL of ether allowed the precipitation of a white solid. After filtration and removal of the volatiles, complex **(DPGClAu)** was thus isolated as a white powder (134 mg, 33%). Colorless crystals suitable for X-ray crystallography were obtained from dichloromethane/pentane solution at -30°C .

Characterization

^{31}P solid NMR (161.8 MHz): $\delta = 71.2$.

mp: 243°C .

Spectroscopic data for the zwitterionic form in solution:

^{31}P NMR (202.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 69.9$.

^1H NMR (500.3 MHz, CDCl_3 , 223 K): $\delta = 8.53$ (d, 2H, $^3J(\text{H,H})=7.6$ Hz, H_{arom}), 7.47 (m, 2H, H_{arom}), 7.33 (m, 4H, H_{arom}), 3.14 (br, 2H, $\text{CH}_{3i\text{Pr}}$), 2.85 (br, 2H, $\text{CH}_{3i\text{Pr}}$), 1.54 (m, 6H, $\text{CH}_{3i\text{Pr}}$), 1.44 (m, 6H, $\text{CH}_{3i\text{Pr}}$), 1.29 (m, 6H, $\text{CH}_{3i\text{Pr}}$), 1.08 (m, 6H, $\text{CH}_{3i\text{Pr}}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 160.4$ (AXX', $N=17.0$ Hz, C_{arom}), 139.6 (AXX', $N=9.4$ Hz, CH_{arom}), 134.9 (AXX', $N=27.4$ Hz, C_{arom}), 131.1 (AXX', $N=3.8$ Hz, CH_{arom}), 129.6 (s, CH_{arom}), 127.5 (AXX', $N=4.0$ Hz, CH_{arom}), 26.3 (br, $\text{CH}_{3i\text{Pr}}$), 20.5 (s, $\text{CH}_{3i\text{Pr}}$), 18.6 (br, $\text{CH}_{3i\text{Pr}}$), ^1H NMR (500.3 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 8.50$ (d, 2H, $^3J(\text{H,H})=7.4$ Hz, H_{arom}), 7.50 (t, 2H,

$^3J(\text{H,H})=7.1$ Hz, H_{arom}), 7.40 (m, 4H, H_{arom}), 2.97 (m br, 4H, $\text{CH}_{3i\text{Pr}}$), 1.42 (m, 12H, $\text{CH}_{3i\text{Pr}}$), 1.30 (m, 12H, $\text{CH}_{3i\text{Pr}}$).

Spectroscopic data for the neutral form in solution:

^{31}P NMR (202.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 86.5$.

^1H NMR (500.3 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 8.03$ (m, 2H, H_{arom}), 7.72 (m, 2H, H_{arom}), 7.64 (m, 2H, H_{arom}), 3.41 (m, 2H, $\text{CH}_{3i\text{Pr}}$), 3.09 (m, 2H, $\text{CH}_{3i\text{Pr}}$), two signals of aromatic and methyl protons are overlapped by the signals of the major complex.

^1H NMR (500.3 MHz, CDCl_3 , 223 K): $\delta = 8.02$ (d, 2H, $^3J(\text{H,H})=7.0$ Hz, H_{arom}), 7.68 (m, 2H, H_{arom}), 7.62 (t, 2H, $^3J(\text{H,H})=7.0$ Hz, H_{arom}), 3.39 (br, 2H, $\text{CH}_{3i\text{Pr}}$), 1.24 (m, 6H, $\text{CH}_{3i\text{Pr}}$), the other signals of aromatic and isopropyl protons are overlapped by the signals of the major complex.

HRMS (ESI+) calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{P}_2\text{ClGaAu}$: 687.0902, found: 687.0878.

Computational details

Part B. « Coordination des ligands phosphino alane : activation M-X »¹

Calculations were performed with the Gaussian 03 program,² using the density functional method. The non local B3PW91³ functional was used. B3PW91 is Becke's 3 parameter functional, with the non-local correlation provided by the Perdew 91 expression. All Gaussian calculations were done in combination with the 6-31G** basis set for C, P, B, Al, Cl, and H (all atoms were augmented with a single set of polarization functions) and the set-RECP (relativistic effective core potential) SDD⁴ for Au, SDD being the combination of the Huzinaga-Dunning double ζ basis set on lighter elements with the Stuttgart/Dresden basis set-RECP on transition metals. Geometry optimizations were carried out without symmetry restrictions. The optimized structures were confirmed as true minima on the potential energy through vibrational analysis. The frequencies were calculated with analytical second derivatives. All total energies have been zero-point energy (ZPE) and temperature corrected using unscaled density functional frequencies. The free Gibbs energies, G, were calculated for T = 298.15 K. The electronic structure of the complexes was studied using Natural Bond Orbital (NBO) analysis.⁵ The NBO-3.1 program was used to gain insight into the nature of the interaction between gold and aluminum or boron and to evaluate the energy of donor/acceptor interaction (interaction between filled and empty orbitals). The donor and acceptor NBO orbitals obtained from the second-order NBO analysis were plotted by using the molecular

¹ Computational study performed by Karinne Miqueu except for the Copper part

² Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A.; Vreven, Jr. T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M. X.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 03, Revision D-02*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2003**.

