



**HAL**  
open science

# Synthèse et étude de phosphines organométalliques électrocommutables pour la catalyse

Ayham Tohme

► **To cite this version:**

Ayham Tohme. Synthèse et étude de phosphines organométalliques électrocommutables pour la catalyse. Catalyse. Université de Rennes, 2014. Français. NNT : 2014REN1S012 . tel-01178330

**HAL Id: tel-01178330**

**<https://theses.hal.science/tel-01178330v1>**

Submitted on 19 Jul 2015

**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 / UNIVERSITÉ DE RENNES 1**  
*sous le sceau de l'Université Européenne de Bretagne*

pour le grade de  
**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1**

*Mention : Chimie*

**Ecole doctorale Sciences de la Matière**

présentée par

**Ayham TOHME**

Préparée à l'unité de recherche UMR 6226  
Institut des Sciences Chimiques de Rennes  
UFR Sciences et Propriétés de la Matière

---

**Synthèse et étude  
de nouvelles  
phosphines  
organométalliques  
électrocommutables  
pour la catalyse**

**Thèse soutenue à Rennes  
le 17 Janvier 2014**

devant le jury composé de :

**Angela MARINETTI**

DR CNRS, Institut de Chimie des Substances  
Naturelles (Gif-sur-Yvette) / *rapporteur*

**Noël LUGAN**

DR CNRS, Laboratoire de Chimie de Coordination  
(Toulouse) / *rapporteur*

**Annie-Claude GAUMONT**

Professeur, Université de Caen Basse-Normandie  
(Caen) / *examineur*

**Duncan CARMICHAEL**

CR CNRS, Ecole Polytechnique (Palaiseau) /  
*examineur*

**Frédéric PAUL**

DR CNRS, Institut des Sciences Chimiques de  
Rennes (Rennes) / *directeur de thèse*





# Remerciements

D'abord, je tiens à remercier Frédéric PAUL, mon directeur de thèse, de m'avoir accueilli dans son laboratoire, de m'avoir conseillé, guidé et soutenu pendant ces trois années. Merci de sa disponibilité, de sa patience, de sa générosité scientifique et de son ouverture d'esprit, qui ont été à l'origine de nombreuses discussions utiles, ainsi que de nombreuses idées ambitieuses et intéressantes. Finalement, merci pour tous les moments inoubliables, l'ambiance magnifique au laboratoire et ailleurs, la bonne humeur et le bon humour tout au long de cette thèse.

J'aimerais également remercier Gilles ARGOUARCH de m'avoir encadré avec patience et dévouement au début de cette thèse. Sa passion pour former les étudiants à la paillasse et sa volonté de partager ses connaissances pratiques et théoriques ont énormément contribué à l'avancement de mes travaux ainsi qu'au développement de mon expérience. A côté de la chimie, merci d'avoir été un ami sympathique, attentif, drôle et fidèle.

Un grand merci à Christine PAUL-ROTH. Sa présence agréable est à l'origine de nombreux moments de joie et de bonne humeur. Merci d'être toujours prête à écouter et d'avoir un mot doux et sincère à dire à chaque fois.

Tout particulièrement, je tiens à remercier Duncan CARMICHAEL pour cette collaboration fructueuse. Sa grande expérience et sa contribution au travail ont été indispensables pour mettre à profit une grande partie des résultats obtenus.

Je remercie également Stéphanie LABOUILLE, Hiba SAHNOUNE et Jean-François HALET pour les calculs théoriques effectués. Merci à Arnaud BONDON, qui a enregistré les expériences RMN haut champ paramagnétique, à Thierry ROISNEL et Vincent DORCET pour la résolution des structures radiocristallographiques. Un certain nombre d'expériences ne figure pas dans ce manuscrit, j'aimerais cependant remercier Olivier CADOR et Thierry GUIZOUARN pour les mesures RPE et SQUID, ainsi que toutes les personnes qui ont contribué à la réalisation de ce travail.

L'Agence Nationale de la Recherche (ANR) et le Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) sont remerciés pour le financement de cette thèse. L'université de Rennes 1, l'UMR 6226 Institut des Sciences Chimiques de Rennes et l'école doctorale Sciences de la Matière (SDLM) sont remerciées également.

Je ne pourrais jamais oublier tous ceux que j'ai pu rencontrer au cours de ces trois années : Guillaume, qui a été à l'origine de nombreux résultats en contribuant à ce travail. Nicolas, avec qui j'ai partagé le bureau et beaucoup de bons moments cette dernière année. Les stagiaires que j'ai encadrés : Antoine, Thibaut et Charles. Les stagiaires, doctorants et post-doctorants de notre groupe : Areej, Dandan, Xu, Romain, Katy, Florian, Alison, Amédée ainsi que Alex, Frédéric JUSTAUD et Rim.

Surtout, merci à Gwenaël COLOMBEL, sans qui il aurait été souvent très difficile de tenir la route. Le seul ami avec qui je partage, à la fois, un grand intérêt pour le sport, un sens d'humour assez exotique et des idées qui s'avèrent – après réflexion – très bizarres.

Enfin, je remercie ma famille pour son soutien et son amour. Je tiens à remercier, en particulier, mes parents : Elias et Laure, qui se sont investis à chaque moment depuis le jour de mon départ, pour m'aider à réaliser la première étape de mon projet professionnel. J'espère qu'ils seront fiers de ma réussite et de mon succès.





## Liste des abréviations

<b>Ar</b>	Aryle	<b>LMCT</b>	Ligand-to-Metal Charge Transfer
<b>Bu</b>	Butyle	<b>Me</b>	Méthyle
<b>Cp</b>	Cyclopentadiényle	<b>MeO</b>	Méthoxy
<b>Cp*</b>	Pentaméthylcyclopentadiényle	<b>MeOH</b>	Méthanol
<b>Cy</b>	Cyclohexyle	<b>Mes</b>	Mésityle
<b>DBU</b>	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ène	<b>MLCT</b>	Metal-to-Ligand Charge Transfer
<b>dppe</b>	1,2-bis(diphénylphosphino)éthane	<b>NHC</b>	N-Heterocyclic Carbene
<b>dppf</b>	1,1'-bis(diphénylphosphino)ferrocène	<b>ONL</b>	Optique Non-Linéaire
<b>DFT</b>	Density Functional Theory	<b>Ph</b>	Phényle
<b>DTE</b>	Dithiényléthène	<b>PIR</b>	Proche Infra-Rouge
<b>DMF</b>	N,N-Diméthylformamide	<b>RMN</b>	Résonnance Magnétique Nucléaire
<b>ECS</b>	Electrode au Calomel Saturée	<b>RPE</b>	Résonnance Paramagnétique Electronique
<b>E<sub>p</sub></b>	Potentiel anodique/cathodique maximal	<b>TBAF</b>	Tétra <i>n</i> -Buthylammonium Fluoride
<b>Et</b>	Ethyle	<b>THF</b>	Tétrahydrofurane
<b>Fc</b>	Ferrocényle	<b>TMS</b>	Triméthylsilyle
<b>FcH</b>	Ferrocène	<b>Tol</b>	Tolyle
<b>[FcH][PF<sub>6</sub>]</b>	Hexafluorophosphate de ferricinium	<b>UV</b>	Ultra-Violet
<b>IR</b>	Infra-Rouge	<b>VC</b>	Voltammétrie Cyclique
<b>LF</b>	Ligand Field	<b>Vis</b>	Visible

# Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I : La commutation rédox et la catalyse	5
I. Introduction	5
II. La commutation en catalyse	5
A. La commutation de la réactivité	5
a. Contrôle de l'activité par irradiation	6
b. Contrôle de l'activité par modification du pH	7
c. Contrôle de l'activité par modification processus rédox	8
B. Commutation et recyclage	11
a. Recyclage par irradiation	11
b. Recyclage par modification du pH	12
c. Contrôle de l'activité par échange d'électrons	12
d. Recyclage par modification de la température	13
C. Présentation de quelques systèmes électrocommutables d'intérêt	15
a. Catalyseurs à ligands électrocommutables	15
b. Catalyseurs électrocommutables	21
D. Les ferrocénylphosphines et la commutation rédox	21
E. Une alternative possible : les métallophosphines	25
III. Conclusion	27
IV. Références bibliographiques	28
Chapitre II : Synthèse et caractérisation de métalloligands triarylphosphines	33
I. Introduction	33
II. Métalloligands à l'état Fe(II)	36
A. Synthèse	36
a. Ligands monométalliques <b>1</b> et <b>2</b>	37
b. Ligands monométalliques <b>3</b> et <b>4</b>	38
B. Caractérisation des métalloligands neutres	39
a. Spectroscopie RMN	40
b. Spectroscopie IR	40
c. Voltammétrie cyclique	41
d. Absorption UV-Visible	43
e. Structures radiocristallographiques des métalloligands <b>1–3</b>	45
III. Métalloligands à l'état Fe(III)	49
A. Synthèse	49
a. Ligands monométalliques <b>1[PF<sub>6</sub>]</b> et <b>2[PF<sub>6</sub>]</b>	49
b. Ligands monométalliques <b>3[PF<sub>6</sub>]<sub>3</sub></b> et <b>4[PF<sub>6</sub>]<sub>3</sub></b>	50
B. Caractérisation des métalloligands cationiques	51

a. Voltammétrie cyclique	51
b. Spectroscopie IR	51
c. Spectroscopie RPE	52
d. Absorption UV-Visible	54
e. RMN <sup>1</sup> H paramagnétique	56
f. Structure radiocristallographique du métalloligand <b>2</b> [PF <sub>6</sub> ]	59
IV. Conclusion	62
V. Références bibliographiques	63
VI. Experimental section	66
VII. Annexe	73
Chapitre III : Evaluation des propriétés électroniques des métalloligands	77
I. Introduction	77
II. Séléno phosphines organométalliques <b>22–25</b>	79
A. Synthèse des complexes	79
B. Caractérisation des séléno phosphines	82
C. Discussion	88
III. Complexes Rh(I)–CO	89
Conclusion	96
IV. Complexes de Pd(II) et catalyse	99
A. Synthèse des complexes	100
B. Tests catalytiques	102
V. Conclusion	105
VI. Références bibliographiques	106
VI. Experimental section	109
VII. Annexe	117
Chapitre IV : Synthèse et caractérisation de métalloligands alkynyldiarylphosphines	119
I. Introduction	119
II. Synthèse et caractérisation du métalloligand <b>39</b>	120
III. Oxydation chimique du métalloligand <b>39</b>	125
IV. Inhibition de la dimérisation par séquestration du doublet électronique	131
A. Oxydation du P(III) en P(V)	132
B. Complexation à un acide de Lewis	137
V. Synthèse et caractérisation du métalloligand <b>53</b>	141
VI. Oxydation chimique du métalloligand <b>53</b>	143
VII. Inhibition de la dimérisation par voie stérique	145
VIII. Mise en évidence de l'équilibre	152
IX. Mécanisme de la dimérisation	157
X. Conclusion	160
XI. Références bibliographiques	161
XII. Experimental section	163
XIII. Annexes	174

Chapitre V : Chimie de coordination du métalloligand $\text{Fe}(\text{Cp}^*)(\text{dppe})\text{C}\equiv\text{CPh}_2$	197
I. Introduction	197
II. Complexes de Palladium (II)	198
A. Synthèse et caractérisation du complexe neutre	198
B. Oxydation chimique du métalloligand <b>65</b>	201
C. Réactivité du dimère <b>44</b>	203
D. Synthèse et caractérisation du complexe neutre <b>66</b>	208
III. Complexes de Rhodium (I)	214
A. Synthèse et caractérisation du complexe neutre	214
B. Oxydation chimique du métalloligand <b>67</b>	218
Paramètres électroniques de <b>39</b> sous ses deux états d'oxydation	221
IV. Tests catalytiques	223
V. Conclusion	224
VI. Références bibliographiques	225
VII. Experimental section	226
VIII. Annexe	231
 Liste des publications	 235

# Introduction générale

Les travaux décrits dans ce manuscrit rapportent la synthèse de nouvelles phosphines fonctionnalisées par des groupements organométalliques rédox-actifs. Ceux-ci, des terminaisons de type  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\kappa^2\text{-dppe})\text{C}\equiv\text{C}]$ , sont stables sous deux états rédox possédant chacun des structures électroniques différentes. Cela doit permettre, en modifiant l'état rédox de ces terminaisons, de changer les propriétés électroniques de ces métalloligands originaux. Une fois ces derniers coordonnés à un métal catalyseur, la perturbation induite par une réaction rédox devrait être ressentie par celui-ci, induisant ainsi une modification de la densité électronique autour de ce site. Idéalement, cela devrait se traduire par un changement de son activité catalytique en fonction de l'état rédox des terminaisons organométalliques.

Dans la première partie, le travail concerne l'étude de ligands triarylphosphines fonctionnalisés par des terminaisons organométalliques (un ou trois groupements organofers). D'abord, la synthèse de deux métalloligands monométalliques (isomères *para* et *méta*) et de deux métalloligands trimétalliques (isomères *para* et *méta*) à l'état réduit ( $\text{Fe}^{\text{II}}$ ) sera décrite, ainsi que la caractérisation complète des quatre composés. Ensuite, l'oxydation chimique des groupements organométalliques, effectuée au moyen d'un sel de ferricinium, sera rapportée. Les quatre analogues oxydés ont été complètement caractérisés.

Les paramètres électroniques de ces premiers métalloligands ont été évalués par la mesure du couplage P–Se à l'aide des sélénophosphines correspondantes, ce qui a permis de classer les différentes métallophosphines et de les comparer avec des phosphines organiques de référence. Une autre méthode expérimentale, permettant l'évaluation des métalloligands neutres et oxydés, a également été utilisée. Elle consiste à mesurer la fréquence de la bande CO des complexes Rh(I)-CO correspondant aux métalloligands monométalliques.

Une réaction de couplage de Stille a été choisie pour tester les performances de ces métalloligands en catalyse. Pour ce faire, les complexes Pd(II) correspondant aux quatre métalloligands neutres ont d'abord été synthétisés et les essais catalytiques ont subséquemment été effectués. Finalement, l'effet de l'oxydation des terminaisons organométalliques a été étudié afin d'évaluer l'influence de l'électrocommutation sur l'activité catalytique.

Dans une deuxième partie, le travail se focalise sur la chimie des alkynyldiarylphosphines organométalliques. Ces métalloligands, dont un exemple était connu, ont été obtenus par une nouvelle approche synthétique plus efficace, et complètement caractérisés.

En général, ces complexes sont instables après oxydation, et leur évolution conduit à la formation de complexes bis-acétylures Fe(II) dicationiques. En revanche, les composés bisphosphonium organométalliques, formés par création de liaison P–P, se sont révélés stables et ont pu être caractérisés. Le mécanisme de cette réaction de dimérisation inattendue a été étudié.

Pour la suite, nous sommes parvenus à inhiber la dimérisation des métalloligands, soit grâce à l'engagement du doublet électronique du phosphore (par oxydation du P(III) en P(V), par complexation de la phosphine à un acide de Lewis). Soit grâce à leur contrôle stérique autour du phosphore.

Des pré-catalyseurs (Pd, Rh) correspondant à ces métallophosphines ont été synthétisés et étudiés. Ces complexes se sont révélés stables, après oxydation des ligands, et les performances de certains en catalyse ont été évaluées. Le fort potentiel de ces nouveaux ligands pour l'électrocommutation d'une transformation catalytique est clairement révélé par cette étude.





# Chapitre I :

## La commutation rédox et la catalyse

### I. Introduction

La commutation moléculaire d'une propriété physico-chimique repose sur la possibilité de passer d'une forme stable d'une certaine molécule à une autre forme stable, d'une manière complètement réversible, suite à un stimulus externe. Ce stimulus peut être énergétique (irradiation, variation de la température) ou bien chimique (variation du pH ou du potentiel). De plus, les deux formes stables de la molécule doivent être inéquivalentes, du point de vue de la propriété à commuter. Ainsi, il est envisageable de passer d'un isomère à un autre. Ceux-ci ne posséderont donc pas les mêmes propriétés (isomères *cis/trans*, formes conjuguée/non conjuguée, formes covalente/zwitterionique, etc...). Il est possible également de passer d'un état à un état chimiquement encore plus différencié, possédant une structure et des propriétés très distinctes (couple acide-base, couple rédox, etc...).

### II. La commutation en catalyse

#### A. La commutation de la réactivité

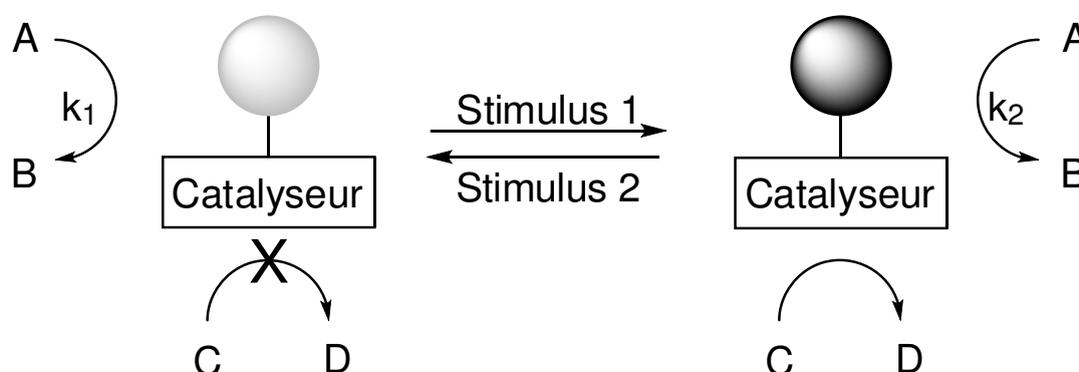


Figure 1 : contrôle des catalyseurs commutables par stimuli externes

Dans ce contexte, il existe des molécules commutables possédant un site coordinant. Ainsi, il est possible d'impliquer ce type de composés en catalyse homogène, comme ligands. En général, le passage d'une forme à l'autre induit une modification des propriétés électroniques de la molécule en question, ou bien de sa conformation, ce qui permet parfois de changer significativement l'activité du catalyseur auquel elles sont attachées, et même d'influencer la nature de la transformation catalytique elle-même (Figure 1). Dans certains cas, ces composés sont réactifs et peuvent faciliter une transformation chimique donnée. Ils peuvent alors être utilisés directement comme des catalyseurs ou promoteurs d'une réaction.

### a. Contrôle de l'activité par irradiation

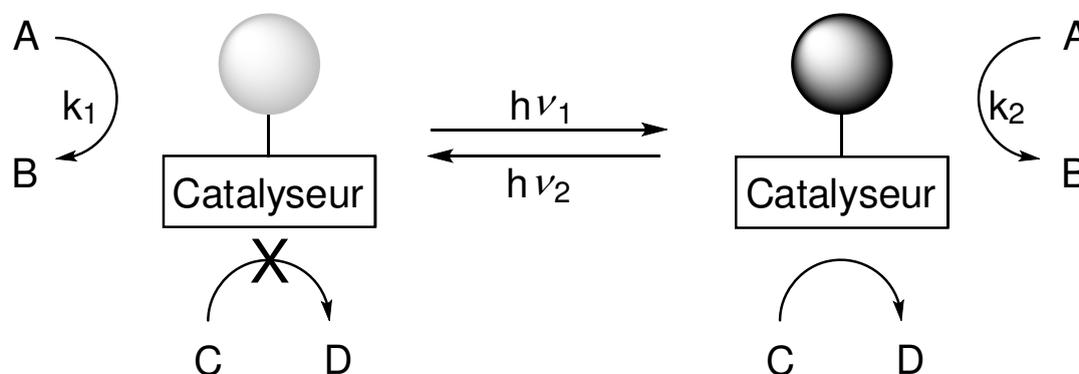


Figure 2 : catalyse contrôlée par photostimulation. <sup>1</sup>

La photocommutation (Figure 2) est le passage réversible d'une forme à l'autre par irradiation du catalyseur. Lorsque ce type de commutation est appliqué à la catalyse, la transformation catalytique donnée (de A en B) se déroule à une vitesse différente en fonction de la forme photogénérée. Il est possible également que l'une des formes favorise une autre transformation catalytique (de C en D), qui n'est pas permise par l'autre forme. <sup>1</sup> Dans ce cadre, le greffage des groupements photosensibles (azobenzène, stilbène diaryléthène, spiropyrane, etc...) sur les catalyseurs constitue une stratégie très prometteuse. <sup>1</sup> Sur cette base, de nombreux exemples de catalyseurs photocommutables ont été rapportés dans la littérature. <sup>1-3</sup> Le Schéma 1 présente un exemple de catalyseur de rhodium renfermant un ligand NHC fonctionnalisé par un groupement diaryléthène photosensible. L'activité catalytique se révèle plus importante lorsque le groupement DTE est ouvert (exposition du composé à la lumière visible), alors qu'elle diminue lorsque le groupement DTE est fermé (irradiation UV). <sup>3</sup>

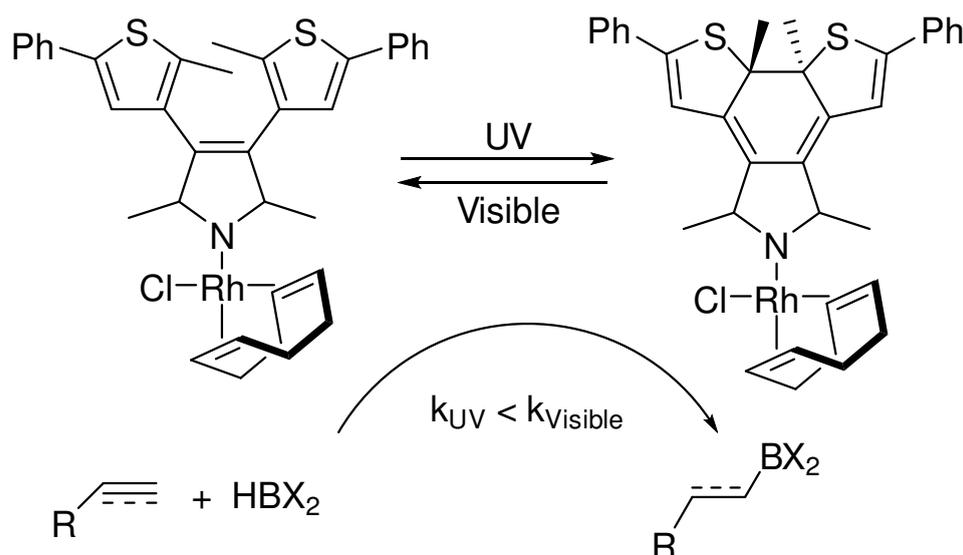


Schéma 1 : exemple de catalyseur renfermant un groupement photocommutable à base de DTE. <sup>3</sup>

### b. Contrôle de l'activité par modification du pH

Le stimulus utilisé ici est de nature chimique, c'est la concentration en protons  $H^+$  dans le milieu catalytique qui permet de passer d'une forme à l'autre. Plenio *et al.* ont ainsi développé un catalyseur de ruthénium commutable par modification du pH. Celui-ci permettrait de moduler la sélectivité d'une réaction de polymérisation par ouverture de cycle du norbornène (Schéma 2). <sup>4</sup> Ici, c'est une modulation électronique de l'activité du catalyseur qui est effectuée : c'est en diminuant la richesse électronique du ligand NHC utilisé, par protonation des groupements amines périphériques, que la formation d'un polymère de conformation *trans* majoritaire est favorisée.

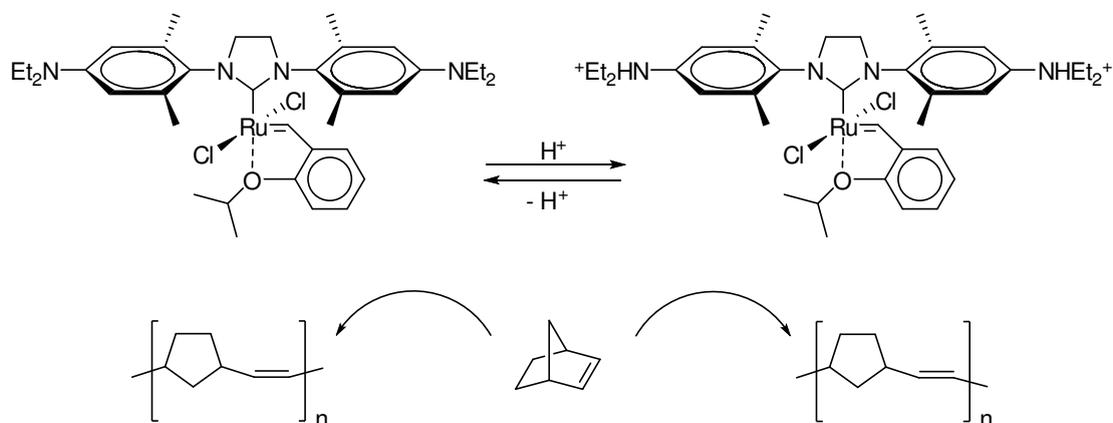


Schéma 2 : contrôle de la sélectivité d'un catalyseur commutable par modification du pH. <sup>4</sup>

De même, Leigh *et al.* ont récemment décrit un composé supramoléculaire, à base de rotaxane, pouvant servir comme organocatalyseur dans l'addition de Michael (Figure 3).<sup>5</sup> L'activité de celui-ci peut être contrôlée par une modification du pH du milieu. Etant une amine secondaire, le site catalytique peut être bloqué par protonation puisque la complexation du rotaxane sur celui-ci devient favorisée, et la transformation catalytique est totalement suspendue. En revanche, la déprotonation induit la décomplexation du cycle et la libération du site catalytique. Dans ce cas, la modulation joue sur le changement des paramètres stériques autour du site catalytique.