³ (a) Becke, A. D. *Phys. Rev.* **1988**, *A38*, 3098; (b) Perdew, J. P. *Phys. Rev.* **1986**, *B33*, 8822; (c) Perdew, J. P. *Phys. Rev.* **1986**, *B34*, 7406 (erratum); (d) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648; (e) Burke, K.; Perdew, J. P.; Wang, Y. *Electronic Density Functional Theory: Recent Progress and New Directions*, Ed. Dobson, J. F.; Vignale, G.; Das, M. P. (Plenum), **1998**.

⁴ (a) Dolg, M. *Modern Methods and Algorithm of Quantum Chemistry*; Ed. Grotendorst, J.; John von Neuman Institute for Computing: Jülich, **2000**, *1*, 479; (b) Dolg, M.; Wedig, U.; Stoll, H.; Preuss, H. *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 866; (c) Andrae, D.; Häussermann, U.; Dolg, M.; Stoll, H.; Preuss, H. *Theor. Chim. Acta.* **1990**, *77*, 123.

⁵ (a) Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899; (b) Foster, J. P.; Weinhold, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7211.

graphic package Molekel.⁶ The ²⁷Al NMR chemical shifts were evaluated by employing the direct implementation of the Gauge Including Atomic Orbitals (GIAO) method⁷ at the B3PW91 density functional level of theory, using as references the corresponding Al(acac)₃ ($\delta^{27}\text{Al} = 0$ ppm) shielding constant calculated at the same level of theory.

Part C. « Coordination des ligands phosphino galane : vers un système fluxionnel »⁸

Au, P, Ga and Cl were treated with a Stuttgart-Dresden pseudopotential in combination with their adapted basis set.^{9,10,11} In all cases, the basis set has been augmented by a set of polarization function (f for Au, d for P, Ga and Cl).¹² Carbon and Hydrogen atoms have been described with a 6-31G(d,p) double- ζ basis set.¹³ Calculations were carried out at the DFT level of theory using the hybrid functional B3PW91.^{14,15} Geometry optimisations were carried out without any symmetry restrictions, the nature of the extrema (minimum) was verified with analytical frequency calculations. All these computations have been performed with the Gaussian 03¹⁶ suite of programs. When necessary, solvent effect was taken into account via the C-PCM model,¹⁷ as implemented in Gaussian 03, using a Pauling atomic radius for the cavity. The electronic structure of the neutral complexes and was studied using Natural Bond Orbital (NBO) analysis,¹⁸ second-order perturbation theory being particularly adapted to the description of Metal→Lewis acid interactions.

⁶ (a) Flükiger, P.; Lüthi, H. P.; Portmann, S.; Weber, J. *Swiss Molekel* 4.3, Center for Scientific Computing, Manno, Switzerland, **2000–2002**; (b) Portmann, S.; Lüthi, H. P. *Chimica* **2000**, 54, 766.

⁷ (a) London, F. *J. Phys. Radium* **1937**, 8, 3974; (b) Ditchfield, R. *Mol. Phys.* **1974**, 27, 789; (c) Wolinski, K.; Hilton, J. F.; Pulay, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8251.

⁸ Computational study performed by Maxime Mercy and Laurent Marron

⁹ D. Andrae, U. Haeussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* **1990**, 77, 123.

¹⁰ A. Bergner, M. Dolg, W. Kuechle, H. Stoll, H. Preuss, *Mol. Phys.* **1993**, 80, 1431.

¹¹ T. Leininger, A. Berning, A. Nicklass, H. Stoll, H.-J. Werner, H.-J. Flad, *Chem. Phys.* **1997**, 217, 19.

¹² 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**, 208, 111.

¹³ P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theor. Chim. Acta* **1973**, 28, 213.

¹⁴ A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.

¹⁵ K. Burke, J. P. Perdew, W. Yang, *Electronic Density Functional Theory: Recent Progress and New Directions*, Eds.: J. F. Dobson, G. Vignale, M. P. Das, **1998**.

¹⁶ M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J.A. Montgomery, R. E. Stratman, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian 03; C.02 ed. Pittsburgh PA, **2006**.

¹⁷ S. Miertus, E. Scrocco, J. Tomasi, *Chem. Phys.* **1981**, 55, 117.

¹⁸ A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 899.

Conclusions et perspectives

Nous avons tiré profit de la facilité d'accès aux interactions $M \rightarrow B$ par simple coordination de ligands ambiphiles préformés, pour mener une exploration de ce type d'interaction entre un Métal et un ligand Z, σ -accepteur. Nous avons, dans un premier temps, synthétisé et étudié deux complexes d'Or diphosphines boranes. Leur analyse spectroscopique et structurale a permis d'identifier deux interactions $Au \rightarrow B$ assez fortes. Grâce à une étude théorique ainsi qu'à une analyse par spectroscopie Mössbauer, nous avons été en mesure de proposer une description précise de la liaison dative $Au \rightarrow B$. Celle-ci se traduit par un transfert électronique partiel de l'Or vers le Bore sans oxydation formelle du Métal. Enfin la géométrie originale plan carré de ces complexes d' $Au(I)$ a révélé que la présence d'un ligand Z dans la sphère de coordination d'un Métal modifiait la géométrie attendue avec des ligands X et L.

Nous avons dans un deuxième temps, montré que le comportement du fragment borane du ligand ambiphile pouvait être généralisé à l'ensemble des métaux des groupes X et XI. Nous avons pour cela synthétisé et étudié 7 complexes isoélectroniques d^{10} de triphosphine boranes présentant une même géométrie. Dans chaque cas, l'existence d'une interaction $M \rightarrow B$ a été montrée, et à cette occasion les premiers complexes contenant une interaction $Cu \rightarrow B$ et $Ag \rightarrow B$ ont été décrits. Même si le fait que la géométrie cage de ces molécules contraint partiellement la position du Bore, ne doit pas être négligé, l'amplitude des variations observées montre que la nature du Métal a une grande influence sur la force de l'interaction $M \rightarrow B$. En particulier, l'écart entre les interactions $Au \rightarrow B$ et $Pt \rightarrow B$ les plus fortes et les interactions $Cu \rightarrow B$ et $Au^+ \rightarrow B$ les plus faibles est relativement important. Ces résultats s'expliquent en grande partie par la basicité de Lewis des Métaux, et notamment par l'influence des effets relativistes. On peut enfin noter qu'il n'existe pas de paramètre unique permettant de mesurer la force de ces interactions mais que c'est l'ensemble des données spectroscopiques, géométriques et électroniques qui permet de dégager des tendances.

Nous avons ensuite essayé d'éprouver les limites d'existence d'une interaction $M \rightarrow B$ en associant des ligands plus flexibles et moins donneurs que les ligands triphosphine borane avec le métal le plus « pauvre » de la série précédente : le Cuivre. Nous avons pour cela synthétisé et étudié une famille de complexes de Cuivre mono- et diphosphine boranes. Ces complexes présentent un mode de coordination original multi-centres impliquant le Cuivre, le Bore, mais aussi le Carbone en position *ipso* du phényle porté par l'acide de Lewis. Une étude théorique des complexes de diphosphine borane a permis de montrer qu'il existe un transfert électronique du Cuivre vers le Bore, mais que d'autres interactions entrent aussi en jeu

comme une stabilisation de l'orbitale vacante du Bore par le système π de la double liaison $C_{\text{ipso}}=C_{\text{ortho}}$, ou une donation de ce même système ainsi que de la liaison B- C_{ipso} vers le Cuivre. Nos efforts pour appauvrir le centre métallique par cationisation n'ont pas permis d'affaiblir l'interaction. Pas plus que la suppression d'un des bras phosphino en remplaçant du ligand de type diphosphine borane par un ligand monophosphine borane, qui a quant à lui, induit la participation d'un quatrième atome (le Carbone en position *ortho*) dans la coordination du ligand sur le Métal. Cette étude illustre donc la capacité des ligands phosphines boranes à adapter leur mode de coordination au Métal en fonction de sa demande électronique. De plus, cette interaction multi-centres avec le Cuivre possède probablement un certain degré de labilité, comme le suggèrent la présence de quatre structures différentes dans la maille du complexe de diphosphine borane ($(DP^{iPr}B^{Ph})CuCl$) ou encore l'absence de dissymétrisation des signaux RMN en solution du groupement BPh dans le cas du complexe de monophosphine borane. Cette adaptabilité des ligands amphiphiles pourrait être intéressante en vue d'une application en catalyse.

Enfin, après avoir étudié l'influence du Métal sur la force des interactions $M \rightarrow B$ avec les ligands phosphine boranes, il nous a semblé intéressant d'évaluer l'influence du partenaire acide de Lewis, pour avoir une vision la plus complète possible des interactions $M \rightarrow E$. Nous avons donc dans cette troisième partie, synthétisé de nouveaux ligands NPE (N = D, T ; E = Al, Ga) et étudié leur mode de coordination à l'Or et au Cuivre (E = Al).

Les ligands phosphine alanes ont conduit à un mode de coordination tout à fait différent de ceux décrits dans les deux premiers chapitres avec les ligands phosphine boranes. Les complexes zwitterioniques obtenus dans le cas de l'Au, résultent de l'« activation totale » de la liaison M-X par l'acide de Lewis. Dans le cas du Cuivre, le complexe de triphosphine alane est comme précédemment zwitterionique. En revanche, la coordination du ligand diphosphine alane sur le Cuivre ne conduit qu'à une activation partielle de la liaison Cu-X, en accord avec la plus grande demande électronique du Cuivre observée au cours des deux premières études. La différence de comportement entre le Bore et l'Aluminium a pu être rationalisée à la fois en terme d'affinité de l'acide de Lewis pour le chlorure et d'énergie de stabilisation apportée par l'interaction $Au \rightarrow E$. Cette étude illustre un mode d'activation M-X intramoléculaire encore très peu observé. Elle offre de plus une voie d'accès simple aux complexes zwitterioniques, ces derniers pouvant constituer une alternative intéressante aux systèmes bimoléculaires en Catalyse.

L'étude de la coordination des ligands phosphine gallanes a pour sa part permis de mettre en évidence un comportement intermédiaire entre celui des ligands phosphine boranes et des ligands phosphine alanes. Deux formes, neutre (avec interaction Au→Ga) et zwitterionique (abstraction du ligand X par le Gallium) ont en effet été observées. Elles ont pu être séparées dans le cas du ligand triphosphine gallane. En revanche, la libération d'un site de coordination avec le ligand diphosphine gallane, a conduit à un système dynamique résultant d'un équilibre entre les deux formes, le Gallium se comportant tantôt comme un ligand σ -accepteur, tantôt comme un acide de Lewis puissant. Il serait intéressant d'étudier si ce genre de système est suffisamment activé pour permettre la coordination d'un substrat, et éventuellement faciliter sa réactivité. On peut également envisager d'étudier des systèmes moins encombrés et où le Métal serait moins enrichi avec un motif MPE.