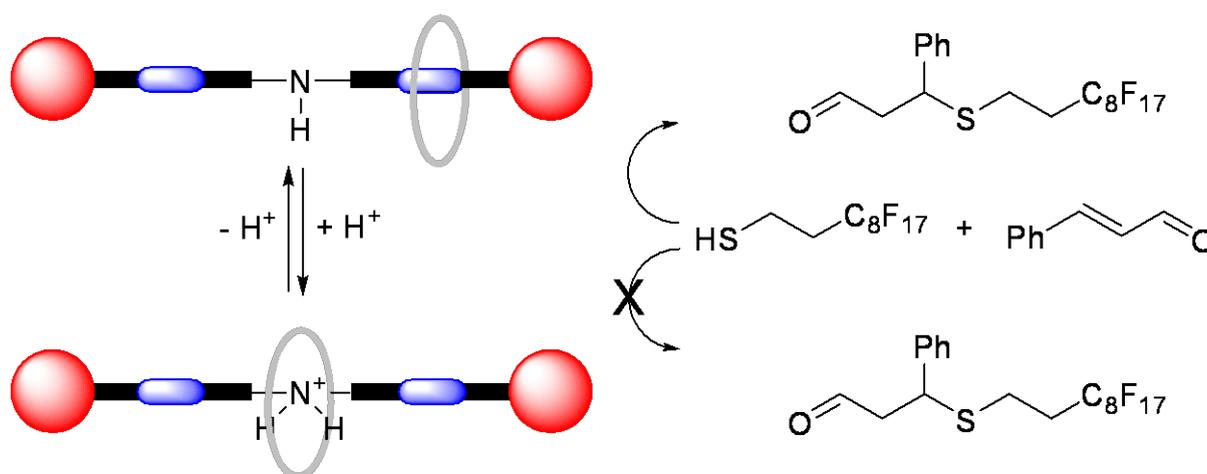


Figure 3 : organocatalyseur contrôlée par modification du pH.<sup>5</sup>

### c. Contrôle de l'activité par processus rédox

Dans ce cas, le stimulus utilisé est un échange d'électron(s). Plusieurs stratégies basées sur ce phénomène ont été utilisées : il est possible que le centre rédox-actif soit localisé sur le ligand. Ces composés sont alors appelés des catalyseurs à ligands électrocommutables (nous avons catégorisé ces composés sous l'appellation Classe I). Il existe une autre classe de catalyseurs (Classe II), où l'activité rédox vise le site catalytique lui-même, provoquant assez logiquement une perturbation de l'activité catalytique. De tels exemples sont plus rares et ils seront développés plus loin dans ce chapitre.

#### Classification des catalyseurs de Classe I

Allgeier et Mirkin ont classé les catalyseurs renfermant des ligands rédox-actifs en trois classes différentes basées sur la nature du groupement rédox et de son interaction avec le métal catalyseur :<sup>6</sup>

Catalyseurs ou précatalyseurs renfermant des ligands rédox sans modification de la nature de la coordination (Classe I-A) : à travers le ligand, il existe une interaction électronique entre les terminaisons rédox et le métal catalyseur. La densité électronique autour de ce dernier change donc en fonction de l'état rédox du marqueur, et par conséquent, pour une transformation catalytique donnée effectuée par ce catalyseur (Figure 4), le déroulement sera influencé par la modification de la densité électronique (l'influence peut être positive ou négative en fonction de la nature de la transformation). Il existe de nombreux exemples se basant sur ce concept. Ceux-ci seront discutés en détail dans la suite de ce chapitre, car ils sont en rapport direct avec notre projet.

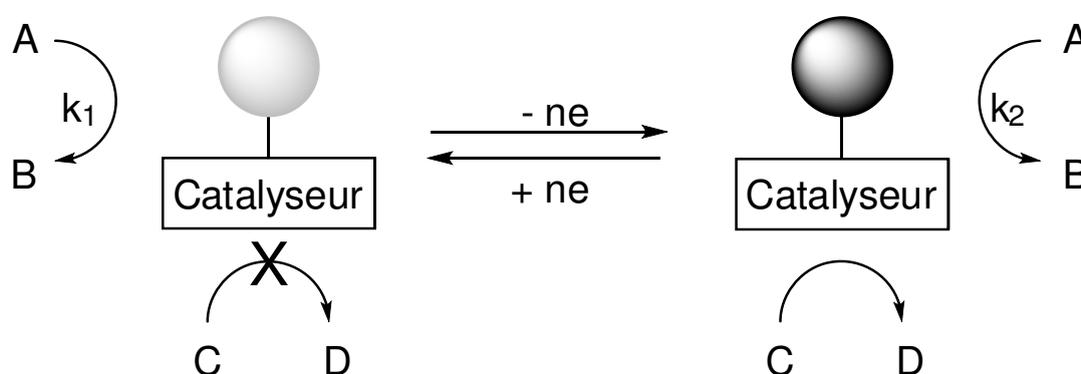


Figure 4 : contrôle de l'activité d'un catalyseur à ligands électrocommutables sans modification de la nature de la coordination

Catalyseurs ou précatalyseurs renfermant des ligands rédox hémilabiles (Classe I-B) : l'oxydation du centre rédox induit une dissociation partielle du ligand, permettant la modulation de l'activité du catalyseur (Figure 5).<sup>7,8</sup> Il existe moins d'exemples s'appuyant sur ce concept parce que la conception de tels ligands est beaucoup plus difficile et nécessite la synthèse de composés plus sophistiqués (Schéma 3).

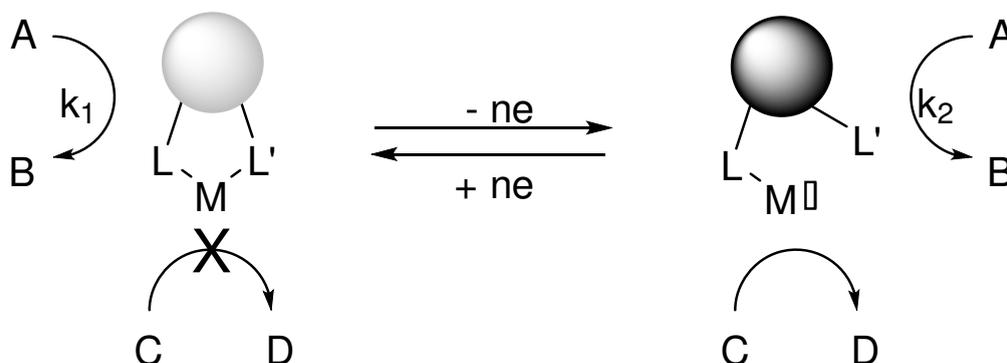


Figure 5 : contrôle de l'activité d'un catalyseur à ligands électrocommutables hémilabiles

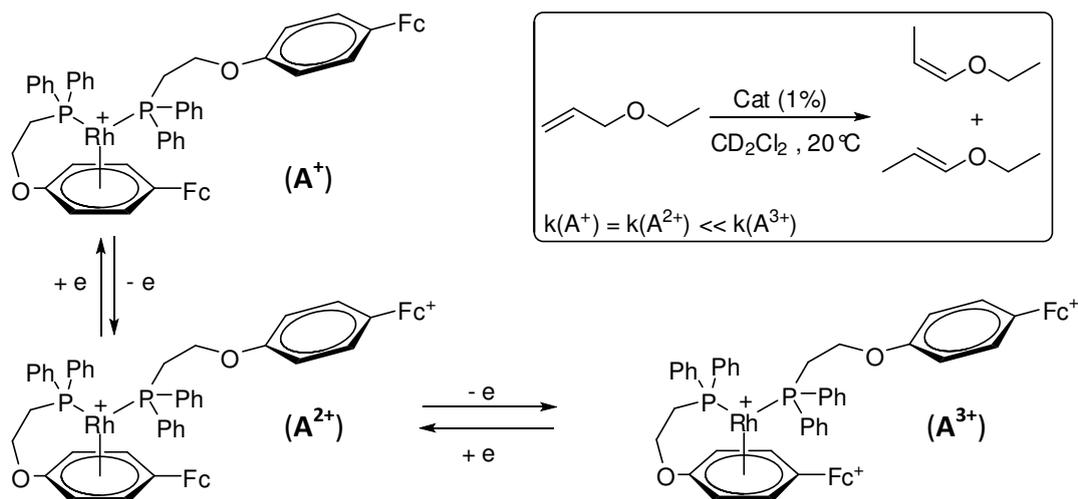


Schéma 3 : exemple de catalyseur électrocommutable à ligand hémilabile. <sup>8</sup>

Précatalyseurs renfermant des ligands rédox partants (Classe I-C) : dans ce cas, l'oxydation du centre rédox induit le départ irréversible du ligand rédox, et la génération de l'espèce catalytique active (Figure 6). Ceci peut être suite à une élimination réductrice, comme par exemple les complexes du Schéma 4, <sup>9,10</sup> Le ligand éliminé dans le milieu ne doit pas interagir avec l'espèce active, ni intervenir dans la transformation catalytique. A ce jour, à notre connaissance, il n'y a pas d'applications bien définies en catalyse rapportées pour des complexes contenant ce genre de précatalyseurs.

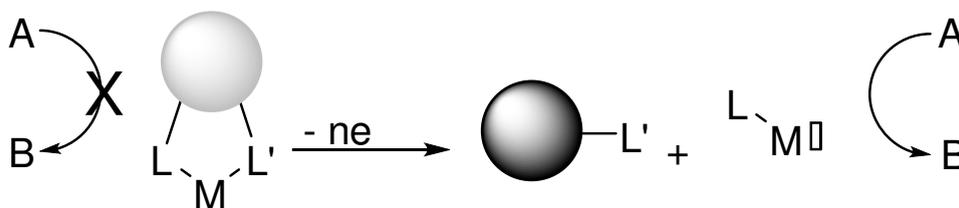


Figure 6 : activation d'un catalyseur à ligands électroactifs partants

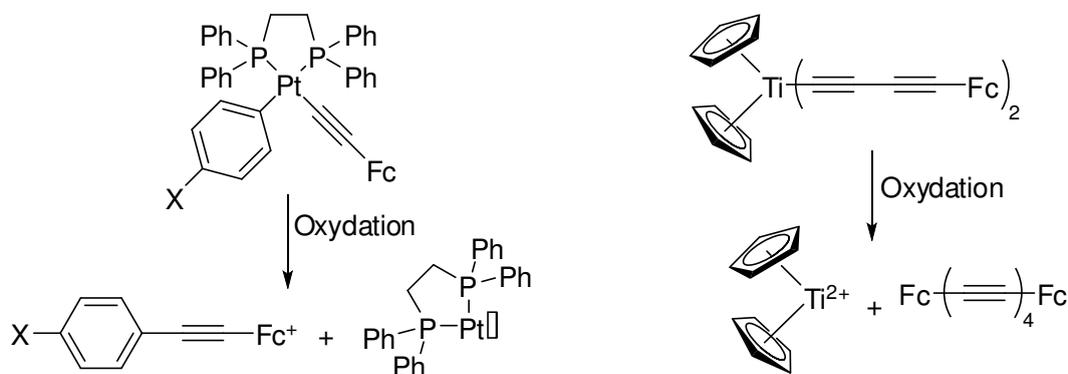


Schéma 4 : exemples de catalyseurs à ligands rédox partants. <sup>9,10</sup>

## B. Commutation et recyclage

Le changement des propriétés associées à la commutation moléculaire de certains composés peut également, dans certains cas, permettre de séparer le catalyseur des produits à la fin de la réaction. Ainsi, lorsque la commutation opérée affecte sa solubilité, le catalyseur peut quelquefois être récupéré à l'état solide par simple précipitation afin d'être recyclé. De même, lorsque la commutation affecte l'affinité du catalyseur pour une phase par rapport à une autre phase (dans lesquelles il est soluble), celui-ci peut être récupéré en solution après un traitement biphasique. Dans tous les cas, si la forme sous laquelle le catalyseur est récupéré n'est pas active en catalyse, un traitement inverse sera nécessaire pour régénérer le catalyseur, particulièrement si celui-ci doit être engagé à nouveau dans une réaction catalytique. Les catalyseurs recyclables se présentent comme des produits très avantageux au niveau économique et pratique. D'abord, lorsqu'elle est nécessaire, leur régénération est souvent rapide, facile et ne nécessite pas un traitement très compliqué. De plus, la purification des produits de la transformation catalytique se trouve simplifiée, en raison de la facilité de la séparation du catalyseur du milieu réactionnel.

### a. Recyclage par irradiation

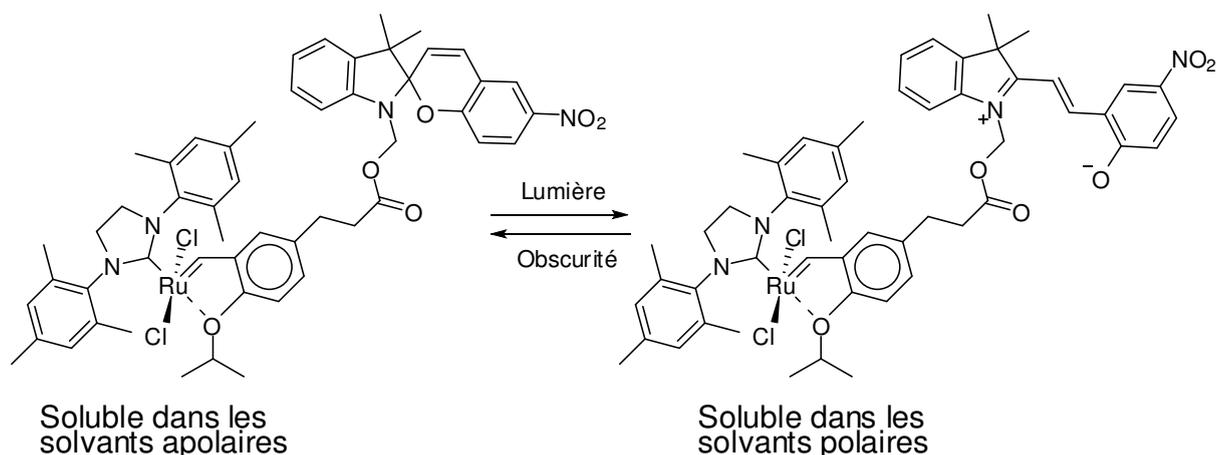


Schéma 5 : exemple de catalyseur recyclable par irradiation. <sup>11</sup>

Ici, c'est un transfert de charge photoinduit qui est à l'origine du changement de solubilité. Le Schéma 5 présente un complexe Ru (catalyseurs Hoveyda-Grubbs), renfermant des ligands munis de groupements photosensibles de type pyrospirane. <sup>11</sup> A l'abri de la lumière, le groupement photosensible est sous forme covalente, alors qu'en présence de la lumière visible,

la forme zwitterionique devient la forme dominante. Ce « basculement de charge » photoinduit permet de modifier la solubilité du composé dans les différents solvants.

### b. Recyclage par modification du pH

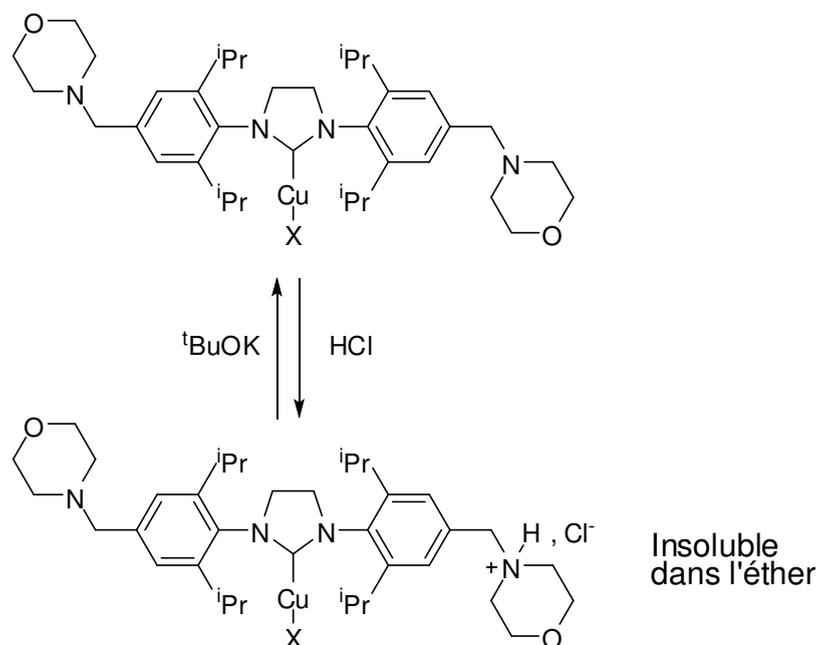


Schéma 6 : exemple de catalyseur recyclable par modification de pH. <sup>12</sup>

Dans ce cas, c'est la protonation, qui modifie la charge de groupements fonctionnels, et peut ainsi être utilisée à des fins de purification du produit de la catalyse. Récemment, un catalyseur de cuivre de ce type, renfermant un ligand NHC muni de deux terminaisons de type morpholine a été rapporté. <sup>12</sup> Ce catalyseur, utilisé dans des réactions de carboxylation (d'esters boroniques, d'alcynes, etc...), présente l'avantage d'être stable suite à la protonation de l'atome N d'un groupement morpholine, permettant la précipitation de ce composé dans l'éther sous la forme d'un sel de morpholine (Schéma 6).

### c. Recyclage par échange d'électrons

Egalement, des catalyseurs renfermant des ligands munis de marqueurs rédox périphériques de type ferrocène (Schéma 7), ont été très étudiés par de nombreux groupes de recherche à des fins de recyclage ou de séparation. <sup>13,14</sup> Le marqueur rédox étant relativement éloigné du site catalytique, il n'interagit pas électroniquement avec ce dernier, et la modification de l'état rédox du marqueur ne perturbe donc pas l'activité du site catalytique. En effet, dans le cas du

catalyseur A, l'oxydation des terminaisons ferrocéniques induit une modification de la solubilité du complexe, ce qui provoque sa précipitation dans les solvants apolaires.<sup>13</sup> En revanche, le catalyseur B peut être recyclé par un traitement biphasique, car, à l'état Fe(III) cationique, il possède une meilleure affinité pour les liquides ioniques que pour la phase organique.<sup>14</sup>

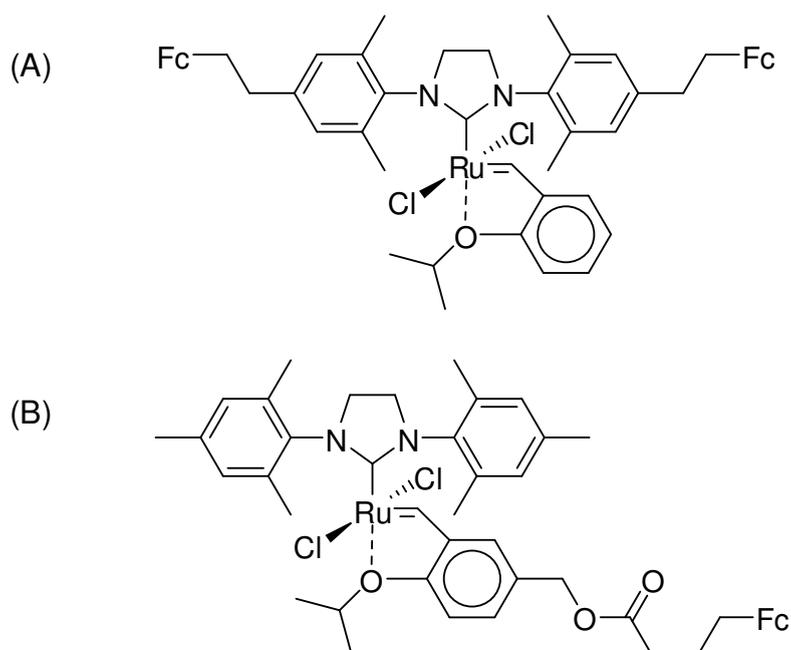


Schéma 7 : exemples de catalyseurs de métathèse renfermant des groupements rédox-actifs affectant leur solubilité.<sup>13,14</sup>

Le recyclage de nombreux catalyseurs de métathèse d'oléfines commerciaux, tels que  $\text{Ru}(\text{PCy}_3)_2(=\text{CHPh})\text{Cl}_2$  et  $\text{Ru}(\text{PCy}_3)(\text{NHC})(=\text{CHPh})\text{Cl}_2$ , a ainsi été possible suite à un processus rédox ciblant le métal catalyseur lui-même.<sup>15</sup> Dans ces cas, le catalyseur précipite dans le solvant utilisé. Il sera ensuite récupéré à l'état solide (par filtration) et traité chimiquement (reduit) pour être recyclé.

#### d. Recyclage par modification de la température

Le greffage de certains polymères thermosensibles sur des catalyseurs permet également de contrôler leurs propriétés en variant la température. Des catalyseurs d'oxydation d'alcools primaires et secondaires originaux, renfermant des polymères thermomorphiques, ont ainsi été développés par Ikegami *et al.*<sup>16</sup> Le recyclage des catalyseurs ne se fait pas au sein d'un système biphasique classique, mais plutôt en milieu aqueux (de même pour la réaction elle-

même). En effet, ces polymères de type poly(*N*-isopropylacrylamide) présentent la particularité d'être hydrophiles à une température inférieure à la température critique LCST (Lower Critical Solution Température). En dessus de celle-ci, les polymères deviennent hydrophobes et forment une émulsion dans le milieu (Figure 7-A). Par conséquent, les chaînes polymériques constituent elles-mêmes un milieu organique convenable pour le déroulement de la réaction (le substrat sera donc enfermé à l'intérieur de celles-ci). Après refroidissement du milieu, elles sont de nouveau hydrosolubles alors que le produit ne l'est souvent pas.