Ce travail de Thèse a permis de mettre en lumière le large potentiel de cette famille de ligands amphiphiles. La variété des modes de coordination observés pourrait être mise à profit pour modifier subtilement les propriétés électroniques et stériques d'un centre métallique en fonction de la réactivité qu'on souhaiterait exploiter. Tout un travail sur l'étude de la réactivité de ces complexes en parallèle avec une exploration continue de leurs propriétés structurales et électroniques est donc encore à mener.

Annexes

Complexe (DPiPrBPh)AuCl

Identification code	sd50m	
Empirical formula	C ₃₀ H ₄₁ Au B Cl P ₂	
Formula weight	706.79	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 8.3344(12) Å	α = 86.943(3)°.
	b = 11.3827(16) Å	β = 83.812(2)°.
	c = 16.390(2) Å	γ = 76.142(3)°.
Volume	1500.3(4) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.565 Mg/m ³	
Absorption coefficient	5.116 mm ⁻¹	
F(000)	704	
Crystal size	0.2 x 0.6 x 0.8 mm ³	
Theta range for data collection	5.13 to 23.26°.	
Index ranges	-9 ≤ h ≤ 9, -12 ≤ k ≤ 9, -18 ≤ l ≤ 18	
Reflections collected	6663	
Independent reflections	4232 [R(int) = 0.0290]	
Completeness to theta = 23.26°	97.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical	
Max. and min. transmission	1.000000 and 0.089597	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4232 / 0 / 324	
Goodness-of-fit on F ²	1.033	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0447, wR2 = 0.1131	
R indices (all data)	R1 = 0.0498, wR2 = 0.1172	
Largest diff. peak and hole	2.812 and -3.203 e.Å ⁻³	

Complexe (DPPhBPh)AuCl

Identification code	ms06m	
Empirical formula	C ₄₂ H ₃₃ Au B Cl P ₂	
Formula weight	842.85	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 9.3527(6) Å	α = 91.3000(10)°.
	b = 11.2963(7) Å	β = 94.0590(10)°.
	c = 17.8598(12) Å	γ = 112.9050(10)°.
Volume	1731.17(19) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.617 Mg/m ³	
Absorption coefficient	4.449 mm ⁻¹	
F(000)	832	
Crystal size	0.7 x 0.5 x 0.3 mm ³	
Theta range for data collection	2.22 to 26.41°.	
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -11 ≤ k ≤ 14, -22 ≤ l ≤ 18	
Reflections collected	10077	
Independent reflections	6966 [R(int) = 0.0268]	
Completeness to theta = 26.41°	97.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical	
Max. and min. transmission	1.000000 and 0.497498	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	6966 / 0 / 424	
Goodness-of-fit on F ²	1.044	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0328, wR2 = 0.0806	
R indices (all data)	R1 = 0.0367, wR2 = 0.0828	
Largest diff. peak and hole	3.012 and -1.872 e.Å ⁻³	

Complexe (TPB)AuCl

Identification code	sd44m	
Empirical formula	C ₃₉ H ₆₀ Au B Cl ₇ P ₃	
Formula weight	1077.71	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Rhombohedral	
Space group	R-3	
Unit cell dimensions	a = 17.7719(12) Å	α = 90°.
	b = 17.7719(12) Å	β = 90°.
	c = 25.273(4) Å	γ = 120°.
Volume	6912.8(12) Å ³	
Z	6	
Density (calculated)	1.553 Mg/m ³	
Absorption coefficient	3.729 mm ⁻¹	
F(000)	3252	
Crystal size	0.5 x 0.3 x 0.3 mm ³	
Theta range for data collection	5.19 to 24.71°.	
Index ranges	-20 ≤ h ≤ 13, -20 ≤ k ≤ 20, -29 ≤ l ≤ 28	
Reflections collected	9876	
Independent reflections	2541 [R(int) = 0.0780]	
Completeness to theta = 24.71°	96.6 %	
Absorption correction	Semi-empirical	
Max. and min. transmission	1.000000 and 0.145683	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	2541 / 0 / 158	
Goodness-of-fit on F ²	0.812	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0320, wR2 = 0.0513	
R indices (all data)	R1 = 0.0515, wR2 = 0.0544	
Largest diff. peak and hole	0.863 and -0.512 e.Å ⁻³	

Complexe (TPB)AgCl

Identification code	marie6m	
Empirical formula	C ₃₉ H ₆₀ Ag B Cl ₇ P ₃	
Formula weight	988.61	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Trigonal	
Space group	R-3	
Unit cell dimensions	a = 17.8985(4) Å	α = 90°.
	b = 17.8985(4) Å	β = 90°.
	c = 25.1626(11) Å	γ = 120°.
Volume	6981.0(4) Å ³	
Z	6	
Density (calculated)	1.411 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.965 mm ⁻¹	
F(000)	3060	
Crystal size	0.60 x 0.50 x 0.40 mm ³	
Theta range for data collection	5.16 to 28.28°.	
Index ranges	-23 ≤ h ≤ 23, -23 ≤ k ≤ 23, -33 ≤ l ≤ 33	
Reflections collected	21221	
Independent reflections	3825 [R(int) = 0.0228]	
Completeness to theta = 28.28°	99.3 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7606 and 0.5515	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3825 / 21 / 177	
Goodness-of-fit on F ²	1.038	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0199, wR2 = 0.0509	
R indices (all data)	R1 = 0.0242, wR2 = 0.0531	
Largest diff. peak and hole	0.391 and -0.283 e.Å ⁻³	

Complexe (TPB)CuCl

Identification code	marie3m	
Empirical formula	C ₃₉ H ₆₀ B Cl ₇ Cu P ₃	
Formula weight	944.28	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Trigonal	
Space group	R-3	
Unit cell dimensions	a = 17.7510(4) Å	α = 90°.
	b = 17.7510(4) Å	β = 90°.
	c = 25.1600(12) Å	γ = 120°.
Volume	6865.7(4) Å ³	
Z	6	
Density (calculated)	1.370 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.018 mm ⁻¹	
F(000)	2952	
Crystal size	0.70 x 0.50 x 0.30 mm ³	
Theta range for data collection	5.20 to 29.57°.	
Index ranges	-24 ≤ h ≤ 22, -24 ≤ k ≤ 24, -34 ≤ l ≤ 34	
Reflections collected	23149	
Independent reflections	4264 [R(int) = 0.0201]	
Completeness to theta = 29.57°	99.3 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7499 and 0.5360	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4264 / 87 / 177	
Goodness-of-fit on F ²	1.058	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0252, wR2 = 0.0661	
R indices (all data)	R1 = 0.0300, wR2 = 0.0691	
Largest diff. peak and hole	0.433 and -0.283 e.Å ⁻³	

Complexe (TPB)Au+GaCl₄-

Identification code	sd51m	
Empirical formula	C ₃₇ H ₅₆ Au B Cl ₆ Ga P ₃	
Formula weight	1083.92	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 11.1685(10) Å	α = 81.638(2)°.
	b = 14.4053(14) Å	β = 70.938(2)°.
	c = 15.9131(14) Å	γ = 68.797(2)°.
Volume	2254.9(4) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.596 Mg/m ³	
Absorption coefficient	4.334 mm ⁻¹	
F(000)	1080	
Crystal size	0.6 x 0.4 x 0.2 mm ³	
Theta range for data collection	5.13 to 24.71°.	
Index ranges	-13<=h<=12, -15<=k<=16, -18<=l<=15	
Reflections collected	11420	
Independent reflections	7541 [R(int) = 0.0360]	
Completeness to theta = 24.71°	98.3 %	
Absorption correction	Semi-empirical	
Max. and min. transmission	1.000000 and 0.520456	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	7541 / 65 / 520	
Goodness-of-fit on F ²	1.020	
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0481, wR2 = 0.1125	
R indices (all data)	R1 = 0.0638, wR2 = 0.1204	
Largest diff. peak and hole	3.781 and -2.396 e.Å ⁻³	

Complexe (DPiPrBPh)CuCl

Empirical formula	C ₃₀ H ₄₁ BClCuP ₂		
Formula weight	573.37		
Temperature	100(2) K		
Wavelength	0.71073 Å		
Crystal system	monoclinic		
Space group	P2 ₁		
Unit cell dimensions	a = 18.0047(5) Å	α = 90°	
	b = 16.1217(5) Å	β = 90.002(2)°	
	c = 20.3657(7) Å	γ = 90°	
Volume	5911.5(3) Å ³		
Z	8		
Density (calculated)	1.288 Mg/m ³		
Absorption coefficient	0.955 mm ⁻¹		
F(000)	2416		
Crystal size	0.41 x 0.30 x 0.26 mm ³		
Theta range for data collection	1.00 to 27.88°.		
Index ranges	-23 ≤ h ≤ 23, -21 ≤ k ≤ 21, -26 ≤ l ≤ 26		
Reflections collected	195147		
Independent reflections	28128 [R(int) = 0.0431]		
Completeness to theta = 27.88°	100.0 %		
Max. and min. transmission	0.783 and 0.674		
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²		
Data / restraints / parameters	28128 / 1 / 1296		
Goodness-of-fit on F ²	1.036		
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0318, wR2 = 0.0680		
R indices (all data)	R1 = 0.0410, wR2 = 0.0728		
Twin law	2-fold axis along crystal cell c axis [-1 0 0 / 0 -1 0 / 0 0 1]		
Twin fractions (domain 1 / domain 2)	0.511(5) / 0.489(5)		
Absolute structure parameters (dom1 / dom2)	0.491(5) / 0.479(5)		
Largest diff. peak and hole	0.598 and -0.438 e.Å ⁻³		

Complexe (DPPhBPh)CuCl

Identification code	marie1m	
Empirical formula	C ₄₂ H ₃₃ B Cl Cu P ₂	
Formula weight	709.42	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 9.4188(9) Å	α = 85.921(2)°.
	b = 9.5832(9) Å	β = 85.875(2)°.
	c = 20.334(2) Å	γ = 69.778(2)°.
Volume	1715.7(3) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.373 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.838 mm ⁻¹	
F(000)	732	
Crystal size	0.10 x 0.05 x 0.05 mm ³	
Theta range for data collection	5.13 to 22.98°.	
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -10 ≤ k ≤ 10, -22 ≤ l ≤ 22	
Reflections collected	10242	
Independent reflections	4680 [R(int) = 0.0809]	
Completeness to theta = 22.98°	98.1 %	
Absorption correction	None	
Max. and min. transmission	0.9593 and 0.9209	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4680 / 0 / 424	
Goodness-of-fit on F ²	0.805	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0427, wR2 = 0.0685	
R indices (all data)	R1 = 0.0801, wR2 = 0.0771	
Largest diff. peak and hole	0.527 and -0.428 e.Å ⁻³	