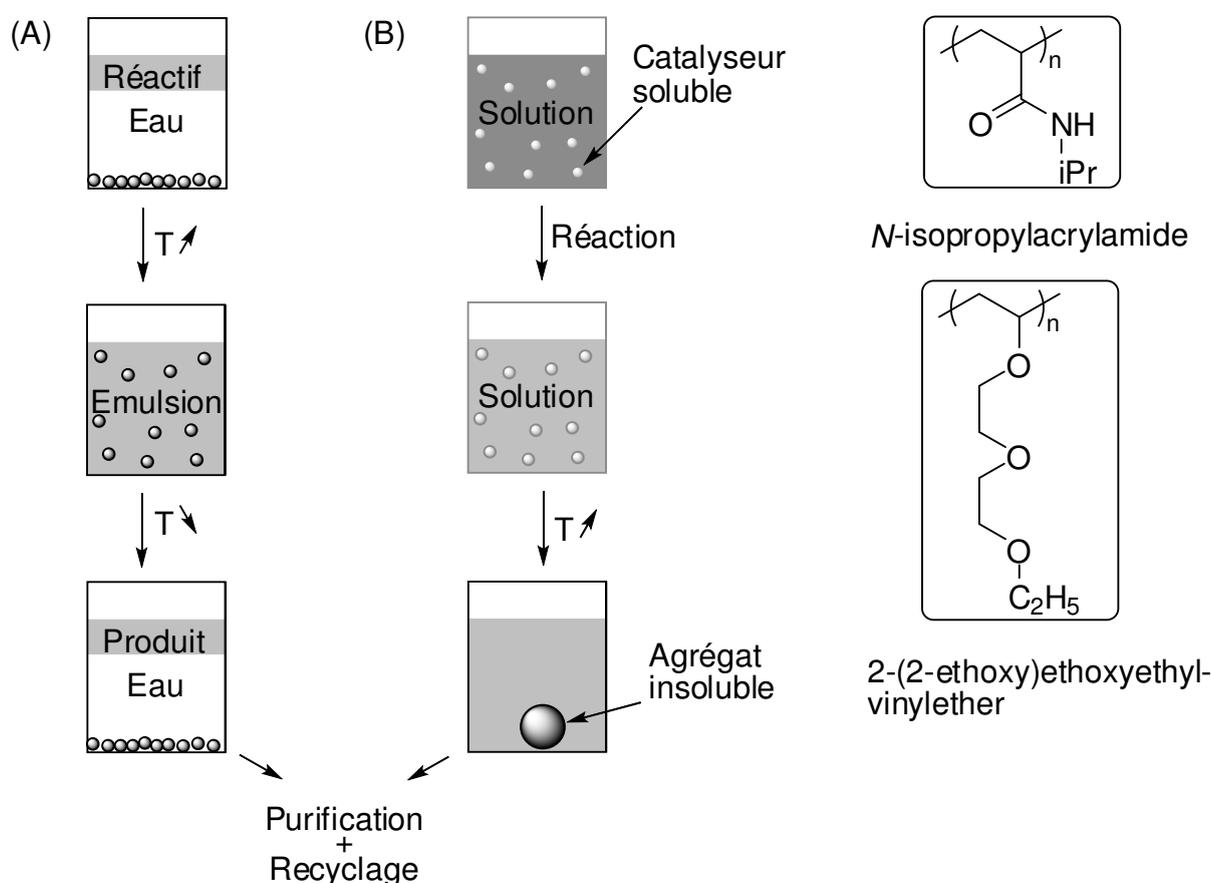


Figure 7 : recyclage de catalyseurs fonctionnalisés par des chaînes thermosensibles. <sup>16,17</sup>

Il existe également des catalyseurs thermosensibles, à base de nanoclusters d'or fonctionnalisés par des chaînes 2-(2-ethoxy)ethoxyethylvinylether, utilisés pour l'oxydation des alcools. A haute température, ceux-ci forment des agrégats insolubles, et sont donc recyclables par séparation thermique des phases (Figure 7-B). <sup>17</sup>

## C. Présentation de quelques systèmes électrocommutables d'intérêt (Classes I-A et II)

La modification de la réactivité des catalyseurs par commutation s'avère un concept très attrayant, et la plupart des méthodes décrites pour contrôler l'activité catalytique semblent être efficaces. Toutefois, parmi celles-ci, quelques unes peuvent présenter des contraintes pratiques importantes : ainsi, une modification significative du pH du milieu peut induire des réactions secondaires, une décomposition de certains réactifs ou bien une inhibition de la transformation envisagée. D'un autre côté, la photocommutation nécessite souvent de disposer d'une lumière fortement monochromatique et intense pour effectuer efficacement la transformation d'une forme en l'autre. De plus, ce type de commutation risque d'être peu actif avec des solutions très colorées, donc très absorbantes. Parmi les stimuli envisagés, la commutation rédox nous a semblé la plus intéressante *a priori*, et ce, pour deux raisons ; (i) d'une part, elle peut être effectuée chimiquement et électrochimiquement, et, d'autre part, (ii) elle ne présente pas de contraintes pratiques notables telles que celles liées à la photocommutation ou au pH. Dans ce qui suit, quelques systèmes catalytiques électrocommutables récemment rapportés (de classe I-A ou II) seront examinés.

### a. Catalyseurs à ligands électrocommutables (Classe I-A)

Les exemples discutés dans cette partie seront regroupés en fonction de la nature des ligands rédox-actifs utilisés :

#### Diphosphines :

A notre connaissance, le premier exemple de catalyseur à ligand diphosphine électrocommutable a été rapporté par Wrighton *et al.* en 1994. Il s'agit d'un complexe de rhodium renfermant un ligand rédox à base d'un groupement métallocène, 1.1'-bis(diphénylphosphino)cobaltocène.<sup>18</sup> La transformation catalytique effectuée par ce complexe est l'hydrogénation du cyclohexène. Il a été démontré que la terminaison rédox à l'état oxydé induit une baisse de l'activité du catalyseur, en raison de l'interaction électronique entre celle-ci et le métal catalyseur qui appauvrit le centre métallique (Schéma 8). Une fois coordonné au rhodium, cette diphosphine redox-active permet donc de contrôler l'activité du

catalyseur obtenu dans une réaction d'hydrogénation de cyclohexène, grâce à l'oxydation chimiquement réversible du cobaltocène. <sup>19</sup>

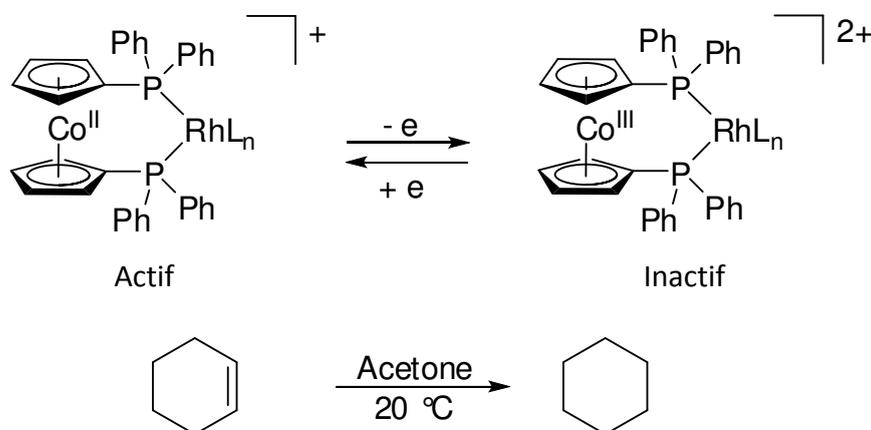


Schéma 8 : catalyseur d'hydrogénation fonctionnalisé par un groupement cobaltocényle. <sup>19</sup>

Ligands de type « salen » :

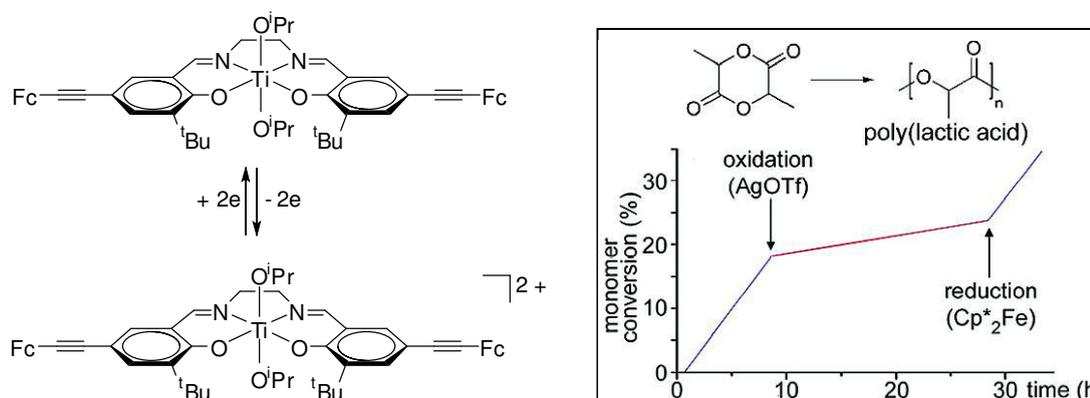


Figure 8 : catalyseur de polymérisation fonctionnalisé par des groupes ferrocényles. <sup>20</sup>

Le premier catalyseur électrocommutable contenant un ligand de ce type, fonctionnalisé par des groupes ferrocényles, a été utilisé dans une réaction de polymérisation par ouverture de cycle d'un mélange racémique de lactides (Figure 8). <sup>20</sup> Ce complexe de titane s'est avéré plus actif lorsque les terminaisons rédox sont à l'état réduit. Le mécanisme précis par lequel le degré d'oxydation des ferrocènes affecte cette transformation n'a pas été clairement déterminé.

### Ligands de type « phosfen » :

Diaconescu *et al.* ont décrit deux catalyseurs électrocommutables, construits à base d'un ligand ferrocénique (Schéma 9).<sup>21</sup> Le premier, un complexe d'yttrium (avec R = <sup>t</sup>Bu), a été utilisé dans une réaction de polymérisation de *L*-lactides. Une fois le centre rédox oxydé, l'activité du catalyseur diminue, et la conversion du monomère devient très lente. Le passage à l'état réduit restaure l'activité du catalyseur actif et la conversion du monomère reprend à un rythme plus rapide.

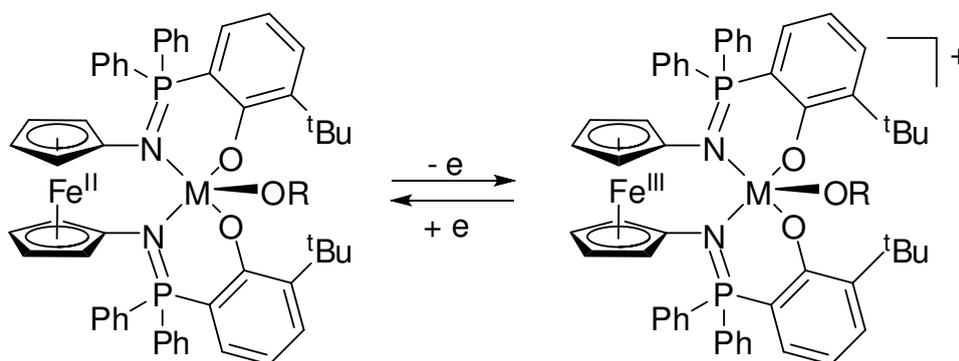


Schéma 9: catalyseurs de polymérisation fonctionnalisés par un groupement ferrocénique.<sup>21</sup>

Le second, un complexe d'indium (avec R = Ph, cette fois-ci), s'est avéré peu actif pour la transformation catalytique précédente dans ses deux états redox. Il a donc été testé dans une réaction différente ; la polymérisation de triméthylèncarbonate. Son comportement en tant que catalyseur s'est avéré complètement opposé au précédent vis-à-vis de l'oxydoréduction du ligand ferrocénique. En effet, pour cette transformation, le catalyseur est plus actif lorsque le groupement ferrocène est oxydé.

### Ligands NHC

Par analogie avec le catalyseur acido-commutable précédemment mentionné (Schéma 2), Plenio *et al.* ont décrit un catalyseur électrocommutable fonctionnalisé par des terminaisons ferrocéniques (Schéma 10).<sup>4</sup> L'oxydation de celles-ci est censée provoquer une baisse du pouvoir donneur du ligand NHC utilisé et perturber l'activité catalytique du centre actif auquel ce ligand serait lié. Ainsi, dans la réaction étudiée (polymérisation de norbornène par ouverture de cycle), la formation d'un polymère de conformation *trans* majoritaire semble être effectivement favorisée par un des deux états redox du ligand NHC. Bien que faible en

comparaison d'une commutation chimique utilisant le pH avec ce même ligand ou des systèmes catalytiques redox-commutables discutés dans cette section, l'effet de l'électrocommutation sur la sélectivité du catalyseur a cependant pu être mis en évidence.

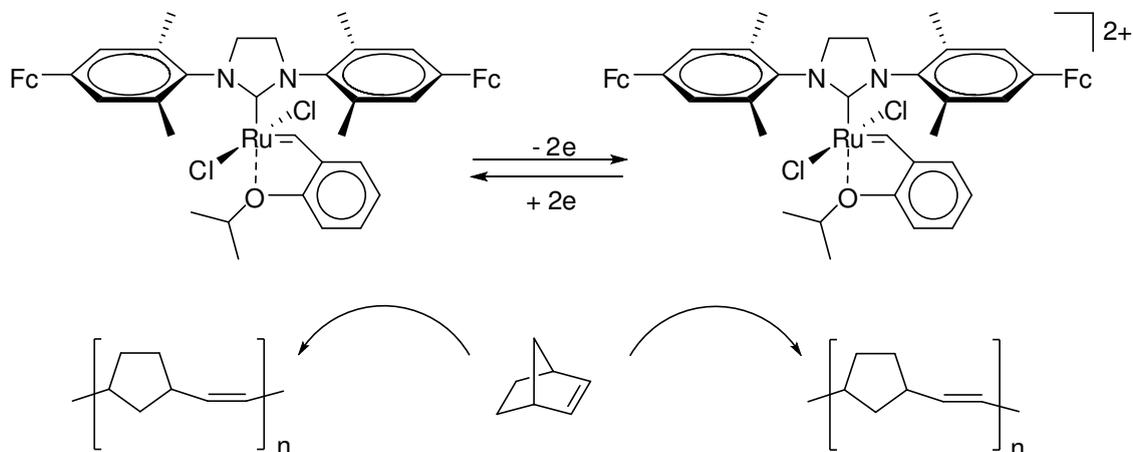


Schéma 10 : contrôle de la sélectivité d'un catalyseur de polymérisation par commutation redox. <sup>4</sup>

Des ligands NHC électroactifs purement organiques ont été développés par Bielawski *et al.* en 2010. <sup>22</sup> Les complexes de Ni, Pd et Pt correspondants ont été synthétisés et utilisés comme catalyseurs dans un couplage Kumada entre PhMgCl et différents dérivés *para*-fonctionnalisés du bromobenzène (Schéma 11). Il a été démontré que la réduction du groupement quinonique induit une diminution de l'activité des catalyseurs étudiés. La raison de ce changement de réactivité est liée à la modification de la densité électronique autour du métal, ce qui rend le catalyseur « passif ».

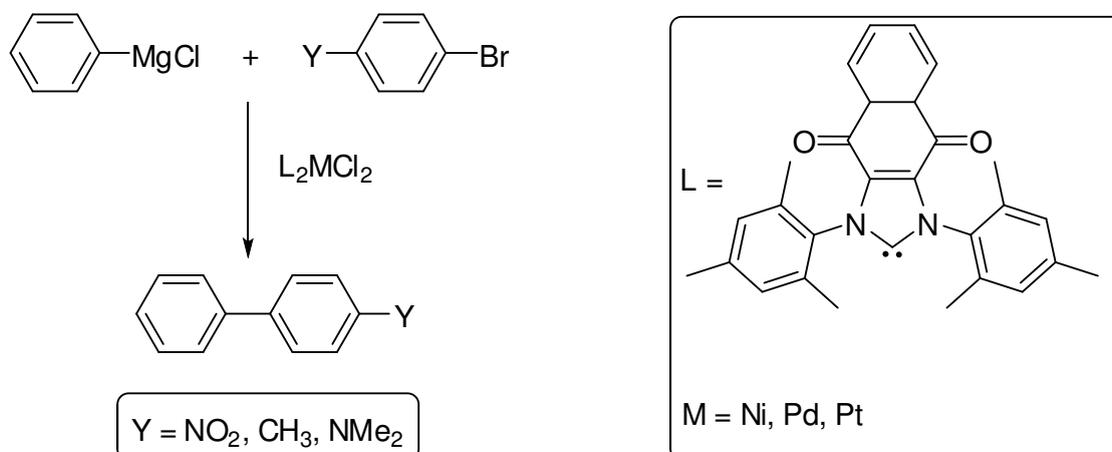


Schéma 11 : ligand NHC électroactif organique 1,3-dimesitylnaphtoquinimidazolyldène utilisé dans un couplage Kumada. <sup>22</sup>

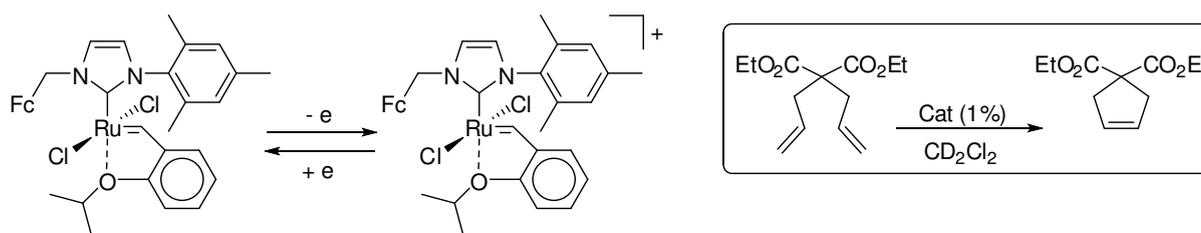


Schéma 12 : catalyseur renfermant un ligand NHC fonctionnalisé par un groupement ferrocényle.<sup>23</sup>

Récemment, un catalyseur électrocommutable, utilisé en métathèse par fermeture de cycle du diéthylallylmalonate, a également été rapporté par Bielawski *et al.*<sup>23</sup> Ce complexe de Ru (Schéma 12), se révèle de très faible activité lorsque le ligand est oxydé tandis que lorsque ce dernier est réduit, l'activité catalytique est beaucoup plus importante (Figure 9). Là encore, le contrôle de l'activité est essentiellement électronique ; c'est la modification du pouvoir donneur du ligand carbène qui entraîne le changement d'activité du catalyseur.

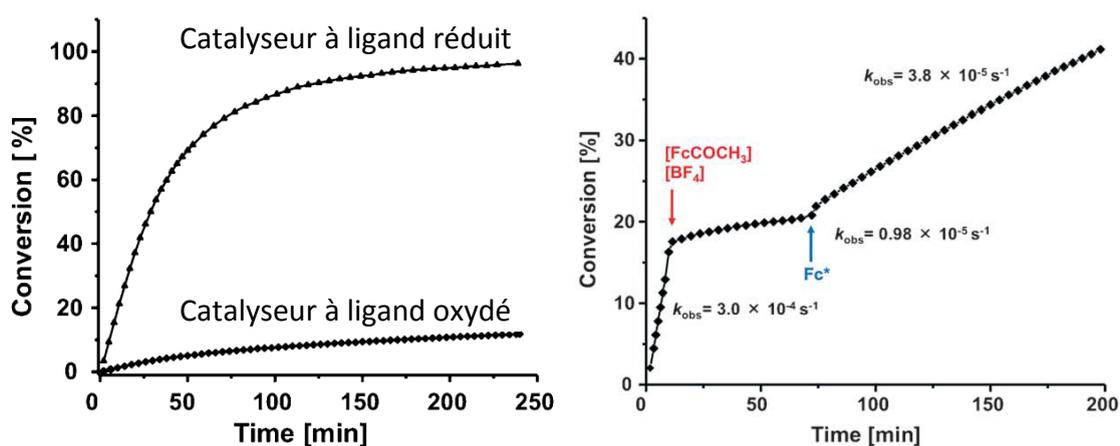


Figure 9 : variation du taux de conversion du diéthylallylmalonate en fonction du temps et de l'état redox du ligand électrocommutable.<sup>23</sup>

Très récemment, le même groupe de recherche a étudié un catalyseur électrocommutable de métathèse d'oléfines par ouverture de cycle du 1,5-cyclooctadiène.<sup>24</sup> Ce complexe de ruthénium (Schéma 13) est probablement bâti sur le même principe, car il présente également une faible activité catalytique lorsque le ligand électro-actif est oxydé. Ce ligand est un analogue ferrocénophane d'un ligand NHC de type diaminocarbène[3]ferrocénophane rapporté par le même groupe en 2008.<sup>25</sup>

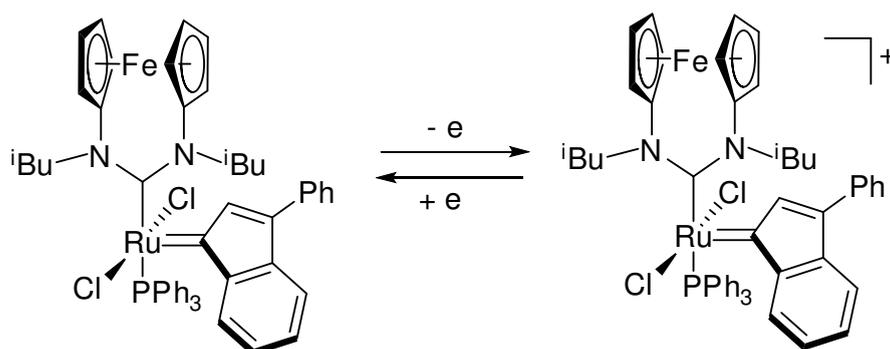


Schéma 13 : catalyseur renfermant un ligand diaminocarbèneferrocénophane. <sup>24</sup>

Enfin, Plenio *et al.* ont rapporté un exemple plus original : Il s'agit d'un catalyseur hétérogène de Grubbs de deuxième génération, immobilisé sur une surface de silice et entouré par des chaînes polymériques électroactives intégrant des groupements ferrocényles dans leur unité répétitive (Figure 10). <sup>26</sup> La réaction étudiée est la polymérisation par ouverture de cycle du norbornène. Pour des raisons purement stériques cette fois-ci, l'oxydation des centres rédox rend le catalyseur totalement inactif puisqu'elle entraîne des modifications géométriques des chaînes polymériques, ce qui rend le site catalytique complètement inaccessible au substrat.

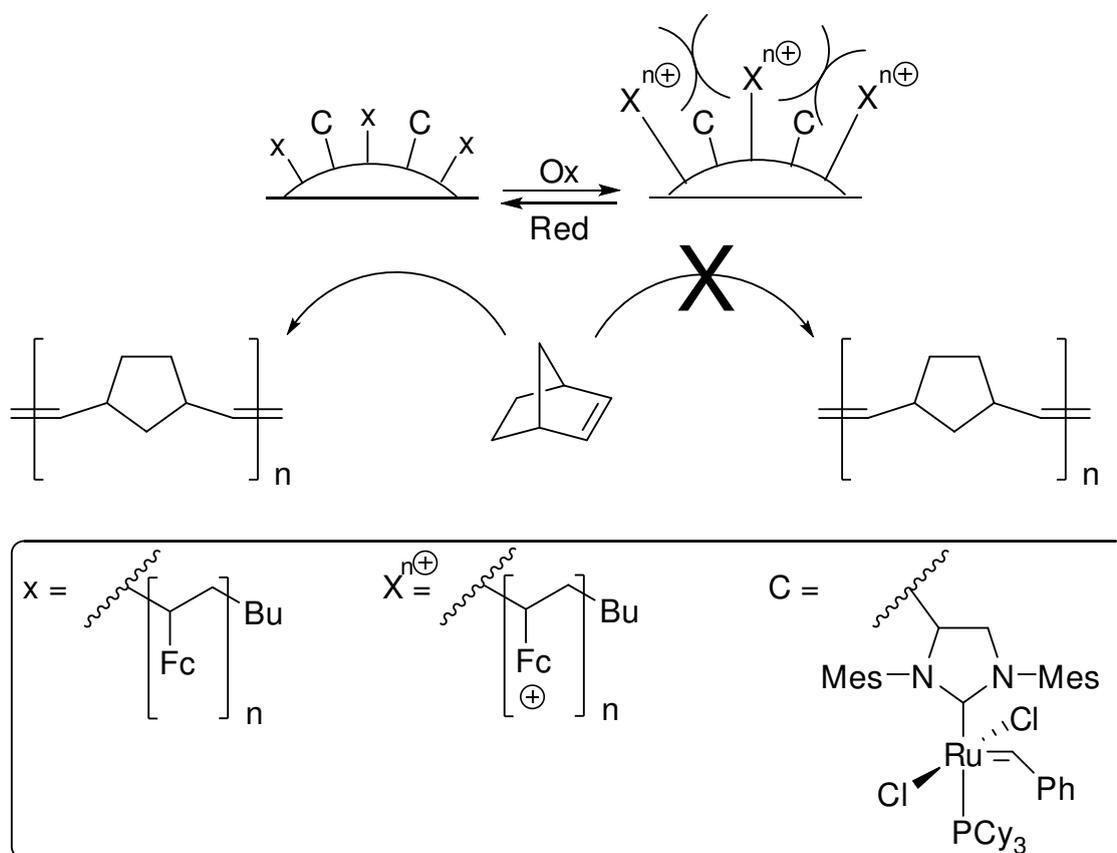


Figure 10 : contrôle de l'activité d'un catalyseur par gêne stérique électro-générée. <sup>26</sup>

## b. Catalyseurs électrocommutables (Classe II)

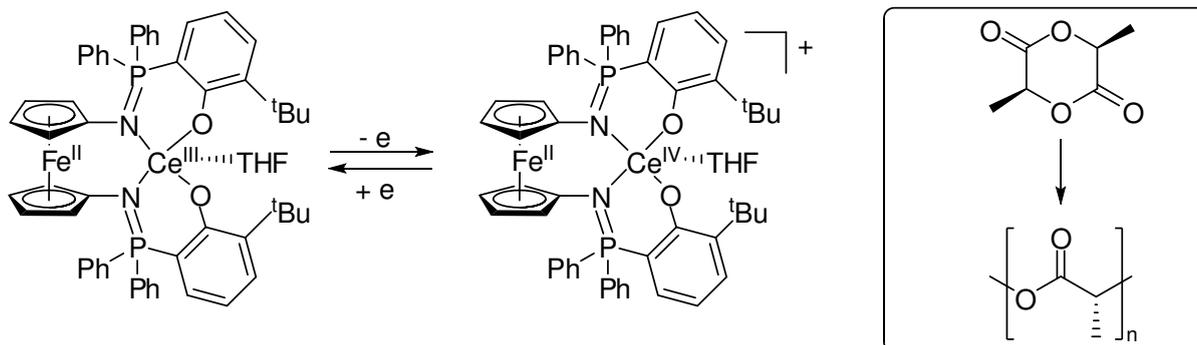


Schéma 14 : catalyseur électrocommutable utilisé pour la polymérisation des lactides. <sup>27</sup>

Par analogie aux catalyseurs précédemment rapportés, Diaconescu *et al.* ont décrit Un complexe Ce(III) renfermant un ligand phosfén electrocommutable (Schéma 14), utilisé pour la polymérisation de *L*-lactides également. <sup>27</sup> Le fait que la première oxydation soit localisée sur le métal catalyseur ( $\text{Ce}^{\text{III}} \rightarrow \text{Ce}^{\text{IV}}$ ), plutôt que sur le ligand ( $\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$ ), rend ce composé très original parce que la commutation rédox devient très efficace, car elle touche le siège même de la transformation ; elle permet ainsi le passage réversible entre une forme active du catalyseur, et une forme complètement inactive.

## D. Les ferrocénylphosphines et la commutation rédox

Malgré l'utilisation intensive des phosphines en catalyse et la grande diversité de composés de ce type développée depuis des décennies qui leur permet de s'adapter à la plupart des transformations catalytiques où ce type de ligands intervient, le seul ligand phosphine électrocommutable réalisé jusqu'à lors (parmi les exemples mentionnés en haut) a été décrit par Wrighton *et al.*, le 1.1'-bis(diphénylphosphino)cobaltocène. <sup>18,19</sup>

Ceci est d'autant plus notable que l'analogue ferrocénique de la dppf, le 1.1'-bis(diphénylphosphino)ferrocène (dppf), est connu, ainsi qu'une très grande diversité de phosphines renfermant le groupement ferrocényle. <sup>28</sup>

Ces ferrocénylphosphines ont d'ailleurs supplanté les phosphines organiques classiques dans certaines transformations catalytiques difficiles. <sup>28-34</sup> Cela est largement dû aux les propriétés électroniques et stériques particulières du fragment organométallique (Figure 11), à la fois encombrant <sup>35-38</sup> et électrodonneur. <sup>39</sup> En effet, l'encombrement stérique de la phosphine peut être évalué par calcul de l'angle de cône (angle de Tolman). <sup>40</sup> L'introduction d'un fragment

ferrocène rend celle-ci plus volumineuse et plus encombrante.<sup>29,31,34,37,38</sup> Il faut noter que pour certaines réactions particulières (amination, étherification...),<sup>28,41-44</sup> le ligand dppf ou ses analogues s'avèrent même irremplaçables.

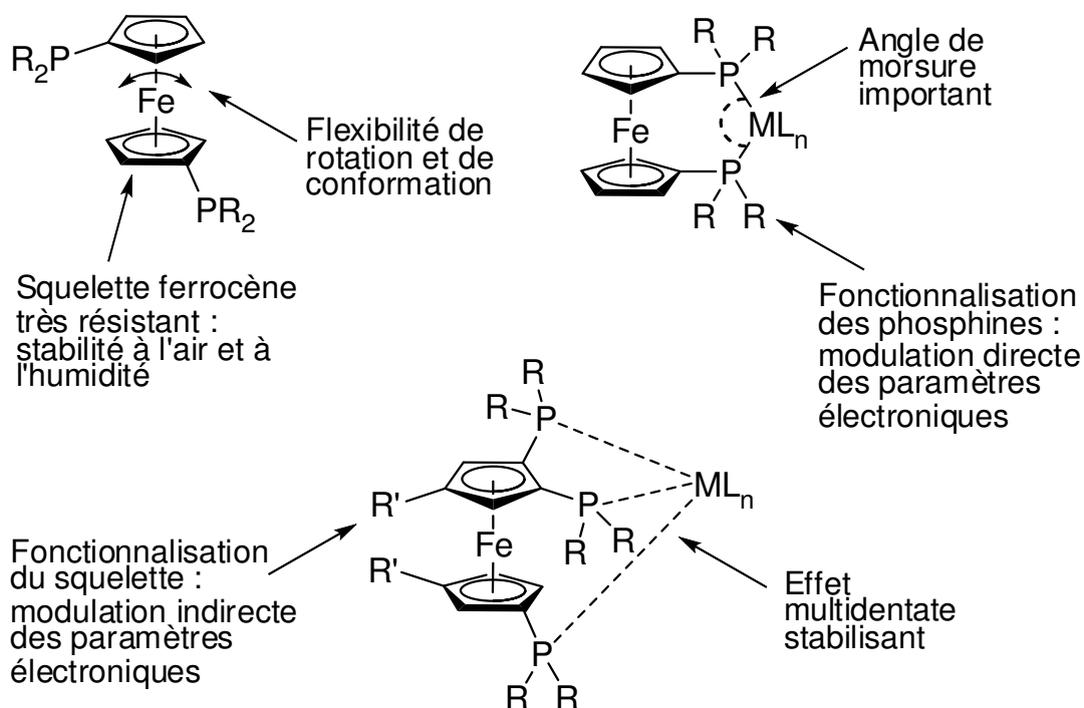


Figure 11 : propriétés et caractéristiques des ferrocénylphosphines mono- et multidentées.<sup>28</sup>

L'autre raison sous-tendant l'énorme développement de la chimie des ferrocénylphosphines est leur utilisation en catalyse asymétrique. En effet, ces composés présentent des propriétés chirales intéressantes, à savoir la chiralité planaire et la chiralité centrale (Figure 12).<sup>45,46</sup> La chiralité planaire est imposée en fonctionnalisant le(s) cycle(s) Cp d'une manière à éliminer la symétrie planaire de la molécule.<sup>47</sup> La chiralité centrale (appelée aussi la chiralité latérale) est réalisée en introduisant un groupement chiral latéral.

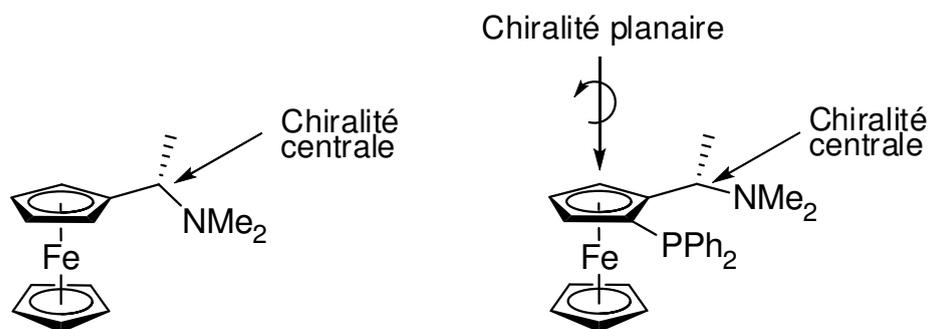


Figure 12 : chiralité centrale dans l'amine de Ugi.<sup>45</sup>

L'amine d'Ugi est l'un des premiers dérivés du ferrocène à avoir une chiralité centrale,<sup>48,49</sup> et ce composé constitue un produit de départ de grand intérêt pour accéder à toute une variété de phosphines chirales (Figure 13).<sup>28</sup> Ces propriétés ont abouti à la prédominance des ligands ferrocéniques pour beaucoup de transformations en catalyse asymétrique,<sup>28,45,46,50-58</sup> telles que les couplages croisés, les réactions de carbonylation, d'hydroformylation, de réduction, d'hydrogénation, d'hydrosilylation, de cycloaddition, d'isomérisation ou de cyclisation (cycloisomérisation).

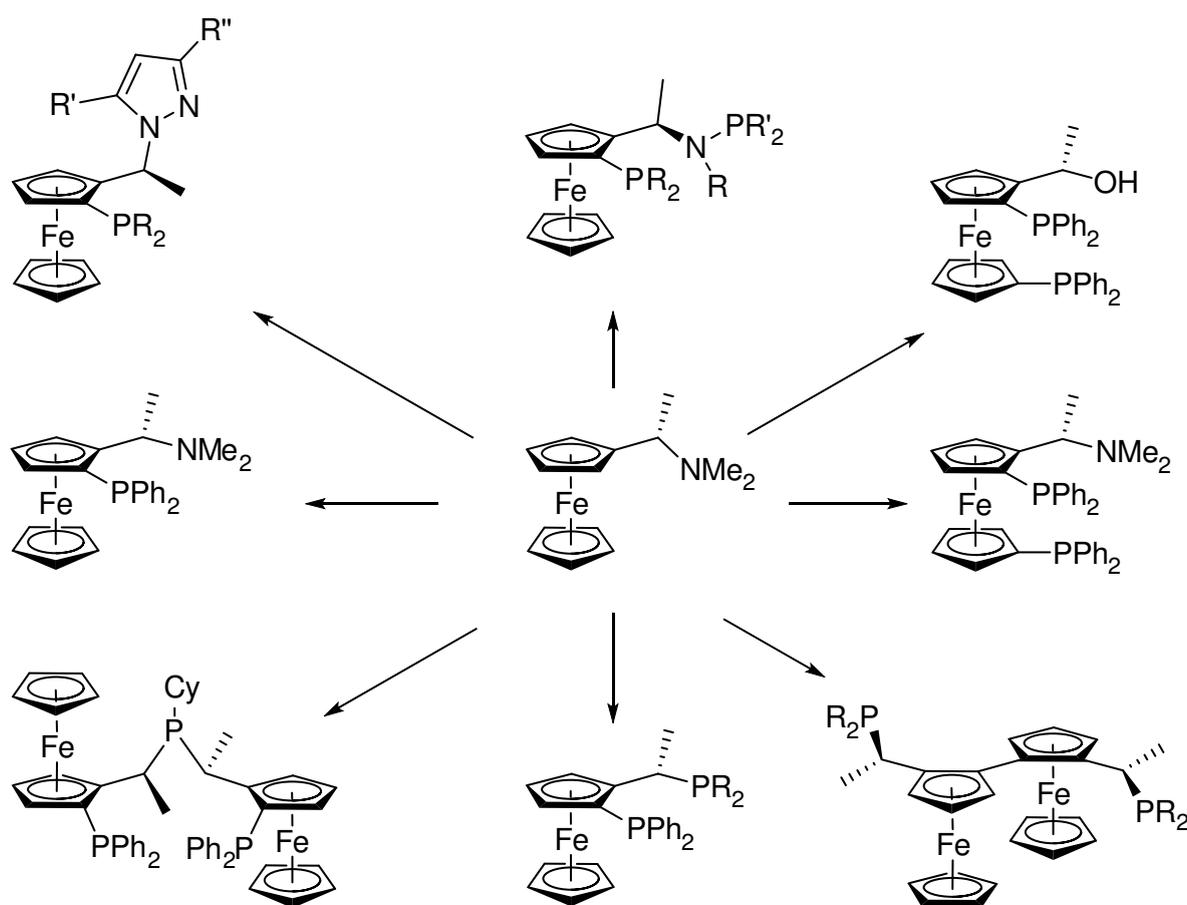


Figure 13 : phosphines chirales synthétisées à partir de l'amine d'Ugi.<sup>45</sup>

Ces ferrocenyl phosphines chirales interviennent aussi comme catalyseurs, dans de nombreuses réactions en chimie organique en version énantiosélective : Marinetti *et al.* ont ainsi montré que ces composés, notamment les phosphines chirales, sont capables de promouvoir diverses transformations intéressantes, telles que la formation de cycles (cycloaddition, cycloisomérisation, annélation des allènes...), des réactions de condensation, d'isomérisation, d'arylation et d'addition nucléophile.<sup>59-69</sup> C'est le cas d'une famille particulière de phosphines chirales ; les 2-phospha[3]ferrocenophanes (Schéma 15).<sup>60,61</sup>

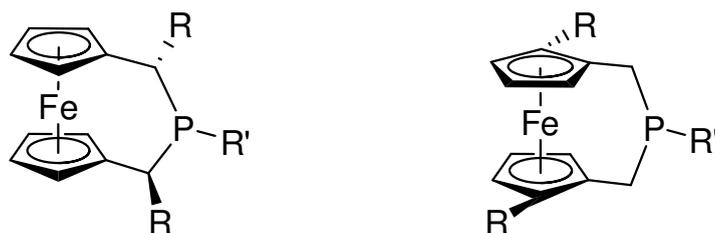


Schéma 15 : phosphines chirales de la famille 2-phospha[3]ferrocenophanes. <sup>60,61</sup>

Curieusement cependant, comme nous l'avons mentionné ci-dessus, en dépit du fait que le ferrocène soit un centre rédox bien connu et que ces phosphines organométalliques devraient donc être théoriquement de bons candidats pour permettre le contrôle de la catalyse par électrocommutation, elles n'ont été que très peu utilisées dans ce contexte. En fait, l'activité rédox de ces composés s'est avérée souvent chimiquement irréversible en raison de la forte réactivité des dérivés Fe(III) correspondants (Schéma 16) : c'est le cas de beaucoup de ferrocénylphosphines simples, comme l'ont montré les travaux de Podlaha *et al.* (composé A), <sup>70</sup> mais également des ferrocenophanes qui ont été étudiés par Curnow *et al.* (composé B), <sup>71</sup> ou bien encore des dérivés du 1,1'-bis(diphénylphosphino)ferrocène, étudiés par Nataro *et al.* (composé C). <sup>72,73</sup>

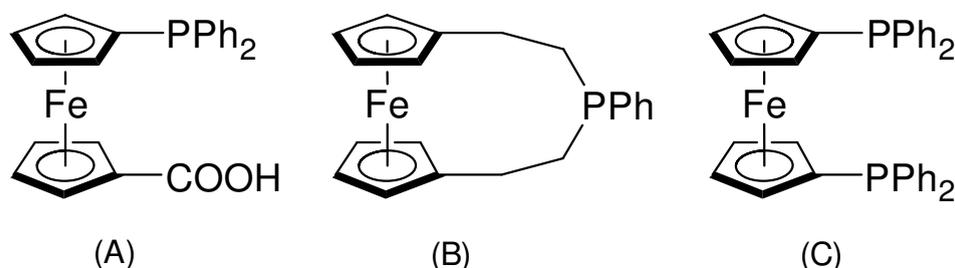


Schéma 16 : exemples de ferrocénylphosphines instables à l'état oxydé. <sup>70-73</sup>

Il semble que suite à l'oxydation ( $\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$ ), l'espèce obtenue soit en général chimiquement instable. Cette espèce évolue irréversiblement pour donner des produits non identifiés. Probablement, il s'ensuit une réaction de dimérisation/oligomérisation des complexes radicalaires initialement générés, qui aboutit à la formation de dérivés instables évoluant rapidement pour former *in fine* des mélanges de composés non identifiés. Au bilan, les ferrocénylphosphines n'ont jamais été utilisées, à notre connaissance, pour commuter des transformations en catalyse.

## E. Une alternative possible : les métallophosphines basées sur les métaux-acétylures

Comme nous l'avons montré dans ce qui précède, l'élaboration d'un ligand électrocommutable (de type I-A) permettant de contrôler l'activité d'un catalyseur repose souvent sur le choix d'un groupement rédox-actif convenable. Il existe un très grand nombre de groupements organiques et organométalliques électroactifs permettant la conception de tels ligands électrocommutables.<sup>74-80</sup> Afin de contourner le problème d'instabilité des ferrocénylphosphines à l'état oxydé, nous avons donc décidé d'étudier des phosphines organométalliques, fonctionnalisées par des terminaisons organofers d'un type légèrement différent, mais bien connu dans le groupe :  $[\text{Fe}(\text{Cp}^*)(\text{dppe})(\text{C}\equiv\text{C})]$  ( $\text{Cp}^*$  = pentaméthylcyclopentadiényle et dppe = 1,2-bis(diphénylphosphino)éthane). Ces groupements organométalliques de type métal-alkynyl constituent des groupements rédox de choix à cette fin, car ils présentent souvent une chimie de synthèse développée, proche de celle utilisable pour des dérivés purement organiques, tout en présentant des états à couche ouverte remarquablement plus stables que pour les dérivés purement organiques.

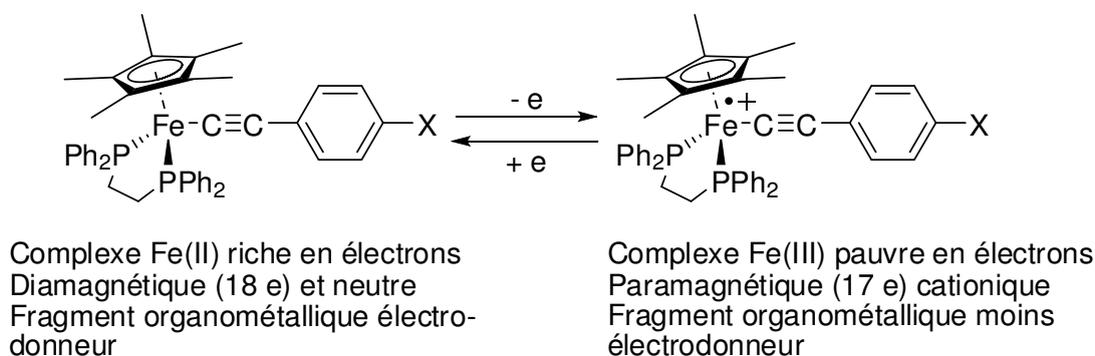


Figure 14 : propriétés des complexes fer-acétylures.<sup>84,85</sup>

Tout comme le ferrocène, ce groupement Fe(II) riche en électrons est à la fois encombrant et électrodonneur. De même, il est raisonnablement stable sous atmosphère contrôlée à l'état Fe(III). Le passage d'un état d'oxydation à l'autre est donc possible, chimiquement et électrochimiquement (Figure 14), et ce, dans une gamme de potentiel bien plus accessible en comparaison avec des analogues ferrocéniques (-0,15 vs 0,46 V).<sup>81-84</sup> Par ailleurs, le complexe à l'état oxydé est pauvre en électrons et beaucoup moins électrodonneur. Lors du passage (rédox) de Fe(II) à Fe(III), il faut donc s'attendre à un effet électronique marqué,<sup>85</sup> comme observé récemment par des réalisations visant à utiliser ce groupement

organométallique particulier pour électrocommuter certaines propriétés optiques (non linéaires) d'assemblage moléculaires dipolaires ou octupolaires.<sup>86-88</sup>

Dans la continuité de ces travaux, nous avons maintenant envisagé d'incorporer ce type de substituant organométallique à des phosphines pour en faire des ligands électro-actifs. Cela devrait nous permettre de mettre son oxydation chimiquement réversible à profit, pour perturber la densité électronique autour d'un site métallique capable de promouvoir une transformation catalytique (Pd, Rh...). En effet, l'interaction électronique, à travers le ligand, entre le centre rédox et le catalyseur devrait modifier l'activité de ce dernier.

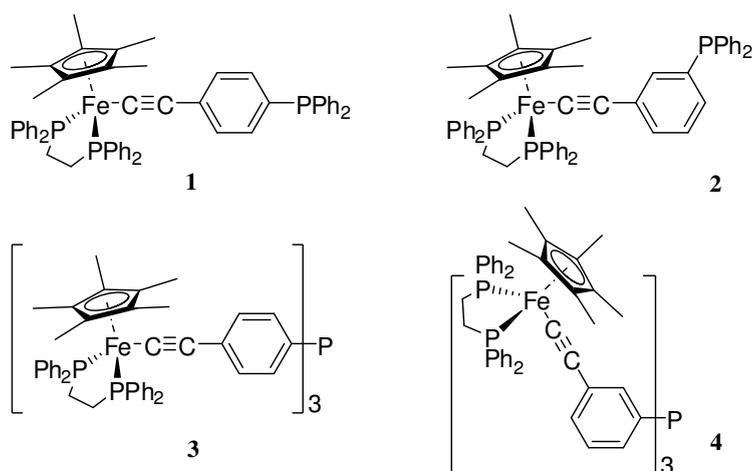


Schéma 17 : phosphines organométalliques fonctionnalisées par des groupements rédox  
 $[\text{Fe}(\text{Cp}^*)(\text{dppe})]$

Les phosphines organométalliques ciblées **1-4** vont ainsi constituer nos premiers modèles de ligands électro-commutables pour potentiellement contrôler la réactivité d'un centre métallique auquel elles seront coordonnées, et ainsi peut-être même une transformation catalytique par électrocommutation. Nous commencerons donc dans le prochain chapitre par développer des analogues organométalliques de la triphénylphosphine, qui constitue la phosphine la plus simple et la plus répandue (Schéma 17).

### III. Conclusion

L'intérêt pour les ligands commutables s'est très sensiblement accru ces dernières années. Parmi ceux-ci, les ligands électrocommutables forment une classe qui a attiré notre attention, en raison de leur capacité à modifier/contrôler les propriétés de certains composés, ce qui leur confère de potentielles applications dans différents domaines (par exemple, l'électronique moléculaire ou l'optique non linéaire).<sup>81,89,90</sup>

D'après les exemples de ce chapitre, il est clair que le contrôle de l'activité d'un métal catalysant une transformation chimique est possible en jouant sur la densité électronique autour de celui-ci. Ceci est envisageable, au moyen de ligands électroactifs stables sous deux états d'oxydation, à condition que la bonne combinaison (ligand, métal, transformation catalytique) soit trouvée.

Toutefois, le mode de commutation est souvent mal compris. Sur le plan conceptuel, cela constitue un grand défi au niveau fondamental, mais également sur le plan appliqué. Parmi les ligands développés à ce jour, les phosphines organométalliques, fonctionnalisées par des groupements ferrocényles, semblaient être des candidats très attrayants pour cette tâche. Malheureusement, l'instabilité de celles-ci à l'état oxydé interdit leur implication dans un tel concept.

Le remplacement du groupement ferrocène par un acétylure de fer, encombrant et électrodonneur, semble être une alternative prometteuse pour obtenir des phosphines organométalliques stables sous deux états d'oxydations. La commutation pourra s'opérer à des potentiels inférieurs, impliquant également une réactivité plus faible pour les formes oxydées, donc une stabilité accrue. La synthèse et la caractérisation de celles-ci seront discutées en détails dans les chapitres suivants, ainsi que les essais catalytiques, ainsi qu'une tentative de commutation rédox.