Complexe [(DPB)Cu(CH₃CN)]PF₆

Identification code	aa03gy2n	
Empirical formula	C ₃₂ H ₄₄ BCuNP ₂ , PF ₆	
Formula weight	723.94	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	a = 12.7869(3) Å	α = 82.1468(8)°
	b = 14.0823(3) Å	β = 80.1953(10)°
	c = 19.5801(5) Å	γ = 88.8781(9)°
Volume	3441.66(14) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.397 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.830 mm ⁻¹	
F(000)	1504	
Crystal size	0.19 x 0.1	
	3 x 0.10 mm ³	
Theta range for data collection	1.46 to 26.39°	
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15, -17 ≤ k ≤ 17, 0 ≤ l ≤ 24	
Reflections collected	103904	
Independent reflections	14088 [R(int) = 0.0493]	
Completeness to theta = 26.39°	99.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9169 and 0.8342	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	14088 / 59 / 868	
Goodness-of-fit on F ²	1.021	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0421, wR2 = 0.0916	
R indices (all data)	R1 = 0.0639, wR2 = 0.1017	
Largest diff. peak and hole	1.047 and -1.277 e.Å ⁻³	

Complexes (DPB)Cu(BF₄)

Identification code	aa02gy1n	
Empirical formula	C ₃₀ H ₄₁ B ₂ CuF ₄ P ₂	
Formula weight	624.73	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	monoclinic	
Space group	P2 ₁ /n	
Unit cell dimensions	a = 10.1655(4) Å	α = 90°
	b = 16.4714(7) Å	β = 96.510(2)°
	c = 18.6920(7) Å	γ = 90°
Volume	3109.6(2) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.334 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.848 mm ⁻¹	
F(000)	1304	
Crystal size	0.11 x 0.10 x 0.08 mm ³	
Theta range for data collection	1.65 to 26.02°	
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, 0 ≤ k ≤ 20, 0 ≤ l ≤ 23	
Reflections collected	46234	
Independent reflections	6132 [R(int) = 0.0658]	
Completeness to theta = 26.02°	100.0 %	
Max. and min. transmission	0.934 and 0.836	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	6132 / 43 / 378	
Goodness-of-fit on F ²	1.023	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0480, wR2 = 0.1072	
R indices (all data)	R1 = 0.0831, wR2 = 0.1251	
Largest diff. peak and hole	1.106 and -0.492 e.Å ⁻³	

Complexe [(MPiPrBPh)CuCl]₂

Identification code	marie24
Empirical formula	C ₄₈ H ₅₆ B ₂ Cl ₂ Cu ₂ P ₂ ,2(CH ₂ Cl ₂)
Formula weight	1084.34
Temperature	180 K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	monoclinic,
Space group	P 21/n
Unit cell dimensions	a = 9.3496(3)Å α = 90 deg. b = 18.4607(6)Å β = 96.388(2) deg. c = 14.8733(6)Å γ = 90 deg.
Volume	2551.19(16) Å ³
Z	2
Calculated density	1.412 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.244 mm ⁻¹
F(000)	1120
Crystal size	0.25 x 0.225 x 0.175 mm
Theta range for data collection	2.60 to 25.35 deg.
Limiting indices	-11 ≤ h ≤ 10, -21 ≤ k ≤ 22, -17 ≤ l ≤ 17
Reflections collected	31067
Independent reflections	4658 [R(int) = 0.0358]
Completeness to theta = 25.35	99.8 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4658 / 0 / 280
Goodness-of-fit on F ²	1.016
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0282, wR2 = 0.0615
R indices (all data)	R1 = 0.0398, wR2 = 0.0665
Largest diff. peak and hole	0.572 and -0.427 e.Å ⁻³

Complexe (DPACl)-Au+

Identification code	marie8m	
Empirical formula	C ₂₄ H ₃₆ Al Au Cl ₂ P ₂	
Formula weight	681.31	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/c	
Unit cell dimensions	a = 13.1769(6) Å	α = 90°.
	b = 11.8237(5) Å	β = 108.7250(10)°.
	c = 18.8682(9) Å	γ = 90°.
Volume	2784.1(2) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.625 Mg/m ³	
Absorption coefficient	5.633 mm ⁻¹	
F(000)	1344	
Crystal size	0.05 x 0.05 x 0.02 mm ³	
Theta range for data collection	5.12 to 23.53°.	
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 14, -13 ≤ k ≤ 13, -20 ≤ l ≤ 21	
Reflections collected	21620	
Independent reflections	4093 [R(int) = 0.0757]	
Completeness to theta = 23.53°	98.8 %	
Absorption correction	Multiscan	
Max. and min. transmission	1.000000 and 0.776553	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4093 / 0 / 279	
Goodness-of-fit on F ²	1.012	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0300, wR2 = 0.0567	
R indices (all data)	R1 = 0.0506, wR2 = 0.0630	
Largest diff. peak and hole	1.059 and -0.695 e.Å ⁻³	