## IV. Références bibliographiques

- (1) Neilson, B. M.; Bielawski, C. W. *ACS Catal.* **2013**, *3*, 1874–1885.
- (2) Stoll, R. S.; Hecht, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5054–5075.
- (3) Neilson, B. M.; Bielawski, C. W. *Organometallics* **2013**, *32*, 3121–3128.
- (4) Peeck, L. H.; Leuthäusser, S.; Plenio, H. *Organometallics* **2010**, *29*, 4339–4345.
- (5) Blanco, V.; Carlone, A.; Hänni, K. D.; Leigh, D. A.; Lewandowski, B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5166–5169.
- (6) Allgeier, A. M.; Mirkin, C. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 894–908.
- (7) Sembiring, S. B.; Colbran, S. B.; Craig, D. C. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 761–762.
- (8) Slone, C. S.; Mirkin, C. A.; Yap, G. P. A.; Guzei, I. A.; Rheingold, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10743–10753.
- (9) Sato, M.; Mogi, E.; Kumakura, S. *Organometallics* **1995**, *14*, 3157–3159.
- (10) Hayashi, Y.; Osawa, M.; Kobayashi, K.; Wakatsuki, Y. *Chem. Commun.* **1996**, 1617–1618.
- (11) Liu, G.; Wang, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4425–4429.
- (12) Wang, W.; Zhang, G.; Lang, R.; Xia, C.; Li, F. *Green Chem.* **2013**, *15*, 635–640.
- (13) Süßner, M.; Plenio, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6885–6888.
- (14) Liu, G.; He, H.; Wang, J. *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 1610–1620.
- (15) Rosen, E. L.; Varnado Jr., C. D.; Arumugam, K.; Bielawski, C. W. *J. Organomet. Chem.* **2013**, *745–746*, 201–205.
- (16) Hamamoto, H.; Suzuki, Y.; Yamada, Y. M. A.; Tabata, H.; Takahashi, H.; Ikegami, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4536–4538.
- (17) Kanaoka, S.; Yagi, N.; Fukuyama, Y.; Aoshima, S.; Tsunoyama, H.; Tsukuda, T.; Sakurai, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12060–12061.
- (18) Lorkovic, I. M.; Wrighton, M. S.; Davis, W. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6220–6228.
- (19) Lorkovic, I. M.; Duff, R. R.; Wrighton, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3617–3618.
- (20) Gregson, C. K. A.; Gibson, V. C.; Long, N. J.; Marshall, E. L.; Oxford, P. J.; White, A. J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7410–7411.
- (21) Broderick, E. M.; Guo, N.; Vogel, C. S.; Xu, C.; Sutter, J.; Miller, J. T.; Meyer, K.; Mehrkhodavandi, P.; Diaconescu, P. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9278–9281.
- (22) Tennyson, A. G.; Lynch, V. M.; Bielawski, C. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9420–9429.
- (23) Arumugam, K.; Varnado Jr., C. D.; Sproules, S.; Lynch, V. M.; Bielawski, C. W. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 10866–10875.
- (24) Varnado Jr., C. D.; Rosen, E. L.; Lynch, V. M.; Bielawski, C. W. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 13251–13264.
- (25) Khramov, D. M.; Rosen, E. L.; Lynch, V. M.; Bielawski, C. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2267–2270.
- (26) Elbert, J.; Mersini, J.; Vilbrandt, N.; Lederle, C.; Kraska, M.; Gallei, M.; Stühn, B.; Plenio, H.; Rehahn, M. *Macromolecules* **2013**, *46*, 4255–4267.
- (27) Broderick, E. M.; Guo, N.; Wu, T.; Vogel, C. S.; Xu, C.; Sutter, J.; Miller, J. T.; Meyer, K.; Cantat, T.; Diaconescu, P. L. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 9897–9899.
- (28) Fihri, A.; Meunier, P.; Hierso, J.-C. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 2017–2055.
- (29) Jakob, A.; Milde, B.; Ecorchard, P.; Schreiner, C.; Lang, H. *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 3821–3830.
- (30) Schaarschmidt, D.; Kühnert, J.; Tripke, S.; Alt, H. G.; Görl, C.; Ruffer, T.; Ecorchard,

- P.; Walfort, B.; Lang, H. *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 1541–1549.
- (31) Milde, B.; Lohan, M.; Schreiner, C.; Rüffer, T.; Lang, H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 5437–5449.
- (32) Lohan, M.; Milde, B.; Heider, S.; Speck, J. M.; Krauß, S.; Schaarschmidt, D.; Rüffer, T.; Lang, H. *Organometallics* **2012**, *31*, 2310–2326.
- (33) Milde, B.; Rüffer, T.; Lang, H. *Inorg. Chim. Acta* **2012**, *387*, 338–345.
- (34) Milde, B.; Schaarschmidt, D.; Ecorchard, P.; Lang, H. *J. Organomet. Chem.* **2012**, *706–707*, 52–65.
- (35) Otto, S.; Roodt, A.; Smith, J. *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *303*, 295–299.
- (36) Otto, S. *J. Chem. Crystallogr.* **2001**, *31*, 185–190.
- (37) Roodt, A.; Otto, S.; Steyl, G. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *245*, 121–137.
- (38) Otto, S.; Roodt, A. *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 1–10.
- (39) Hansch, C.; Leo, A.; Taft, R. W. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 165–195.
- (40) Tolman, C. A. *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313–348.
- (41) Chien, S. W.; Andy Hor, T. S. The Coordination and Homogeneous Catalytic Chemistry of 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocene and Its Chalcogenide Derivatives. In *Ferrocenes*; John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, **2008**.
- (42) Colacot, T. J.; Parisel, S. Synthesis, Coordination Chemistry and Catalytic Use of Dppf Analogs. In *Ferrocenes*; John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, **2008**.
- (43) Hartwig, J. F. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1534–1544.
- (44) Young, D. J.; Chien, S. W.; Hor, T. S. A. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 12655–12665.
- (45) Colacot, T. J. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3101–3118.
- (46) Blaser, H.-U.; Chen, W.; Camponovo, F.; Togni, A. Chiral 1,2-Disubstituted Ferrocene Diphosphines for Asymmetric Catalysis. In *Ferrocenes: Ligands, Materials and Biomolecules*; John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, **2008**.
- (47) Cahn, R. S.; Ingold, C.; Prelog, V. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1966**, *5*, 385–415.
- (48) Marquarding, D.; Klusacek, H.; Gokel, G.; Hoffmann, P.; Ugi, I. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 5389–5393.
- (49) Gokel, G. W.; Marquarding, D.; Ugi, I. K. *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 3052–3058.
- (50) Pousset, C.; Callens, R.; Marinetti, A.; Larchevêque, M. *Synlett* **2004**, 2766–2770.
- (51) Barbaro, P.; Bianchini, C.; Giambastiani, G.; Parisel, S. L. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2131–2150.
- (52) Blaser, H.-U.; Lotz, M.; Spindler, F. Enantioselective Hydrogenation of Alkenes with Ferrocene-Based Ligands. In *The Handbook of Homogeneous Hydrogenation*; Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, **2008**.
- (53) Yanagisawa, A.; Arai, T. *Chem. Commun.* **2008**, 1165–1172.
- (54) Malacea, R.; Poli, R.; Manoury, E. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 729–752.
- (55) Blaser, H.-U.; Pugin, B.; Spindler, F.; Mejía, E.; Togni, A. Josiphos Ligands: From Discovery to Technical Applications. In *Privileged Chiral Ligands and Catalysts*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany **2011**.
- (56) Manoury, E.; Poli, R. Phosphine-Containing Planar Chiral Ferrocenes: Synthesis, Coordination Chemistry and Applications to Asymmetric Catalysis. In *Phosphorus Compounds; Catalysis by Metal Complexes Series*; Springer, Netherlands, **2011**.
- (57) Marinetti, A.; Brissy, D. Chiral Phosphorus Ligands for Enantioselective Enyne Cycloisomerizations. In *Phosphorus Compounds; Catalysis by Metal Complexes Series*; Springer, Netherlands, **2011**.
- (58) Marinetti, A.; Jullien, H.; Voituriez, A. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 4884–4908.
- (59) Jean, L.; Marinetti, A. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 2141–2145.
- (60) Voituriez, A.; Panossian, A.; Fleury-Brégeot, N.; Retailleau, P.; Marinetti, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14030–14031.
- (61) Voituriez, A.; Panossian, A.; Fleury-Brégeot, N.; Retailleau, P.; Marinetti, A. *Adv.*

- Synth. Catal.* **2009**, *351*, 1968–1976.
- (62) Marinetti, A.; Voituriez, A. *Synlett* **2010**, 174–194.
- (63) Pinto, N.; Neel, M.; Panossian, A.; Retailleau, P.; Frison, G.; Voituriez, A.; Marinetti, A. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 1033–1045.
- (64) Pinto, N.; Retailleau, P.; Voituriez, A.; Marinetti, A. *Chem. Commun.* **2010**, *47*, 1015–1017.
- (65) Schuler, M.; Voituriez, A.; Marinetti, A. *Tetrahedron: Asymmetry* **2010**, *21*, 1569–1573.
- (66) Voituriez, A.; Pinto, N.; Neel, M.; Retailleau, P.; Marinetti, A. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 12541–12544.
- (67) Neel, M.; Gouin, J.; Voituriez, A.; Marinetti, A. *Synthesis* **2011**, *2011*, 2003–2009.
- (68) Duvvuru, D.; Pinto, N.; Gomez, C.; Betzer, J.-F.; Retailleau, P.; Voituriez, A.; Marinetti, A. *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 408–414.
- (69) Gomez, C.; Betzer, J.-F.; Voituriez, A.; Marinetti, A. *ChemCatChem* **2013**, *5*, 1055–1065.
- (70) Podlaha, J.; Štěpnička, P.; Ludvík, J.; Cisařová, I. *Organometallics* **1996**, *15*, 543–550.
- (71) Adams, J. J.; Curnow, O. J.; Huttner, G.; Smail, S. J.; Turnbull, M. M. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *577*, 44–57.
- (72) Swartz, B. D.; Nataro, C. *Organometallics* **2005**, *24*, 2447–2451.
- (73) Kahn, S. L.; Breheney, M. K.; Martinak, S. L.; Fosbenner, S. M.; Seibert, A. R.; Kassel, W. S.; Dougherty, W. G.; Nataro, C. *Organometallics* **2009**, *28*, 2119–2126.
- (74) Hirao, T. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *226*, 81–91.
- (75) Kaim, W.; Schwederski, B. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1580–1588.
- (76) Kaim, W. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9752–9765.
- (77) Kaim, W. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 343–348.
- (78) Lyaskovskyy, V.; de Bruin, B. *ACS Catal.* **2012**, *2*, 270–279.
- (79) Praneeth, V. K. K.; Ringenberg, M. R.; Ward, T. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10228–10234.
- (80) Luca, O. R.; Crabtree, R. H. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1440–1459.
- (81) Paul, F.; Lapinte, C. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178–180, Part 1*, 431–509.
- (82) Denis, R.; Toupet, L.; Paul, F.; Lapinte, C. *Organometallics* **2000**, *19*, 4240–4251.
- (83) Courmarcel, J.; Le Gland, G.; Toupet, L.; Paul, F.; Lapinte, C. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *670*, 108–122.
- (84) Costuas, K.; Paul, F.; Toupet, L.; Halet, J.-F.; Lapinte, C. *Organometallics* **2004**, *23*, 2053–2068.
- (85) Paul, F.; Toupet, L.; Thépot, J.-Y.; Costuas, K.; Halet, J.-F.; Lapinte, C. *Organometallics* **2005**, *24*, 5464–5478.
- (86) Samoc, M.; Gauthier, N.; Cifuentes, M. P.; Paul, F.; Lapinte, C.; Humphrey, M. G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7376–7379.
- (87) Gauthier, N.; Argouarch, G.; Paul, F.; Humphrey, M. G.; Toupet, L.; Ababou-Girard, S.; Sabbah, H.; Hapiot, P.; Fabre, B. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 1952–1956.
- (88) Gauthier, N.; Argouarch, G.; Paul, F.; Toupet, L.; Ladjarafi, A.; Costuas, K.; Halet, J.-F.; Samoc, M.; Cifuentes, M. P.; Corkery, T. C.; Humphrey, M. G. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 5561–5577.
- (89) Low, P. J. *Dalton Trans.* **2005**, 2821–2824.
- (90) Green, K. A.; Cifuentes, M. P.; Samoc, M.; Humphrey, M. G. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2530–2541.





# Chapitre II :

## Synthèse et caractérisation de métalloligands triarylphosphines

### I. Introduction

L'étude des complexes acétylures de fer intégrant les ligands Cp\* (pentaméthylcyclopentadiényle) et dppe (1,2-bis(diphénylphosphino)éthane) a commencé au début des années 90 avec la synthèse d'un précurseur halogéné  $\text{Fe}(\text{Cp}^*)(\text{dppe})\text{Cl}$ .<sup>1</sup> Ce composé a permis l'accès à un très grand nombre d'acétylures de fer mono- et multinucléaires, homo- et hétérométalliques qui présentent des propriétés physico-chimiques intéressantes dans des domaines très variés comme l'électronique moléculaire<sup>2-21</sup>, le magnétisme<sup>22-27</sup>, la luminescence<sup>28,29</sup> ou l'optique non linéaire.<sup>30-34</sup> A chaque fois, la bistabilité rédox et les propriétés particulières du synthon  $\text{Fe}(\text{Cp}^*)(\text{dppe})$  ont été mises à profit pour valoriser ces molécules d'intérêt.<sup>35-44</sup>

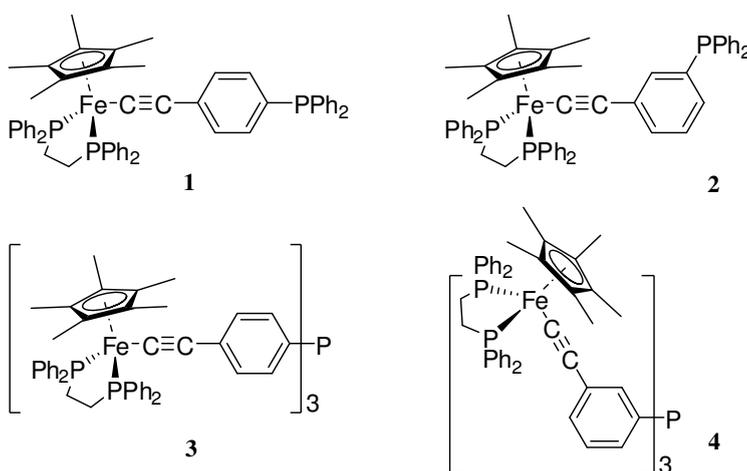


Schéma 1 : exemples de complexes mono et trimétalliques.

Dans ce chapitre, dont l'objectif est la synthèse et la caractérisation des triarylphosphines organométalliques neutres **1-4** (Schéma 1) et oxydées  $1[\text{PF}_6]-4[\text{PF}_6]_3$ , diverses stratégies de synthèses sont envisageables. Il est important de savoir que, quelle que soit la méthode de synthèse utilisée pour accéder aux produits, ceux-ci seront d'abord obtenus sous leur forme

réduite : des complexes Fe(II) à 18 électrons, neutres et diamagnétiques.<sup>8,45-47</sup> Une fois leur caractérisation spectroscopique et structurale effectuée, ils sont alors isolés sous leur forme oxydée : l'oxydation chimique du métal génère des complexes Fe(III) radicalaires cationiques à 17 électrons, donc paramagnétiques.<sup>8,47,48</sup> Cela nous permet de mettre en évidence la stabilité thermodynamique et cinétique des métalloligands oxydés, puisqu'il y a beaucoup d'exemples dans la littérature de complexes cationiques à couche ouverte qui évoluent irréversiblement après oxydation pour donner des produits diamagnétiques stables. C'est le cas, entre autres, des complexes de ruthénium analogues et de certains complexes de fer, en particulier, de l'acétylure Fe(Cp\*)(dppe)C≡CH (**9**).<sup>2,4,47,49-52</sup>

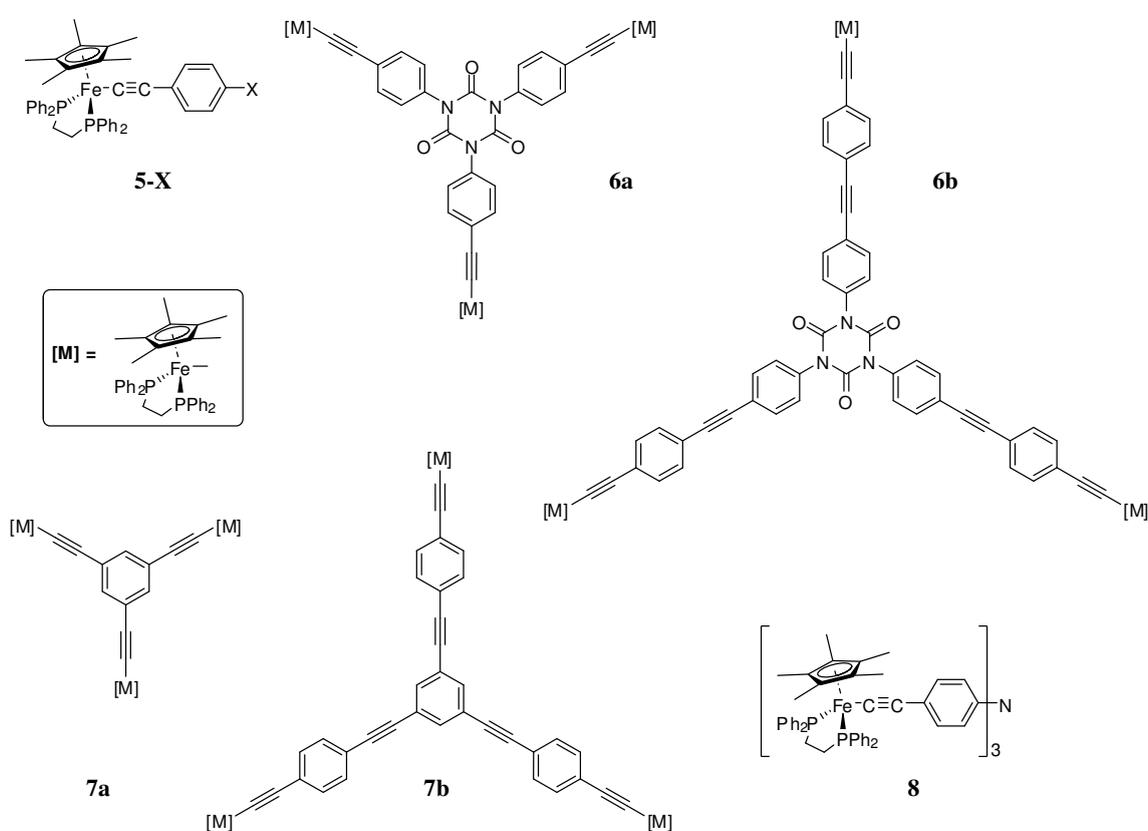


Schéma 2 : exemples de complexes mono et trimétalliques.

Nous allons alors nous appuyer sur les résultats expérimentaux disponibles, pour caractériser nos métalloligands et mieux comprendre leurs propriétés électroniques. En d'autres mots, les monométalliques neutres **1** (*para*) et **2** (*mé*ta) et oxydés **1**[PF<sub>6</sub>]-**2**[PF<sub>6</sub>] seront comparés à une famille de composés analogues **5-X**[PF<sub>6</sub>]<sub>n</sub> (n = 0, 1),<sup>27,45,53-58</sup> alors que les trimétalliques **3** (*para*) et **4** (*mé*ta) seront comparés, sous leurs deux états d'oxydation, avec divers complexes de symétrie C<sub>3v</sub> préalablement synthétisés : les composés **6a-6b**,<sup>34</sup> **7a-7b**,<sup>7,12,23,30,32</sup> ou **8** (Schéma 2).<sup>27</sup>

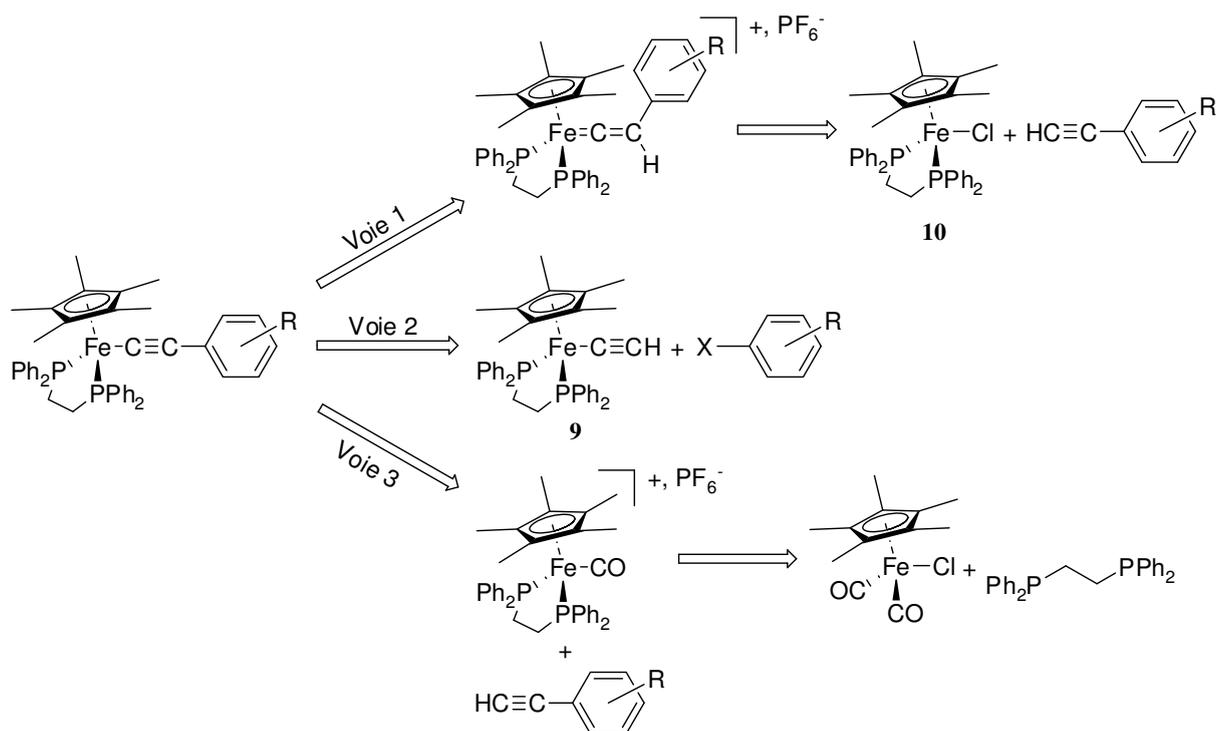


Schéma 3 : différentes voies de synthèse possibles

Concernant la stratégie de synthèse à suivre pour accéder aux molécules visées d'une manière efficace, plusieurs voies de synthèse semblaient possibles (Schéma 3) : soit par complexation de l'alcyne vrai sur le centre métallique en présence d'un sel dissociant pour former le vinylidène qui donnera, après déprotonation, l'acétylure en question (voie 1),<sup>8</sup> ou bien par un couplage de type Sonogashira entre l'alcyne organométallique  $\text{Fe}(\text{Cp}^*)(\text{dppe})\text{C}\equiv\text{CH}$  (**9**) et un halogénure d'aryle (voie 2).<sup>8,45</sup> L'avantage de cette deuxième méthode, nommée « métalla-Sonogashira », est essentiellement la possibilité de contourner les contraintes pratiques liées à l'instabilité de l'alcyne vrai engagé, ou à son manque de réactivité.<sup>9,17,29,38,43</sup> En revanche, cette voie est limitée à une petite échelle au plan synthétique, et nécessite l'obtention préalable du complexe **9**. De plus, elle présente parfois des problèmes au niveau de la purification, et du temps réactionnel nécessaire quand l'halogénure d'aryle impliqué est fonctionnalisé par des substituants électrodonneurs de type amine par exemple.<sup>45</sup> Ces limitations sont donc à prendre très sérieusement en compte quand trois couplages simultanés sur un même cœur aryle ont lieu, pour aboutir aux ligands trimétalliques. En plus de ces deux approches, une méthode de synthèse « *one pot* » par photolyse, mettant en jeu le complexe  $\text{Fe}(\text{Cp}^*)(\text{CO})_2\text{Cl}$ , le ligand dppe et l'alcyne vrai dans une base en présence du sel dissociant, a été développée récemment.<sup>46</sup> Dans ce cas, il y a formation « *in situ* » de l'espèce stable  $[\text{Fe}(\text{Cp}^*)(\text{dppe})(\text{CO})][\text{PF}_6^-]$  obtenue suite à un échange d'anions ( $\text{Cl}^-$  par  $\text{PF}_6^-$ ), départ d'un ligand carbonyle et complexation de la dppe. La photolabilisation de l'autre carbonyle génère

ensuite une espèce transitoire à 16 électrons  $[\text{Fe}(\text{Cp}^*)(\text{dppe})][\text{PF}_6]$ <sup>35</sup> qui favorise une complexation en mode  $\eta^2$  de l'alcyne, suivie immédiatement d'une migration 1,2 du proton alcyne pour former le vinylidène correspondant. Celui-ci sera déprotoné par la base pour donner l'acétylure envisagé. Cependant, malgré son originalité, cette méthode n'a jamais été utilisée pour synthétiser des complexes multinucléaires. L'inconvénient majeur de cette approche est essentiellement le fait qu'elle est également limitée à une petite échelle de synthèse, et qu'elle est adaptée uniquement pour des échantillons dilués (contrainte liée à la photolyse). Aussi, considérant la possibilité d'avoir des réactions secondaires suite à la photoexcitation des composés présents, notamment les alcynes organiques, nous avons préféré laisser cette méthode de côté et nous focaliser sur la voie de synthèse par complexation, car cette méthode est plus adaptée à la synthèse de grosses quantités (> 1 mmol). De plus, elle nous permet d'isoler un intermédiaire cationique essentiel qui est le vinylidène, ce qui devrait faciliter la purification des produits visés.

## II. Métalloligands à l'état Fe(II)

### A. Synthèse

Le mécanisme classique de la synthèse des acétylures par complexation est représenté par le Schéma 4, il consiste à faire réagir le complexe  $\text{Fe}(\text{Cp}^*)(\text{dppe})\text{Cl}$  (**10**)<sup>1</sup> avec l'alcyne libre en présence d'un sel dissociant (comme hexafluorophosphate de potassium :  $\text{KPF}_6$ ) qui génère un ion Fe(II) sous-coordiné à 16 électrons par simple échange d'anions.<sup>48</sup> Etant très réactive, cette espèce transitoire  $[\text{Fe}(\text{Cp}^*)(\text{dppe})][\text{PF}_6]$ ,<sup>35</sup> déficitaire en électrons, est stabilisée par la complexation en mode  $\eta^2$  de la triple liaison de l'alcyne (ainsi, le complexe formé est à 18 électrons). La prototropie, c'est-à-dire la migration du proton alcyne vers le carbone adjacent, génère alors un composé plus stable qui est le vinylidène correspondant. Sachant que le proton vinylidénique, situé en position  $\beta$  par rapport au métal, a un caractère acide, la réaction d'un vinylidène avec une base forte (telle que le tertiobutylate de potassium :  ${}^t\text{BuOK}$ ) conduit à la formation du complexe acétylure attendu.