Complexe (TPACl)-Au+

Identification code	marie10m
Empirical formula	C _{36.50} H ₅₅ Al Au Cl ₂ P ₃
Formula weight	881.56
Temperature	213(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2(1)/c
Unit cell dimensions	a = 20.7129(4) Å $\alpha = 90^\circ$. b = 18.2028(3) Å $\beta = 100.4240(10)^\circ$. c = 20.6590(4) Å $\gamma = 90^\circ$.
Volume	7660.6(2) Å ³
Z	8
Density (calculated)	1.529 Mg/m ³
Absorption coefficient	4.153 mm ⁻¹
F(000)	3560
Crystal size	0.40 x 0.30 x 0.30 mm ³
Theta range for data collection	5.11 to 21.97°.
Index ranges	-21 ≤ h ≤ 21, -19 ≤ k ≤ 19, -17 ≤ l ≤ 21
Reflections collected	71701
Independent reflections	9205 [R(int) = 0.0350]
Completeness to theta = 21.97°	98.6 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.3688 and 0.2874
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	9205 / 42 / 836
Goodness-of-fit on F ²	1.141
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0275, wR2 = 0.0621
R indices (all data)	R1 = 0.0322, wR2 = 0.0640
Largest diff. peak and hole	3.505 and -0.785 e.Å ⁻³

Complexe [(DPACl)-Cu+]n

Identification code	marie11m	
Empirical formula	C25 H38 Al Cl4 Cu P2	
Formula weight	632.81	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/c	
Unit cell dimensions	a = 12.5036(3) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 20.3451(4) Å	$\beta = 113.8940(10)^\circ$.
	c = 13.3152(3) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	3096.92(12) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.357 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.195 mm ⁻¹	
F(000)	1312	
Crystal size	0.20 x 0.10 x 0.08 mm ³	
Theta range for data collection	5.12 to 26.37°.	
Index ranges	-15<=h<=15, -25<=k<=25, -16<=l<=16	
Reflections collected	48438	
Independent reflections	6293 [R(int) = 0.0741]	
Completeness to theta = 26.37°	99.2 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.000000 and 0.754168	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	6293 / 0 / 306	
Goodness-of-fit on F ²	1.017	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0396, wR2 = 0.0843	
R indices (all data)	R1 = 0.0655, wR2 = 0.0959	
Largest diff. peak and hole	0.708 and -0.736 e.Å ⁻³	

Complexe (TPACl)-Cu+

Identification code	marie16m	
Empirical formula	C ₃₆ H ₅₅ Al Cl ₂ Cu P ₃	
Formula weight	748.14	
Temperature	193(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/c	
Unit cell dimensions	a = 20.6742(7) Å	α = 90°.
	b = 18.1957(7) Å	β = 100.112(2)°.
	c = 20.4797(7) Å	γ = 90°.
Volume	7584.4(5) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.310 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.891 mm ⁻¹	
F(000)	3160	
Crystal size	0.20 x 0.05 x 0.02 mm ³	
Theta range for data collection	5.10 to 23.26°.	
Index ranges	-22 ≤ h ≤ 22, -20 ≤ k ≤ 19, -22 ≤ l ≤ 22	
Reflections collected	101716	
Independent reflections	10779 [R(int) = 0.2661]	
Completeness to theta = 23.26°	98.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9824 and 0.8419	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	10779 / 0 / 808	
Goodness-of-fit on F ²	1.003	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0583, wR2 = 0.0946	
R indices (all data)	R1 = 0.1918, wR2 = 0.1365	
Largest diff. peak and hole	0.970 and -0.561 e.Å ⁻³	

Complexe (DPGCl)-Cu+

Identification code	marie13m	
Empirical formula	C ₂₄ H ₃₆ Au Cl ₂ Ga P ₂	
Formula weight	724.05	
Temperature	193(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/c	
Unit cell dimensions	a = 13.1498(2) Å	α = 90°.
	b = 11.8648(2) Å	β = 108.5610(10)°.
	c = 18.8916(3) Å	γ = 90°.
Volume	2794.15(8) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.721 Mg/m ³	
Absorption coefficient	6.524 mm ⁻¹	
F(000)	1416	
Crystal size	0.20 x 0.10 x 0.05 mm ³	
Theta range for data collection	5.12 to 30.51°.	
Index ranges	-18<=h<=13, -16<=k<=15, -26<=l<=26	
Reflections collected	43529	
Independent reflections	8482 [R(int) = 0.0587]	
Completeness to theta = 30.51°	99.4 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7362 and 0.3553	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	8482 / 0 / 279	
Goodness-of-fit on F ²	1.010	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0319, wR2 = 0.0522	
R indices (all data)	R1 = 0.0563, wR2 = 0.0577	
Largest diff. peak and hole	0.862 and -0.872 e.Å ⁻³	

Complexe (TPGCl)-Au+

Identification code	marie22m	
Empirical formula	C73 H110 Au2 Cl4 Ga2 P6	
Formula weight	1848.60	
Temperature	193(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/c	
Unit cell dimensions	a = 20.7165(9) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 18.1842(8) Å	$\beta = 100.421(2)^\circ$.
	c = 20.7007(7) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	7669.6(5) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.601 Mg/m ³	
Absorption coefficient	4.813 mm ⁻¹	
F(000)	3704	
Crystal size	0.10 x 0.08 x 0.05 mm ³	
Theta range for data collection	5.11 to 23.26°.	
Index ranges	-23<=h<=23, -20<=k<=20, -23<=l<=23	
Reflections collected	72409	
Independent reflections	10896 [R(int) = 0.2497]	
Completeness to theta = 23.26°	98.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7949 and 0.6447	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	10896 / 12 / 790	
Goodness-of-fit on F ²	0.979	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0592, wR2 = 0.1089	
R indices (all data)	R1 = 0.1389, wR2 = 0.1400	
Largest diff. peak and hole	1.165 and -1.650 e.Å ⁻³	