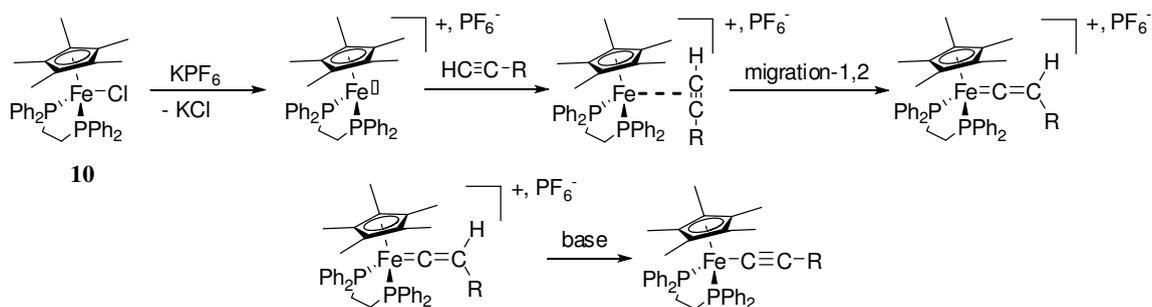


Schéma 4 : mécanisme détaillé de la méthode de synthèse

Que notre cible soit monométallique ou trimétallique, il s'agit toujours du même mécanisme qui se met en œuvre. Les différences liées à l'optimisation du protocole synthétique (quantité de matière, temps réactionnel, température...) ne changent en aucun cas le mécanisme de la réaction. Cette méthode générale a donc été appliquée pour la synthèse des complexes trimétalliques **3–4** ainsi que pour les complexes monométalliques **1–2**. Les composés organiques de départ **11–14**, triphénylphosphines fonctionnalisées par un (**11–12**) ou trois (**13–14**) alcynes terminaux, ont été préparées suivant une mode opératoire récemment mis au point dans le groupe (Schéma 5).<sup>59</sup>

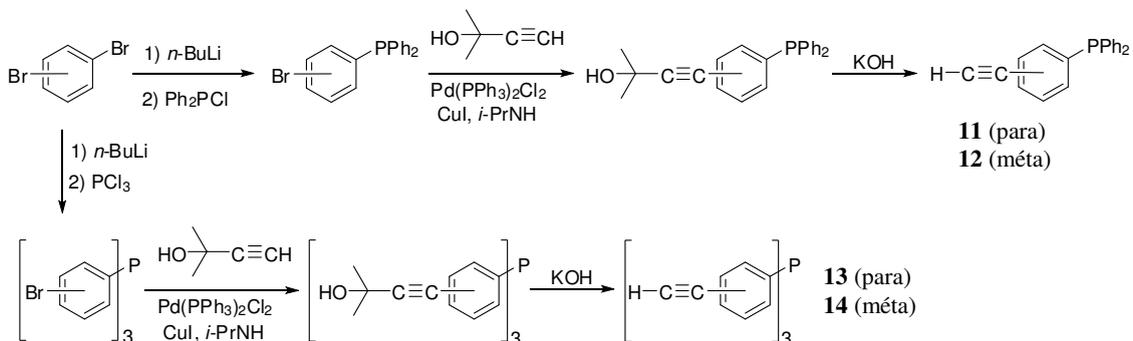


Schéma 5 : Synthèse des phosphines organiques **11–14**

### a. Ligands monométalliques **1** et **2**

En présence du sel dissociant  $KPF_6$ , La réaction du complexe **10** avec un excès (1,2 équivalents) de la phosphine organique monofonctionnée (*p*- $HC\equiv C-C_6H_4$ ) $PPh_2$  (**11**) ou (*m*- $HC\equiv C-C_6H_4$ ) $PPh_2$  (**12**) dans un mélange de THF et de MeOH (1:1) pendant 18 h à température ambiante (Schéma 6) conduit ainsi à la formation des vinylidènes **15**[ $PF_6$ ] (*para*) ou **16**[ $PF_6$ ] (*mé*ta).

Un ensemble de pics caractéristiques de **15**[ $PF_6$ ]-**16**[ $PF_6$ ] est observé en RMN  $^1H$ , incluant un singulet intense vers 1,5 ppm qui correspond aux protons du fragment  $Cp^*$ . Deux

multiplets caractéristiques des protons aliphatiques du groupement dppe (entre 2,4 et 3,0 ppm), ainsi qu'un singulet (entre 5 et 6 ppm) pour le proton vinyldénique, et un massif complexe dans la zone aromatique sont également observés. En RMN  $^{31}\text{P}$ , trois signaux sont détectés : un singulet vers 87 ppm pour les deux atomes P du groupement dppe, un autre singulet à  $-5$  ppm pour la phosphine libre et un septuplet à  $-144$  ppm caractéristique de l'anion  $\text{PF}_6^-$ . La déprotonation des vinyldènes s'est cependant avérée délicate. En effet, au cours des premiers essais réalisés avec  $^t\text{BuOK}$ , nous avons pu observer que la phosphine libre était très sujette à l'oxydation. En revanche, une base organique plus douce comme la DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène) permet de limiter cette oxydation indésirable. Bien que l'analyse du brut par RMN  $^{31}\text{P}$  indique également la présence d'une faible quantité de l'oxyde de phosphine dans ce cas, celle-ci peut être convenablement éliminée par chromatographie sur colonne de silice désactivée pour aboutir aux composés **1** et **2** purs avec un rendement de l'ordre de 72 %. Les différentes analyses de ces produits seront discutées dans la suite de ce chapitre.

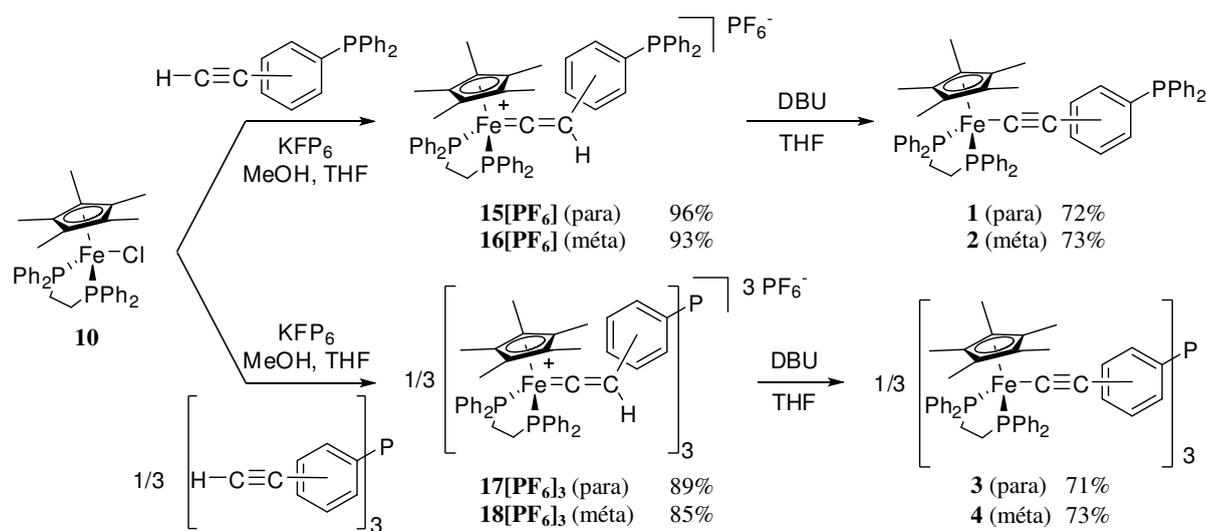


Schéma 6 : synthèse des métalloligands **1–4**

### b. Ligands trimétalliques **3** et **4**

Les composés trimétalliques **3** et **4** sont préparés en suivant la même stratégie de synthèse (Schéma 6). Il est à noter cependant que 48 h de réaction minimum sont nécessaires pour obtenir une conversion complète avec un excès du complexe **10** (3,2 équivalents) et du sel  $\text{KPF}_6$  (3,2 équivalents) par rapport à la phosphine organique trifonctionnalisée ( $p\text{-HC}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4$ ) $_3\text{P}$  (**13**) ou ( $m\text{-HC}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4$ ) $_3\text{P}$  (**14**). La réaction est donc plus lente dans ce cas et le

chauffage du milieu réactionnel à 40 °C a même été parfois indispensable pour accélérer la réaction, ou même l'initier.

Dans ce cas, les vinylidènes correspondants **17**[PF<sub>6</sub>]<sub>3</sub> (*para*) et **18**[PF<sub>6</sub>]<sub>3</sub> (*mé*ta) sont également isolés et identifiables par RMN : les pics obtenus en RMN <sup>1</sup>H et <sup>31</sup>P sont semblables à ceux décrits pour **15**[PF<sub>6</sub>]-**16**[PF<sub>6</sub>]. L'absence du signal vers 3,1 ppm relatif aux protons acétyléniques des phosphines organiques **13-14** montre clairement que tous les alcynes terminaux ont été métallés. De plus, aucun dédoublement de signaux en RMN <sup>1</sup>H n'a été observé, ce qui montre que tous les groupements analogues d'une même molécule sont équivalents d'un point de vue spectroscopique. Il est à noter que dans **17**[PF<sub>6</sub>]<sub>3</sub>, le signal en RMN <sup>31</sup>P correspondant à la phosphine libre est trop large pour être détecté.

Enfin, la déprotonation avec un excès de DBU et la purification par chromatographie sur colonne de silice désactivée fournissent les composés **3** et **4** purs avec des rendements de l'ordre de 71%.

Dans ce qui suit, l'analyse des quatre métalloligands **1-4** par RMN <sup>1</sup>H et <sup>31</sup>P, FTIR, voltammétrie cyclique et absorption UV-visible sera discutée, ainsi que les structures résolues par diffraction des rayons X des trois composés **1-3**.

## B. Caractérisation des métalloligands neutres

Comme nous l'avons mentionné auparavant, l'analyse des résultats expérimentaux obtenus s'appuie sur la comparaison avec différents complexes analogues. Il est facile à déduire que **1** constitue simplement un nouveau membre de la famille **5-X** (où X est cette fois-ci le groupement PPh<sub>2</sub>). Il est même possible de prévoir la réponse attendue pour ces deux composés,<sup>27,45,53-55</sup> grâce aux corrélations établies entre l'effet électronique du substituant X et certaines signatures spécifiques de ces complexes pour la plupart des méthodes d'analyse, comme l'absorption UV-Visible, la voltammétrie cyclique, la spectroscopie IR, etc...

Par contre, la situation est plus délicate pour les complexes **3** et **4** car il y a beaucoup moins de précédents sur lesquels s'appuyer : l'exemple le plus notable reste à ce jour la triphénylamine organométallique **8** (l'équivalent azoté de **3**).<sup>27</sup> Les octupoles **6a,b-7a,b**<sup>7,12,23,30,32,34</sup> sont eux-aussi des composés trimétalliques possédant la même symétrie C<sub>3v</sub> mais celle-là est centrée sur un cycle au lieu de l'être sur un atome. Ils ne permettent donc pas une comparaison tout à fait rigoureuse entre les différents composés. Au fur et à mesure de l'avancement de la discussion des résultats, des tableaux regroupant les données expérimentales seront introduits.

### a. Spectroscopie RMN

Comme pour les vinylidènes, les acétylures ont aussi leur propre signature : les spectres RMN  $^{31}\text{P}$  des différents produits présentent à chaque fois deux singulets (dans un rapport 2/1 pour les monométalliques, et 6/1 pour les trimétalliques). Le plus intense, détecté vers 100 ppm, correspond aux atomes P de la dppe, <sup>45</sup> et l'autre, localisé entre -5 et -6 ppm (sauf pour **4**, le signal est observé à -3,8 ppm mais cette différence ne nous semble pas anormale), correspond à l'atome P de la phosphine libre. En effet, ces déplacements chimiques demeurent comparables à celui de la triphénylphosphine (-5,5 ppm).

Que le composé soit mono ou trimétallique, les signaux caractéristiques en RMN du proton sont également détectés aux déplacements chimiques attendus. Les spectres indiquent toujours le singulet vers 1,5 ppm correspondant aux groupements Cp\*, suivi de deux multiplets relatifs aux protons méthyléniques de la dppe, le premier multiplet vers 1,80 ppm et l'autre vers 2,60 ppm. Malgré nos efforts, toute analyse fine des pics obtenus dans la région des aromatiques du spectre s'est avérée impossible à cause du recouvrement spectral des signaux. Ceci est dû à la présence d'un grand nombre de protons aromatiques et à leur couplage avec les atomes P adjacents, en particulier pour les groupements aryles liés à la phosphine terminale.

### b. Spectroscopie IR

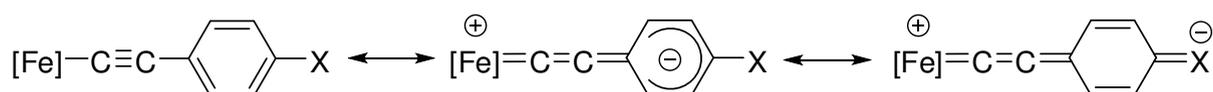


Schéma 7 : formes mésomères d'un complexe fer-acétylure

Actuellement, nous utilisons cette méthode d'analyse dans le but de détecter les bandes  $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$  de la molécule étudiée. Par exemple, pour la famille **5-X**, le mode d'élongation de la triple liaison  $\text{C}\equiv\text{C}$  est observé entre 2000 et 2060  $\text{cm}^{-1}$ . <sup>27,45,53-55</sup> La contribution du substituant X à la stabilisation partielle d'une des formes mésomères (Schéma 7) est à l'origine de la variation du nombre d'onde de cette bande d'un composé à l'autre. Ainsi, pour les complexes Fe(II), il a été établi qu'un groupement électroattracteur induit une baisse de  $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$  alors qu'un groupement donneur d'électrons provoque le contraire. Toutefois, la détection de la bande en question dans le domaine précisé en haut montre que le caractère de la triple liaison est dominant.

Par comparaison avec certaines références (en particulier le complexe **5-H**,  $\text{Fe}(\text{Cp}^*)(\text{dppe})\text{C}\equiv\text{CPh}$ ), le résultat des mononucléaires (Tableau 1) montre que le groupement  $\text{PPh}_2$  est légèrement électroattracteur. Dans certains cas, y-compris celui des complexes **1-4**, deux bandes d'absorption sont observées à la place d'une seule dans le domaine de fréquence précédemment indiqué. Que cette deuxième soit distincte ou cachée sous la forme d'un épaulement, elle ne résulte pas (i) d'un effet solide car elle est observée également en solution, ni (ii) de la présence de conformères car la barrière d'énergie de rotation autour d'une liaison simple est négligeable. La seule explication à son origine est l'existence d'un couplage de Fermi impliquant les vibrations acétyléniques.<sup>53</sup>

En accord avec la RMN qui ne révélait plus de protons acétylénique, l'absence de tout signal de type C–H dans les spectres des composés trimétalliques prouve qu'une triple métallation des ligands organiques **13-14** a effectivement eu lieu. Les bandes  $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$  de **3-4** sortent au même endroit que celles des analogues monométalliques respectifs, mais elles sont relativement plus larges : il s'agit possiblement d'un recouvrement des modes de vibration  $E$  et  $A_1$  actifs en IR.<sup>32</sup> Ainsi, la valeur de  $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$  pour **3** est de  $2048\text{ cm}^{-1}$ , c'est-à-dire identique à celle des complexes **1** et **8** (et également relativement proche de celle de **6a**, **7a** et **7b**).

Nous constatons donc que la spectroscopie IR nous permet de mettre en évidence la formation des acétylures **1-4** désirés, et que, comme attendu, les groupements P ou  $\text{PPh}_2$  sont légèrement électroattracteurs. Pour une évaluation plus quantitative de cet effet électronique, les autres techniques apporteront des renseignements complémentaires.

### c. Voltammétrie cyclique

Les mesures sont effectuées dans le dichlorométhane avec l'électrolyte support hexafluorophosphate de tétrabutylammonium  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}][\text{PF}_6]$  (0,1 M), à l'aide d'une électrode de travail et d'une contre-électrode de platine et d'une électrode de référence au calomel saturée (ECS). Le ferrocène, ayant un potentiel fixe de +0,46 V dans ces conditions, a été souvent utilisé comme référence interne pour corriger la valeur du potentiel mesuré.<sup>60</sup>

Pour les complexes de fer renfermant une chaîne phénylethynyle fonctionnalisée **5-X**, le potentiel  $E^0$  varie entre  $-0,28$  et  $+0,02$  V (vs. ECS).<sup>45,54,55</sup> Une vague réversible ( $1\text{ e}^-$  / noyau Fe) en voltammétrie cyclique (VC) indique qu'à l'échelle de temps de la mesure, le complexe est stable sous les deux états d'oxydation  $\text{Fe}^{\text{III}}$  et  $\text{Fe}^{\text{II}}$ , et donc que le processus est chimiquement réversible. Le produit de l'oxydation est apparemment thermodynamiquement stable.<sup>8</sup> Cette méthode permet d'évaluer avec précision l'influence du substituant sur le

potentiel d'oxydation du noyau Fe(II), donc l'effet électronique du premier. Cela a permis de trouver une corrélation – plus fiable – entre ces facteurs, qui se traduit par une diminution du potentiel d'oxydation avec l'augmentation du caractère donneur de X.<sup>45,54,55</sup>

La voltammétrie cyclique des mononucléaires (Tableau 1) montre une vague réversible située à  $-0,14$  V pour **1** et à  $-0,15$  V pour **2** (avec  $\Delta E_p = 0,08$  V pour les deux, ce paramètre représente la différence entre le potentiel d'oxydation  $E_a$  et le potentiel de réduction  $E_c$ ). Sachant que dans les mêmes conditions expérimentales le potentiel  $E^0$  de **5-H** est de  $-0,15$  V et celui de **5-NPh<sub>2</sub>** est de  $-0,20$  V,<sup>27</sup> les valeurs obtenues confirment que le substituant PPh<sub>2</sub> sur le cycle aromatique se comporte bien comme un groupement légèrement électroattracteur. Cet effet, moins prononcé en position *mé*ta qu'en position *para*, résulte du fait que la communication électronique entre le métal et le substituant est moins efficace lorsque ce dernier est localisé en position *mé*ta. Ces résultats sont en accord avec les facteurs d'Hammett établis pour PPh<sub>2</sub> ( $\sigma_p = 0,19$  et  $\sigma_m = 0,11$ ) et à NPh<sub>2</sub> ( $\sigma_p = -0,22$  et  $\sigma_m = 0,00$ ), ce dernier étant connu comme un groupement électrodonneur en *para*.<sup>61</sup>

Les voltammogrammes des trimétalliques présentent également une seule vague réversible : Celle-ci se trouve à  $-0,12$  V pour **3** ( $\Delta E_p = 0,12$  V) et à  $-0,13$  V pour **4** ( $\Delta E_p = 0,18$  V). Cela montre clairement que les trois centres métalliques d'une même molécule sont électroniquement quasi-équivalents et indépendants l'un de l'autre. Il n'y a donc aucune communication électronique entre eux détectable par voltammétrie cyclique, à travers la chaîne organique qui les relie, et plus précisément à travers l'atome de phosphore.

En revanche, deux oxydations distinctes ont été observées dans le cas de **8**. Ceci révèle l'existence d'un couplage électronique relativement significatif. Dans ce cas, la communication est assurée par le fragment organique à travers l'azote.<sup>27</sup> C'est la conséquence de la participation efficace du doublet électronique de l'azote à la communication grâce à l'hybridation  $sp^2$  de ce dernier. Il en résulte une molécule plane facilitant la délocalisation des électrons non appariés (ici, générés électrochimiquement). Par contre, les phosphines – en particulier les dérivés de la triphénylphosphine – ont tendance à adopter une géométrie tétraédrique<sup>62</sup> qui limite le recouvrement du doublet électronique du phosphore avec le réseau de la molécule, d'où une diminution, voire une inhibition, de la communication. Cet aspect sera également discuté dans la partie consacrée aux structures résolues par diffraction des rayons X des différents composés.

#### d. Absorption UV-Visible

Dans le domaine allant de 200 à 800 nm, le spectre d'absorption d'un acétylure peut renfermer des bandes relatives à différentes transitions, comme celles des transitions  $\pi-\pi^*$  ou  $n-\pi^*$  par exemple. Mais nous nous intéressons tout particulièrement à une bande du type MLCT (Metal to Ligand Charge Transfer) caractéristique des complexes riches en électrons. Celle-ci est souvent observée dans le visible avec les complexes **5-X** (parmi les transitions de plus basse énergie). Ainsi, cette bande est considérée responsable de la couleur du complexe, allant du rouge à l'orange, jusqu'au violet pour **5-NO<sub>2</sub>**. Il a été démontré que cette bande devient plus énergétique en présence d'un électrodonneur sur le cycle aromatique et elle sera détectée dans le domaine UV. Au contraire, la présence d'un électroattracteur induit un déplacement bathochrome puisqu'un transfert de charge vers le ligand à partir du métal est facilité dans ce cas.<sup>45,55</sup>

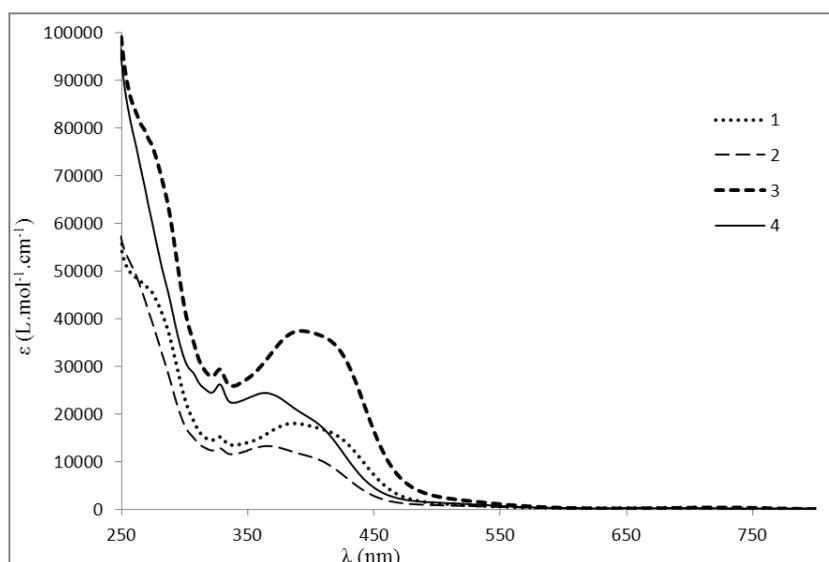


Figure 1 : spectres d'absorption UV-visible des métalloligands **1-4** dans le dichlorométhane

Les bandes MLCT (Figure 1) trouvées à 420 nm pour **1** et **3**, et à 400 nm pour **2** et **4**, confirment bien qu'un effet électroattracteur peut être attribué à la fonction diarylphosphine en considérant  $\text{Fe}(\text{Cp}^*)(\text{dppe})\text{C}\equiv\text{CPh}$  **5-H** comme référence (la bande MLCT correspondante est détectée à 350 nm dans le dichlorométhane).

Comparé à celui du monométallique correspondant, le signal d'un complexe trimétallique semble avoir la même allure tout en présentant des valeurs du coefficient  $\epsilon$  plus intenses, liées à la participation cumulée des trois noyaux Fe. D'un autre côté, une différence de 30 nm sépare la bande MLCT des isomères *para* de celle des isomères *mé*ta (420 et 400 nm

respectivement). Ce résultat nous semble logique puisqu'une communication électronique plus forte entre le métal et le groupement phosphine électroattracteur est attendue dans le cas d'une substitution en position *para*.

Composé	$\delta_{\text{dppe}}$ (ppm) <sup>a</sup>	$\delta_{\text{P}}$ (ppm) <sup>a</sup>	$\nu_{\text{C=CFe}}$ (cm <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>	$E^\circ$ [ $\Delta E_{\text{p}}$ ] (V) <sup>c</sup>
<b>PPh<sub>3</sub></b>	/	-5,5	/	/
<b>1</b>	100,1	-5,4	2048 (vs), 2018 (m)	-0,14 [0,08]
<b>2</b>	100,1	-5,9	2068 (m), 2034 (vs)	-0,15 [0,08]
<b>3</b>	100,3	-5,3	2048 (vs), 2015 (sh)	-0,12 [0,12]
<b>4</b>	100,1	-3,8	2068 (sh), 2035 (vs)	-0,13 [0,18]
<b>5-H</b>	101,7	/	2053 (s)	-0,15 [0,08]
<b>5-CN</b>	100,9	/	2047 (s), 2028 (s)	-0,05 [0,08]
<b>5-OMe</b>	101,8	/	2062 (s)	-0,21 [0,15]
<b>5-NPh<sub>2</sub></b>	101,6	/	2062 (s)	-0,20 [0,09] / 0,76 [0,07] <sup>d</sup>
<b>6a</b>	101,8	/	2043 (s)	-0,12 [0,08]
<b>7a</b>	101,3	/	2050 (s)	-0,25 [0,07] / -0,13 [0,06] / 0,00 [0,07] <sup>e</sup>
<b>7b</b>	100,9	/	2046 (vs), 2039 (s)	-0,15 [0,11]
<b>8</b>	101,8	/	2048 (vs)	-0,23 [0,06] / -0,15 [0,13] / +0,76 [0,09] <sup>d,e</sup>

<sup>(a)</sup> Dans C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> ( $\pm 0,2$  ppm) <sup>(b)</sup> Pastille KBr ( $\pm 2$  cm<sup>-1</sup>) <sup>(c)</sup> Valeur du potentiel ( $\pm 5$  mV) <sup>(d)</sup> Le potentiel +0,76 V correspond au groupement électroactif NPh<sub>2</sub> <sup>(e)</sup> La multiplicité des signaux correspondants au couple Fe<sup>III</sup>/Fe<sup>II</sup> est due au couplage électronique entre les différents noyaux métalliques d'une même molécule.

Tableau 1 : données RMN <sup>31</sup>P, IR et VC de quelques complexes mono- et trimétalliques

### e. Structures radiocristallographiques des métalloligands 1–3

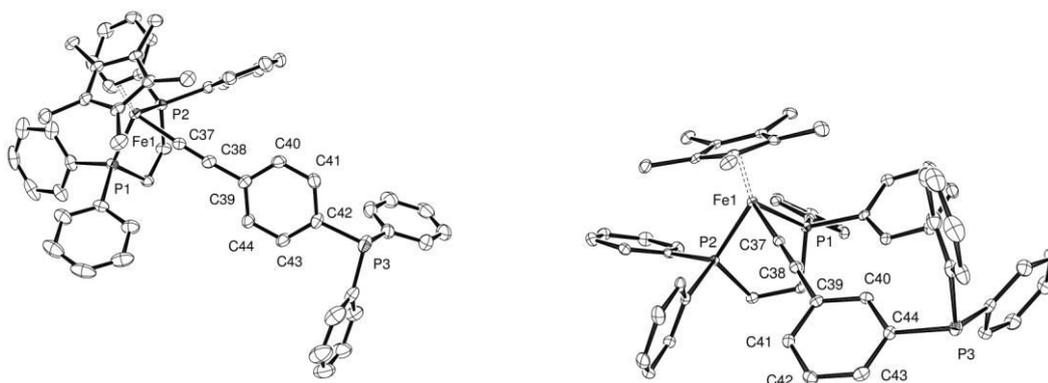


Figure 2 : structures radiocristallographiques des métalloligands **1** (gauche) et **2** (droite)

La structure des composés **1–3** a été résolue par diffraction des rayons X sur monocristal. Les cristaux sont obtenus par diffusion lente d'un contre-solvant (*n*-pentane, Et<sub>2</sub>O, MeOH...) dans une solution du composé (dichlorométhane ou chloroforme). Comme souvent observé pour des complexes mononucléaires, **1** et **2** (Figure 2) cristallisent respectivement dans des systèmes triclinique et monoclinique (Tableau 2), ayant des groupes d'espace centrosymétriques (P-1 et P2<sub>1</sub>/n). Dans ce contexte, **3** (Figure 3) est plus original parce qu'il cristallise dans un système trigonal avec un groupe d'espace R-3.

Dans ces composés, l'atome Fe adopte toujours une géométrie pseudo-octaédrique de type « tabouret de piano » habituelle. Le ligand Cp\*, situé à 1,74 Å du métal, occupe trois sites de coordination. Les trois autres sites sont occupés par les ligands dppe et acétylure. L'angle formé par les deux atomes P et le métal est légèrement inférieur à 90 ° et le ligand acétylure présente une linéarité attendue : l'angle Fe-C<sub>α</sub>-C<sub>β</sub> varie entre 176,56 ° et 178,0 ° et l'angle C<sub>α</sub>-C<sub>β</sub>-C<sub>ipso</sub> entre 169,2 ° et 177,37 avec une liaison C≡C de 1,22 Å. Les valeurs des angles et des longueurs de liaisons sont tout à fait classiques, elles sont regroupées dans un tableau à la fin du chapitre (Tableau 4).<sup>1,8,45,54,55</sup>

Une comparaison entre la structure de **1** et celle de **5-NPh<sub>2</sub>** montre que l'angle C<sub>42</sub>-P<sub>3</sub>-C<sub>Ph</sub> du premier est de 101 ± 1 ° alors que l'angle homologue (C-N-C<sub>Ph</sub>) de l'autre est de 120 ± 2 °. Cela démontre que ce dérivé de la triphénylphosphine adopte une géométrie pseudo-tétraédrique autour de l'atome P, contrairement au dérivé de la triphénylamine **5-NPh<sub>2</sub>** où l'azote présente une géométrie plane.<sup>27</sup>

La structure de la triphénylphosphine organique révèle, elle-aussi, une géométrie tétraédrique autour du phosphore et des liaisons P–C de l'ordre de 1,837 Å, tout comme les deux métalloligands mononucléaires **1** et **2**.<sup>62,63</sup>

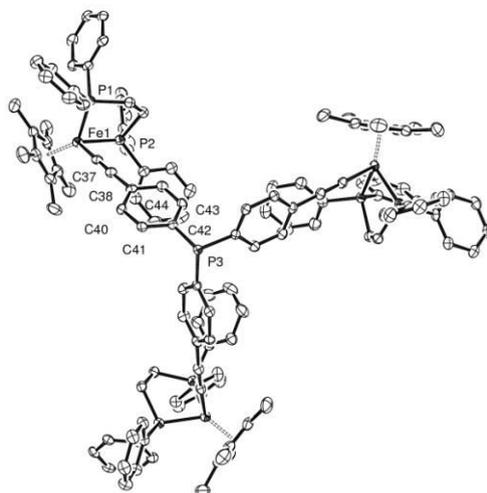


Figure 3 : structure radiocristallographique du métalloligand **3**

Afin d'évaluer les propriétés stériques des ligands, une estimation de l'angle de cône des phosphines a été effectuée. Il s'agit de créer un atome fictif aligné avec le barycentre des trois atomes C(*ipso*) et l'atome P à 2,28 Å du dernier. L'angle mesuré est celui du plus grand cône formé par l'atome fictif et l'atome les plus éloigné, tout en considérant un rayon de Van der Waals de 1,09 Å pour l'atome d'hydrogène.<sup>64,65</sup>

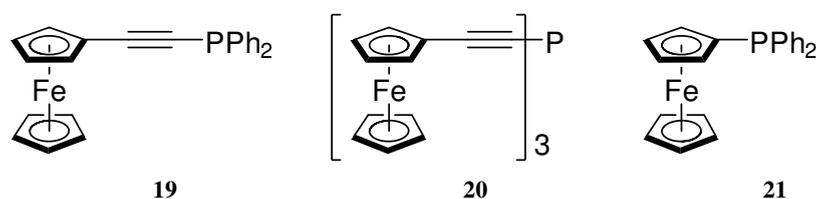


Schéma 8 : phosphines organométalliques fonctionnalisées par des ferrocènes

Un angle de 186 °, signalant un encombrement stérique fort, est mesuré pour la phosphine trimétallique **3**, de 151 ° pour la phosphine monométallique **1** et de 136 ° pour l'autre phosphine monométallique **2**. Les valeurs reportées de  $\Theta_T$  pour des phosphines organométalliques fonctionnalisées par des groupements ferrocène, comme Fc–C≡CPPh<sub>2</sub> (**19**)

et  $(\text{FcC}\equiv\text{C})_3\text{P}$  (**20**), sont de  $168^\circ$  et  $175^\circ$  respectivement (Schéma 8).<sup>66,67</sup> Et pour  $\text{FcPPh}_2$  (**21**), les valeurs reportées sont situées entre  $155^\circ$  et  $173^\circ$  (avec  $\text{Fc} : [\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-}] = \text{ferrocényl}$ ).<sup>68-72</sup>

En s'appuyant sur la valeur de  $\Theta_T$  de **3** et de  $\text{PPh}_3$  ( $145^\circ$ ), et en appliquant la méthode de Tolman pour estimer l'angle de cône d'une phosphine asymétrique à partir des phosphines symétriques correspondantes, une valeur de  $159^\circ$  a également été calculée pour **1**.<sup>62</sup> Cette valeur est raisonnablement en accord avec celle déterminée par la mesure de l'angle sur la structure elle-même.

L'angle de cône relatif à **2** (inférieur à celui de  $\text{PPh}_3$ ) n'est pas surprenant puis que la structure présente un repliement où le fragment organométallique est partiellement caché à l'intérieur du cône. La possibilité d'avoir ce repliement dans le cas de **4** nous empêche d'estimer, d'une manière fiable, une valeur de son angle de cône.

	<b>1</b>	<b>5-NPh<sub>2</sub></b>	<b>2</b>	<b>2[PF<sub>6</sub>]</b>	<b>3</b>
Formule	C <sub>56</sub> H <sub>53</sub> Fe <sub>1</sub> P <sub>3</sub>	C <sub>56</sub> H <sub>53</sub> Fe <sub>1</sub> NP <sub>2</sub>	C <sub>56</sub> H <sub>53</sub> Fe <sub>1</sub> P <sub>3</sub>	C <sub>56</sub> H <sub>53</sub> F <sub>6</sub> Fe <sub>1</sub> P <sub>4</sub>	C <sub>132</sub> H <sub>129</sub> Fe <sub>3</sub> P <sub>7</sub>
Fw	874.74	857.78	874.74	1019.71	2099.69
cryst. syst.	triclinic	monoclinic	monoclinic	Monoclinic	trigonal
space group	P-1	P2 <sub>1</sub> /n	P2 <sub>1</sub> /n	Pn	R-3
<i>a</i> (Å)	10.9204(5)	10.7646(4)	12.2780(4)	12.3940(6)	24.5857(9)
<i>b</i> (Å)	11.1057(4)	32.2519(8)	21.9742(10)	11.9823(6)	24.5857(0)
<i>c</i> (Å)	20.2650(7)	13.6095(5)	16.8487(7)	16.4380(9)	34.7513(13)
<i>α</i> (deg)	102.848(2)	90.0	90.0	90.0	90.0
<i>β</i> (deg)	94.335(2)	104.140(3)	103.994(2)	93.027(3)	90.0
<i>γ</i> (deg)	107.709(2)	90.0	90.0	90.0	120.0
V(Å <sup>3</sup> )	2255.33(15)	4581.8(3)	4410.9(3)	2437.8(2)	18191.4(8)
Z	2	4	4	2	6
D <sub>(calcd)</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.288	1.244	1.317	1.389	1.15
crystal size (mm)	0.50×0.36×0.20	0.54×0.30×0.04	0.24×0.10×0.07	0.57×0.26×0.14	0.46×0.31×0.20
F(000)	920	1808	1840	1058	6624
abs. coeff. (mm <sup>-1</sup> )	0.479	0.437	0.489	0.502	0.493
number total refl.	26746	39491	46370	19502	46747
number unique refl.	10236	10384	10013	10348	9269
number obs. refl. [I > 2σ(I)]	8458	6667	7719	9370	7935
R(int)	0.0350	0.0606	0.0875	0.0386	0.0397
final R	0.038	0.0513	0.050	0.045	0.044
R <sub>w</sub>	0.094	0.1244	0.094	0.102	0.109
Goodness of fit / F <sup>2</sup> (S <sub>w</sub> )	1.079	1.036	1.031	1.030	1.074

Tableau 2 : collecte de données et paramètres de résolution de différents acétylures

### III. Métalloligands à l'état Fe(III)

#### A. Synthèse

L'étude électrochimique par voltammétrie cyclique de métalloligands **1–4** montre des systèmes chimiquement réversibles à l'échelle de temps de la mesure ; c'est une indication que l'espèce Fe(III) formée à l'électrode après oxydation chimique est stable.

A l'aide d'un oxydant chimique approprié, il est donc possible d'oxyder le centre Fe(II) d'un acétylure pour donner un complexe Fe(III) radicalaire cationique paramagnétique à 17 électrons. Le métal étant dans un environnement pseudo-octaédrique (bas spin), il en résulte un radical de spin électronique ( $S = 1/2$ ) à couche ouverte, ce qui permet de caractériser les complexes obtenus avec des techniques spécifiques à ce genre de produits (par exemple la RMN paramagnétique, la RPE, l'absorption PIR, etc...).<sup>8,56–58</sup>

En général, les complexes du type **5-X[PF<sub>6</sub>]** sont thermodynamiquement stables. Il est donc possible de les isoler et de les manipuler, même si leur sensibilité à l'oxygène pouvant être présent dans le milieu est beaucoup plus élevée que celle des précurseurs neutres.<sup>73</sup>

Comme nous l'avons mentionné auparavant, le ferrocène nous sert de référence interne dans les mesures de voltammétrie cyclique pour corriger les potentiels obtenus. Le couple rédox du Fe(Cp)<sub>2</sub> a précisément une valeur théorique de + 0,46 V dans les conditions expérimentales.<sup>60</sup> Comme présenté ci-dessus, le potentiel  $E^0$  des métalloligands **1–4** se situe (après correction) entre –0,15 et –0,12 V. La différence entre les différents couples nous permet de constater que le cation [Fe(Cp)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> se comportera aisément comme oxydant vis-à-vis des complexes acétylures **1–4**. Ainsi, le sel hexafluorophosphate de ferricinium [Fe(Cp)<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>] a été choisi pour oxyder ces complexes acétylures.

##### a. Ligands monométalliques **1[PF<sub>6</sub>]** et **2[PF<sub>6</sub>]**

Pour éviter des contraintes pratiques liées à la purification des métalloligands cationiques, un léger excès des complexes Fe(II) **1** ou **2** par rapport à l'oxydant est engagé dans la réaction. Des analyses simples montrent qu'une conversion totale est obtenue après 1 h mais qu'un sous-produit, le vinylidène correspondant, est détecté (< 5%) lorsque le THF est utilisé comme solvant (Schéma 9). Le remplacement de ce dernier par le dichlorométhane permet d'éviter ce problème lié à la présence d'une source potentielle de radicaux hydrogène dans le THF. Il s'agit probablement d'une faible teneur d'eau ou des traces de solvants différents.

En effectuant la réaction dans le dichlorométhane, le mélange obtenu est alors composé du complexe acétylure oxydé (un sel de  $\text{PF}_6^-$ ), du ferrocène et une petite quantité du précurseur neutre. Ainsi, la purification de nos cibles s'est avérée facile et les cations  $\mathbf{1}[\text{PF}_6]$  et  $\mathbf{2}[\text{PF}_6]$  sont obtenus purs avec un rendement de 95%.

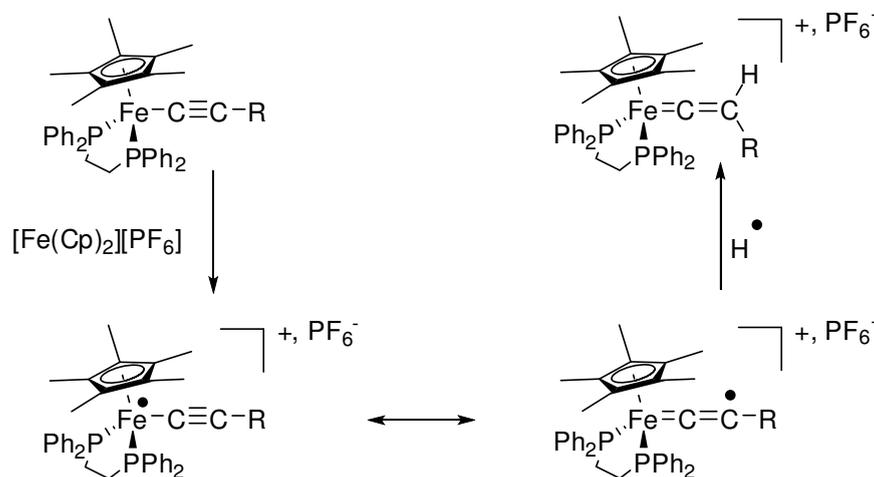


Schéma 9 : mécanisme proposé de la formation du vinylidène par oxydation de l'acétylure

### b. Ligands trimétalliques $\mathbf{3}[\text{PF}_6]_3$ et $\mathbf{4}[\text{PF}_6]_3$

L'oxydation de  $\mathbf{3}$  ou  $\mathbf{4}$  est une opération délicate qui nécessite un contrôle particulier au niveau de la stœchiométrie des réactifs, car il suffit d'avoir un léger excès d'un réactif par rapport à l'autre pour obtenir un mélange de cations organométalliques inséparables. Il faut donc faire réagir un trimétallique avec exactement trois équivalents du sel de ferricinium dans le dichlorométhane pendant 1 h pour aboutir aux trications  $\mathbf{3}[\text{PF}_6]_3$  et  $\mathbf{4}[\text{PF}_6]_3$ . Ceux-ci sont isolés avec un rendement de 90%.

L'analyse de ces complexes Fe(III)  $\mathbf{1}[\text{PF}_6]$ – $\mathbf{4}[\text{PF}_6]_3$  « cationiques radicalaires paramagnétiques » sera discutée dans la suite de ce chapitre. La structure radiocristallographique de  $\mathbf{2}[\text{PF}_6]$  résolue par diffraction des rayons X sur monocristal sera décrite et comparée avec celle de  $\mathbf{2}$ .

## B. Caractérisation des métalloligands cationiques

La même démarche sera suivie en étudiant les métalloligands à l'état Fe(III) : nous allons les comparer avec des analogues connus. Il existe également des corrélations pour la plupart des méthodes d'analyse, comme l'absorption UV-Visible et PIR, la spectroscopie IR, etc... D'autres méthodes spécifiques aux espèces radicalaires, à savoir la spectroscopie RPE et la RMN  $^1\text{H}$  paramagnétique, seront discutées en détails

Par expérience, nous sommes capables de prévoir quelques caractéristiques des complexes attendus : <sup>8,25,27,45,53,56-58</sup> (a) le métal adopte une géométrie pseudo-octaédrique. Avec des ligands à champ fort, il est donc de configuration bas spin, ce qui implique que le spin du Fe(III) est de  $\frac{1}{2}$ . (b) Le radical correspondant est localisé majoritairement sur le métal avec une densité de spin positive importante sur le carbone en position  $\beta$  par rapport au métal, et sur les carbones *ortho/para* du phényle adjacent.

### a. Voltammétrie cyclique

Toujours dans les mêmes conditions expérimentales, la voltammétrie cyclique des produits oxydés n'a pour but que de confirmer leur stabilité thermodynamique. Pour un système réversible (ce qui est souvent le cas des acétylures), l'information apportée est la suivante : en partant du complexe oxydé Fe(III), il est possible électrochimiquement de réduire le(s) noyau(x) Fe et de le(s) réoxyder réversiblement, tout en obtenant une signature identique à celle de l'analogue Fe(II). En d'autres termes, la réversibilité électrochimique observée est la signature de la réversibilité chimique caractéristique des acétylures.

De plus, cette technique met en évidence la présence d'espèces électroactives comme certains réactifs ou produits de la réaction d'oxydation, à savoir le ferrocène et le ferricinium, ou éventuellement des produits de décomposition du produit principal. C'est donc une technique indicative de la pureté des produits oxydés isolés. Concernant les cations  $1[\text{PF}_6]-4[\text{PF}_6]_3$ , les voltammogrammes obtenus sont identiques à ceux observés pour les neutres, aucune décomposition n'est à signaler.

### b. Spectroscopie IR

Suite à l'oxydation, une baisse de la fréquence de la triple liaison est en général observée. Elle est due à la délocalisation de la lacune électronique le long de la chaîne carbonée, et en

particulier sur le cycle aromatique adjacent à la triple liaison. Par conséquent, cette dernière aura un indice de liaison plus faible, ce qui se traduit par une baisse du mode de vibration d'élongation  $\nu_{C\equiv C}$ .<sup>27,45,53,56</sup> N'oublions pas, dans le cas de nos phosphines, qu'une participation du doublet électronique du phosphore à la délocalisation électronique est probable. Bien que faible, ce phénomène contribue à affaiblir davantage la liaison en question (Schéma 10).

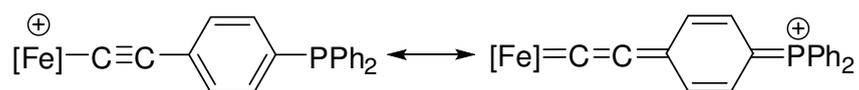


Schéma 10 : formes mésomères d'un complexe fer-acétylure oxydé

Inversement à ce qui a été établi pour les complexes Fe(II), le nombre d'onde va donc baisser par rapport à **5-H[PF<sub>6</sub>]**, lorsque le pouvoir donneur du substituant augmente. Les valeurs trouvées pour **1[PF<sub>6</sub>]** et **2[PF<sub>6</sub>]** (1993 et 2000 cm<sup>-1</sup> respectivement) confirment ce fait. Par ailleurs, il semble qu'une meilleure communication, entre le substituant et le métal, a lieu avec l'isomère *para* (Tableau 3). Des valeurs proches ont été trouvées pour les trimétalliques correspondants (1988 et 2000 cm<sup>-1</sup> pour **3[PF<sub>6</sub>]<sub>3</sub>** et **4[PF<sub>6</sub>]<sub>3</sub>** respectivement). L'existence de deux modes de vibration (*E* et *A<sub>g</sub>*) ne change rien à l'interprétation basée sur le Schéma 10.

### c. Spectroscopie RPE

Cette méthode est indispensable pour déterminer les propriétés du radical formé et son comportement au sein de son milieu. Une relaxation immédiate et rapide du spin électronique a lieu à température ambiante, ce qui rend la mesure en solution impossible. Pour cela, nous procédons à une mesure à basse température (environ 70 K) où la solution se transforme en verre gelé. Ainsi, en figeant les molécules, la relaxation du spin du radical devient beaucoup plus lente et peut être observée. La mesure donne lieu à un signal formé d'un tenseur *g* à trois composants, correspondant à un radical rhombique anisotrope et localisé majoritairement sur le métal, comme attendu pour un complexe d<sup>5</sup> Fe<sup>III</sup> bas-spin.

Les valeurs de l'anisotropie  $\Delta g$  et de la moyenne  $\langle g \rangle$  donnent des renseignements sur l'interaction du radical avec son entourage au sein de la molécule, plus précisément avec la chaîne carbonée C≡C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-X : pour une série de molécules analogues possédant les mêmes orbitales frontières, une meilleure délocalisation du radical sur celle-ci améliore le caractère

isotrope et induit une baisse de  $\Delta g$  et de  $\langle g \rangle$ . A noter que cet effet devient de plus en plus prononcé avec des groupements X électrodonneurs.<sup>8,56</sup>

composé	$\nu_{C=C}$ (cm <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	$\lambda_{LF}$ (nm) <sup>b</sup>	$g_1$ <sup>c</sup>	$g_2$ <sup>c</sup>	$g_3$ <sup>c</sup>	$\Delta g$	$\langle g \rangle$
<b>1[PF<sub>6</sub>]</b>	1993	1879 (80)	1,969	2,027	2,495	0,526	2,164
<b>2[PF<sub>6</sub>]</b>	2000	1857 (110)	1,972	2,027	2,470	0,498	2,156
<b>5-H[PF<sub>6</sub>]</b>	2021/1988	1846 (90)	1,975	2,033	2,464	0,489	2,157
<b>5-NPh<sub>2</sub>[PF<sub>6</sub>]</b>	1965	1704 (400)	1,988	2,034	2,349	0,361	2,124
				$g$ <sup>c</sup>		$\Delta H_{pp}$ (G) <sup>d</sup>	
<b>3[PF<sub>6</sub>]<sub>3</sub></b>	1988	1863 (340)		2,116		445	
<b>4[PF<sub>6</sub>]<sub>3</sub></b>	2000	1863 (320)		2,137		377	
<b>7a[PF<sub>6</sub>]<sub>3</sub></b>	2010	1851 (540)		2,13		330	
<b>8[PF<sub>6</sub>]<sub>3</sub></b>	1965	1777 (1200)		2,061		/	

<sup>(a)</sup> Pastille KBr ( $\pm 2$  cm<sup>-1</sup>) <sup>(b)</sup> (Coefficient d'extinction molaire  $\epsilon$  en M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>) <sup>(c)</sup> Mesure effectuée avec une solution du produit dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/1,2-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> (50/50) gelée à 70 K <sup>(d)</sup> Séparation entre deux pics.

Tableau 3 : données IR, PIR et RPE de quelques complexes mono- et trimétalliques

Les valeurs trouvées pour nos monoradicaux (Tableau 3) confirment ce que nous avons précédemment déduit à propos du comportement de PPh<sub>2</sub>. Signalons qu'aucune structure hyperfine relative au couplage entre le spin et les deux noyaux P adjacents n'a été observée.