Complexe (TPG)AuCl

Identification code	marie12m	
Empirical formula	C37 H56 Au Cl3 Ga P3	
Formula weight	966.76	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/c	
Unit cell dimensions	a = 10.2051(7) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 25.024(2) Å	$\beta = 90.684(5)^\circ$.
	c = 15.6606(13) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	3999.0(5) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.606 Mg/m ³	
Absorption coefficient	4.684 mm ⁻¹	
F(000)	1936	
Crystal size	0.40 x 0.02 x 0.02 mm ³	
Theta range for data collection	5.16 to 23.25°.	
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -27 ≤ k ≤ 27, -17 ≤ l ≤ 17	
Reflections collected	29264	
Independent reflections	5679 [R(int) = 0.2391]	
Completeness to theta = 23.25°	98.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9122 and 0.2559	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	5679 / 211 / 446	
Goodness-of-fit on F ²	0.951	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0569, wR2 = 0.1010	
R indices (all data)	R1 = 0.1685, wR2 = 0.1367	
Largest diff. peak and hole	1.051 and -1.577 e.Å ⁻³	

« **Coordination of ambiphilic ligands PE (E = B, Al, Ga)** »

Marie Sircoglou

Thèse encadrée par Drs D. Bourissou et G. Bouhadir, soutenue à Toulouse, le 10 juillet 2009.

Discipline : Chimie Organométallique et de Coordination.

Laboratoire Hétérochimie Fondamentale et Appliquée, UMR CNRS 5069

118, route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex 9 – France.

SUMMARY

The present contribution deals with the coordination chemistry of ambiphilic ligands, featuring both Lewis base and Lewis acid sites. In particular, the role that can play the Lewis acid within the coordination sphere of the metal is investigated, thanks to combined experimental and computational analyses. The first chapter introduces the context and main goals of this work.

The second chapter focuses on the study of metal→Lewis acid interactions supported by ambiphilic ligands. A description of the very nature of the Au→B interaction is proposed in the case of diphosphine borane complexes. The influence of the nature of the metallic fragment on the M→B interaction strength is also assessed through in depth study of seven isoelectronic triphosphine borane complexes.

The third chapter tackled the limit of existence of M→B interactions by combining a weakly basic metal with flexible ligands. Multi-centre coordination modes are evidenced within a family of copper mono- and di- phosphine borane complexes. This study demonstrates the ability of ambiphilic ligands to adapt their coordination to the electronic demand of the metal centre.

In the forth chapter, the influence of the Lewis acid nature on the coordination mode of ambiphilic ligands is investigated. Unexpectedly, the complexation of di- and tri-phosphine alane ligands to gold leads to zwitterionic complexes, resulting from the internal activation of the M-X bond by the Lewis acid. In contrast, the complexation of phosphine gallane ligands affords both neutral and zwitterionic coordination isomers, isolable or exchanging depending on the number of donor buttresses.

Key words: Ambiphilic ligands, Lewis acid, metal→ Lewis acid interaction, zwitterionic complex, internal M-X activation, DFT, Mössbauer.

« Etude des modes de coordination des ligands amphiphiles PE (E = B, Al, Ga) »

Marie Sircoglou

Thèse encadrée par Drs D. Bourissou et G. Bouhadir, soutenue à Toulouse, le 10 juillet 2009.

Discipline : Chimie Organométallique et de Coordination.

Laboratoire Hétérochimie Fondamentale et Appliquée, UMR CNRS 5069

118, route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex 9 – France.

Résumé

Ce travail porte sur la chimie de coordination des ligands amphiphiles combinant une base et un acide de Lewis. Le rôle que peut jouer l'acide de Lewis dans la sphère de coordination du métal est en particulier étudié par le biais d'une approche expérimentale et théorique. Le premier chapitre introduit le contexte et les principaux objectifs de ce travail.

Le deuxième chapitre propose une étude des interactions métal→borane supportées par des ligands amphiphiles. Une description précise de l'interaction Au→B est proposée dans le cadre de la coordination de ligand diphosphine boranes. L'influence du fragment métallique sur la force de l'interaction M→B est également évaluée à travers l'étude d'une série isoélectronique de 7 complexes de triphosphine borane des métaux des groupes X et XI.

Le troisième chapitre aborde les limites d'existence de ce type d'interaction en combinant ligands flexibles et métal peu basique. Un mode de coordination multi-centre est mis en évidence au sein d'une famille de complexes de Cuivre de mono- et di-phosphine boranes. Ce résultat met en lumière la capacité de ces ligands à adapter leur coordination en fonction de la demande électronique du métal.

Le quatrième chapitre vise à déterminer l'influence du fragment acide de Lewis sur le mode de coordination des ligands amphiphiles. De façon inattendue, la complexation des ligands di- et tri-phosphine alanes conduit à des espèces zwitterioniques résultant d'une activation « totale » de la liaison M-X par l'acide de Lewis. La complexation des ligands phosphine gallanes conduit quant à elle à deux isomères de coordination, neutres et zwitterioniques, obtenus séparément ou en équilibre suivant le nombre de groupements donneurs du ligand.

Mots-Clés : Ligand amphiphile, acide de Lewis, interaction métal→acide de Lewis, activation M-X interne, complexe zwitterionique, DFT, Mössbauer.