Les complexes triradicaux ont donné des signaux plus larges à des valeurs de  $g$  proches de 2,11. Ceci est indicatif d'un caractère plus isotrope dû à leur nature triradicalaire. Leur largeur révèle une relaxation du spin plus rapide, suggérant l'existence d'interactions spin-spin intramoléculaires.<sup>16,74</sup> Pour information, les spectres des triradicaux **7a[PF<sub>6</sub>]<sub>3</sub>** et **8[PF<sub>6</sub>]<sub>3</sub>** comportent également un seul signal très large où les différents tenseurs sont confondus et non identifiables.<sup>23,27</sup> Ceci est la traduction d'un couplage magnétique entre les spins électroniques non appariés, observé par ailleurs (mesures SQUID), avec ces complexes multiradicaux.<sup>22,58</sup>

#### d. Absorption UV-Visible et PIR

D'une manière qualitative, un spectre d'absorption UV-Visible d'un complexe Fe(III) met en jeu de nouvelles bandes d'une allure caractéristique et manifestation de plus faible intensité que celles d'un analogue non oxydé (voir l'agrandissement sur la figure 4). Cette série de nouvelles bandes étalée sur toute la gamme du visible est responsable de la coloration très foncée et très intense des acétylures oxydés (bleu, vert ou noir).

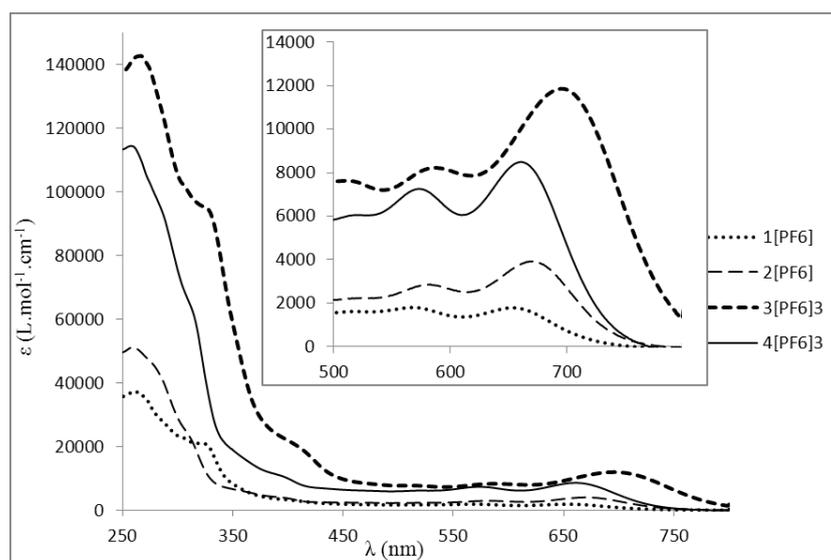


Figure 4 : spectres d'absorption UV-visible des métalloligands  $1[PF_6]$ – $4[PF_6]_3$  dans le dichlorométhane

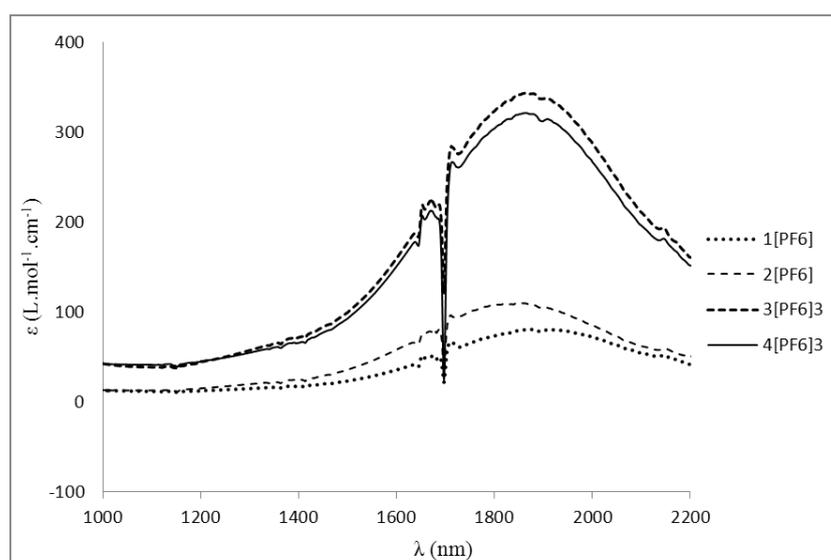


Figure 5 : spectres d'absorption PIR des métalloligands  $1[PF_6]$ – $4[PF_6]_3$  dans le dichlorométhane

Plus précisément, nous remarquons la disparition de la bande MLCT caractéristique des complexes Fe(II) et l'apparition d'une bande LMCT (Ligand to Metal Charge Transfer) à plus basse énergie du spectre. Inversement à la MLCT, le transfert de charge se fait ici à partir du ligand vers le métal (déficient en électrons).

Ainsi, dans **5-X**, lorsque X est de type amino (NH<sub>2</sub>, NMe<sub>2</sub>, NPh<sub>2</sub>...), il a été observé que la LMCT devient moins énergétique et plus intense. Elle est déplacée de manière bathochrome dans le proche IR pour se localiser entre 800 et 1100 nm : l'énergie et l'intensité de la bande varient donc en fonction de la substitution. Le coefficient d'extinction molaire  $\epsilon$  et la longueur d'onde  $\lambda$  augmentent avec le caractère donneur de X.<sup>27,45,56</sup>

En allant encore plus loin dans le domaine IR (jusqu'à 3300 nm), il est possible de détecter la bande de champ de ligands, aussi notée « LF » (Ligand Field) entre 1500 et 2000 nm. Etant formellement interdite par la règle de Laporte, cette bande caractéristique des acétylures à l'état oxydé uniquement est de faible énergie et de faible intensité. Elle est soumise également à l'effet électronique du substituant qui influence son intensité d'une manière identique à celle de la LMCT. En revanche, la longueur d'onde de la transition est inversement influencée. En effet, les bandes LF les plus intenses sont également les plus énergétiques (comme celle du complexe **5-NMe<sub>2</sub>**,  $\epsilon = 427 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ,  $\lambda = 1588 \text{ nm}$ ).<sup>27,45,56</sup>

Toutes les différences en spectroscopie d'absorption entre les complexes neutres et oxydés sont dues à la stabilisation des orbitales moléculaires des complexes suite à l'oxydation. Il en résulte (i) une augmentation de l'énergie de la transition MLCT et, par conséquent, elle ne sera plus perceptible dans la gamme habituelle, (ii) une baisse de l'énergie de la transition LMCT permise par symétrie et de la transition interdite LF qui seront détectables dans le visible et le PIR. De ce fait, l'effet du substituant X sur cette stabilisation n'est pas négligeable et il est à l'origine de toutes les observations, en termes de spectroscopie d'absorption, décrites pour les acétylures. Cette constatation est en accord avec les calculs théoriques effectués sur des complexes modèles.<sup>55,56</sup>

Les complexes **1[PF<sub>6</sub>]-4[PF<sub>6</sub>]<sub>3</sub>** se comportent, une fois de plus, d'une manière prévisible. En absorption UV-Visible (figure 4), les spectres des trimétalliques ressemblent largement à ceux des monométalliques correspondants tout en présentant une intensité plus élevée (ce qui était observé pour les complexes neutres aussi). Ce résultat est en accord avec la présence de trois chromophores au lieu d'un seul. L'effet électronique de la phosphine étant légèrement électroattracteur, il suffit de dire que la bande LF des mononucléaires est cohérente avec tout ce qui était décrit sur le rôle joué par le groupement PPh<sub>2</sub> (Figure 5) et les complexes trinucéaires présentent des spectres semblables, mais d'intensité triple approximativement.

e. RMN  $^1\text{H}$  paramagnétique

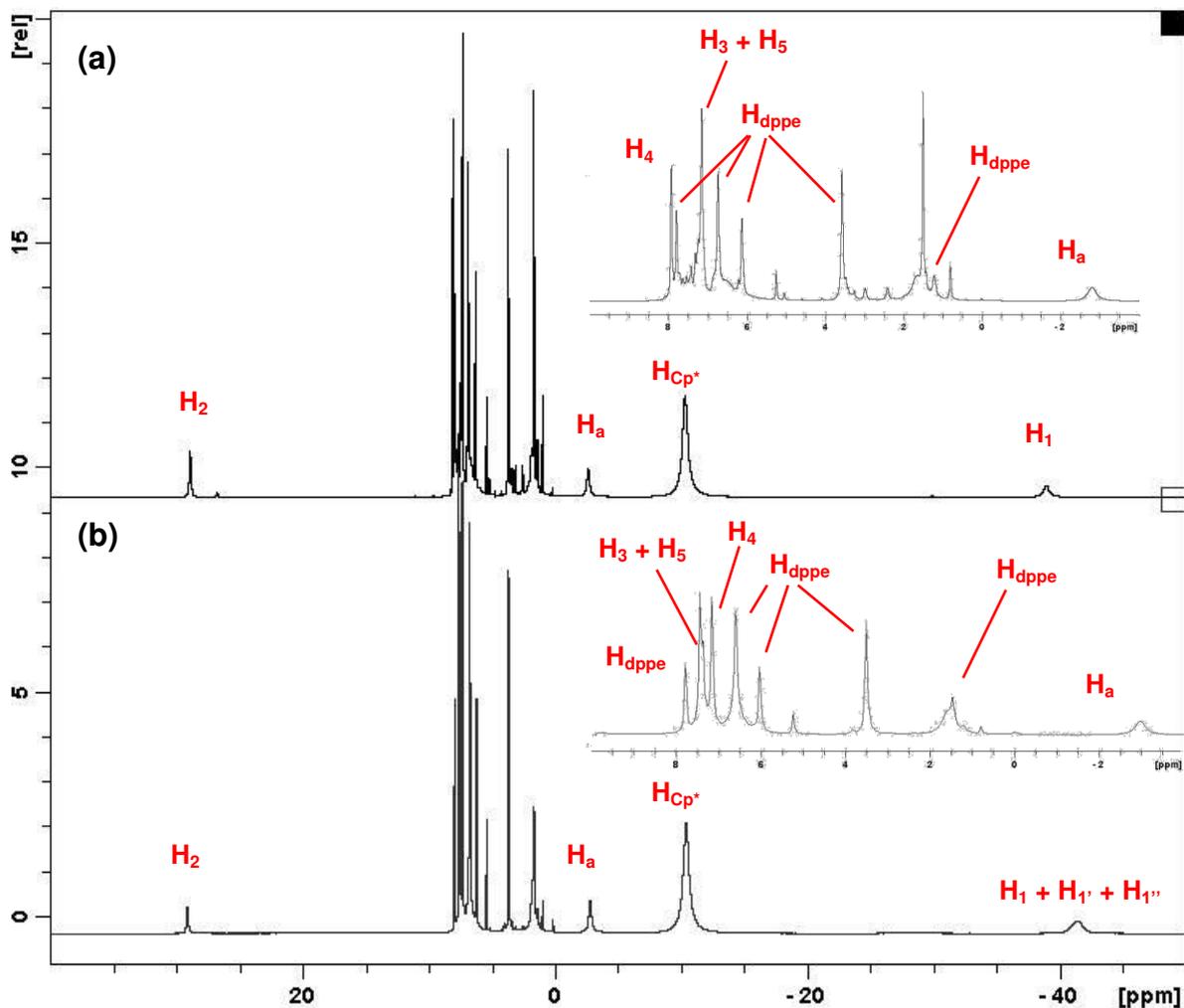


Figure 6 : spectres RMN  $^1\text{H}$  des monocations **1**[PF<sub>6</sub>] (a) et **2**[PF<sub>6</sub>] (b)

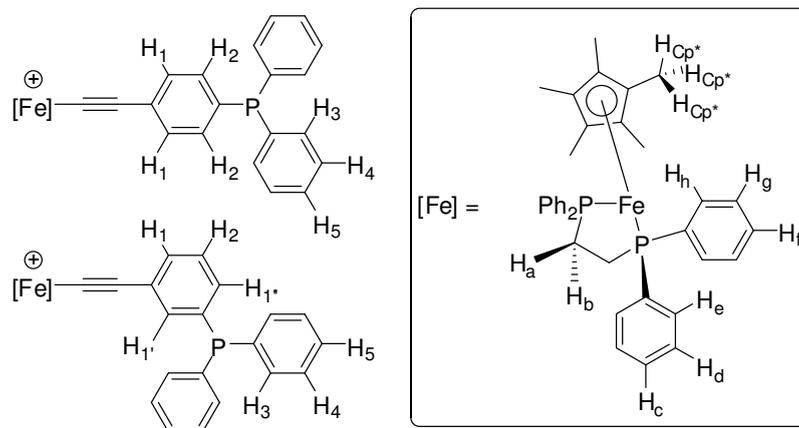


Figure 7 : indexation des différents protons de **1**[PF<sub>6</sub>] (haut) et **2**[PF<sub>6</sub>] (bas) et du synthon Fe(Cp\*)(dppe)

Malgré le fait qu'elle est beaucoup moins utilisée que la RMN diamagnétique, la RMN paramagnétique reste indispensable pour identifier des espèces radicalaires et donner des informations à propos de la délocalisation du spin et de sa distribution sur la chaîne carbonée, ainsi que sur le magnétisme.<sup>1,4,10,11,15,16,23</sup> En raison de la présence de l'électron non apparié, les signaux sont larges et certains dépassent la fenêtre traditionnelle du domaine diamagnétique (Figure 6) puisqu'il s'agit d'une perturbation induite par la distribution de la densité de spin sur les différents ligands entourant le métal,<sup>25,56-58,74,75</sup> même si le spin reste majoritairement localisé sur le fer.

Bien que les différents spectres ne soient pas semblables, il y a un point commun pour tous ces composés **1**[PF<sub>6</sub>]-**4**[PF<sub>6</sub>]<sub>3</sub> : les perturbations les plus flagrantes touchent les protons des Cp\* (Figure 7) observés vers -10 ppm, les protons aliphatiques de la dppe *H<sub>a</sub>* (un signal observé vers -3 ppm correspondant à deux protons par dppe), et plus remarquablement, les phényles adjacents aux liaisons C≡C : les protons en positions *ortho* et *para* par rapport au fragment organométallique, à savoir *H<sub>1</sub>'/H<sub>1</sub>/H<sub>1</sub>'*, sont observés à champ fort (entre -33 et -42 ppm) alors que les protons *H<sub>2</sub>* en position *mé*ta sont situés à champ faible (entre 27 et 30 ppm).

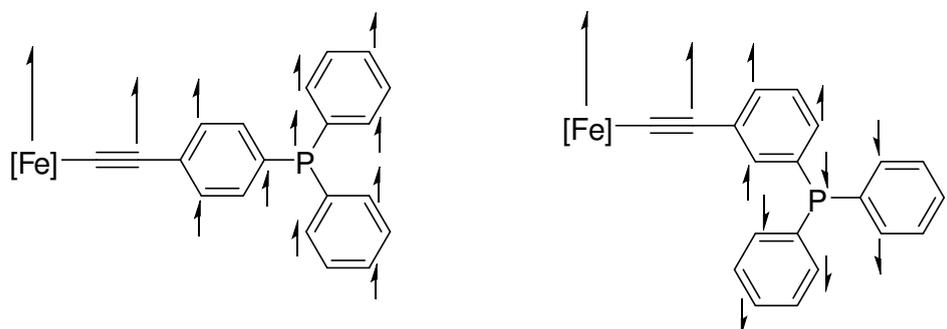


Schéma 11 : distribution de la densité de spin sur la chaîne carbonée de **1**[PF<sub>6</sub>] (gauche) et **2**[PF<sub>6</sub>] (droite)

Les signaux sortent alors dans les régions spectrales attendues ; de même pour les différents protons des synthons dppe qui sont attribués grâce à des expériences de transfert de polarisation (voir annexe). Nous avons cherché à attribuer les signaux des protons aromatiques *H<sub>c</sub>-H<sub>b</sub>*, et celui des deux autres protons aliphatiques *H<sub>b</sub>*. Une attribution, même partielle, de ces signaux sera considérée comme un résultat positif.<sup>25,57,58</sup> En raison de la symétrie des trimétalliques, l'attribution s'est avérée plus facile que pour les monométalliques. Les signaux du PPh<sub>2</sub> de ces derniers sont à l'origine des différences entre les spectres étudiés. Ils ont été facilement identifiés et attribués par des expériences de polarisation de spin. Il faut noter qu'à l'état Fe(II), les équivalents des protons *H<sub>3</sub>/H<sub>4</sub>/H<sub>5</sub>* sont observés aux alentours de

7,5 ppm. A l'état paramagnétique Fe(III),  $H_3/H_4/H_5$  sont différemment perturbés (selon l'isomère) à cause de la contribution de contact : en raison de l'alternance de la densité de spin sur le cycle aromatique, cette contribution change de signe en fonction de la substitution *paralméta* (Schéma 11). Alors que  $H_3/H_5$  sont détectés aux champs plus forts (que dans le précurseur neutre),  $H_4$  est détecté à champs plus faible dans l'isomère *para*, et inversement dans l'isomère *méta*.

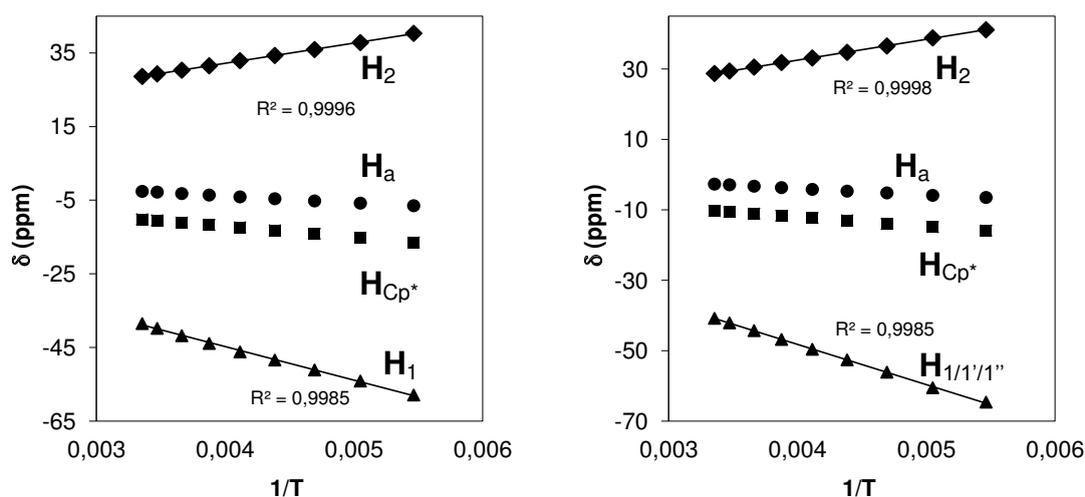


Figure 8 : variation de  $\delta$  en fonction de  $1/T$  pour  $1[PF_6]$  (gauche) et  $2[PF_6]$  (droite) entre 298 et 183 K

Théoriquement, en absence de tout couplage spin-orbite, les niveaux énergétiques d'un monoradical organométallique subissent une déstabilisation inversement proportionnelle à la température se traduisant par une variation du déplacement chimique des signaux paramagnétiques.<sup>25,57,58</sup> L'étude de ce déplacement, entre 298 et 183 K, indique effectivement une variation linéaire de  $\delta$  en fonction de  $1/T$  (loi de Curie) pour  $1[PF_6]$  et  $2[PF_6]$  (Figure 8). Cette observation peut être faite également pour les complexes triradicalaires (une dépendance linéaire de  $1/T$  entre 298 et 183 K) suggérant que les différents spins ne se couplent pas fortement entre eux (pas d'interaction spin-spin forte). En revanche, le triradical  $8[PF_6]_3$  ne remplit pas cette condition : le couplage spin-spin est prononcé et la variation de  $\delta$  en fonction de  $1/T$  n'est pas tout à fait linéaire.<sup>27</sup> Lorsque les interactions spin-spin sont faibles, une linéarité de la variation de  $\delta$  en fonction de  $1/T$  est observée seulement sur un certain domaine de température, et en dessous de celui-ci, la linéarité est perdue.

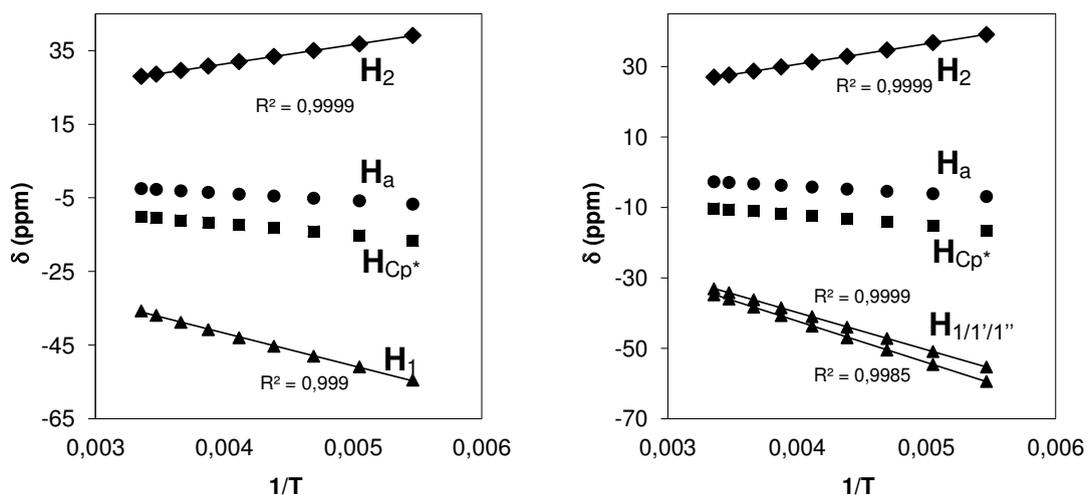


Figure 9 : variation de  $\delta$  en fonction de  $1/T$  pour  $3[PF_6]_3$  (gauche) et  $4[PF_6]_3$  (droite) entre 298 et 183 K

#### f. Structure radiocristallographique du métalloligand oxydé $2[PF_6]$

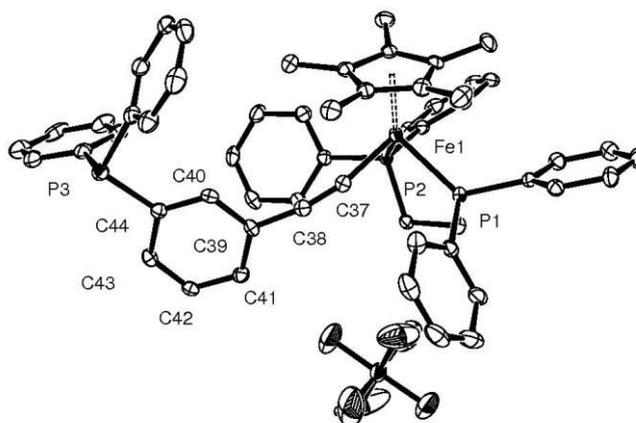


Figure 10 : structures radiocristallographiques du métalloligand  $2[PF_6]$ . L'anion  $PF_6^-$  est visible au premier plan

Cette structure a été résolue par diffraction des rayons X sur monocristal obtenu par diffusion lente d'un contre-solvant (*n*-pentane) dans une solution du composé (dichlorométhane). Le métalloligand  $2[PF_6]$  (Figure 2) cristallise dans un système monoclinique (Tableau 2) ayant un groupe d'espace centrosymétrique ( $P_n$ ).

Par comparaison avec celle de **2**, cette structure présente une légère élongation de la distance Fe-Cp\* et un rétrécissement de la liaison Fe-C $\alpha$ . Ces phénomènes sont habituellement

observés après oxydation du fer.<sup>45,56</sup> En effet, la structure ne semble pas être altérée, il n'y a aucune anomalie à signaler au niveau des angles ou des liaisons (Tableau 4) : le ligand acétylure reste presque linéaire avec un angle Fe-C<sub>α</sub>-C<sub>β</sub> de 167,1 ° et un angle C<sub>α</sub>-C<sub>β</sub>-C<sub>ipso</sub> de 169,3 ° avec une liaison C≡C de 1,22 Å. La valeur de l'angle de cône correspondant est de 144 ° (un peu plus grand que celui de **2** et presque équivalent à celui de PPh<sub>3</sub>). Comme pour les métalloligands Fe(II), la métallophosphine Fe(III) libre adopte une géométrie tétraédrique et les liaisons P–C sont comparables à celles de la triphénylphosphine organique.

	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>2[PF<sub>6</sub>]</b>
Longueur des liaisons				
Fe-(Cp*) <sub>centroid</sub>	1.740	1.736	1.741	1.780
Fe-P1	2.1705(5)	2.1893(7)	2.1794(6)	2.2780(9)
Fe-P2	2.1750(5)	2.1821(7)	2.1832(6)	2.2545(9)
Fe-C37	1.8893(17)	1.906(2)	1.882(2)	1.879(3)
C37-C38	1.222(2)	1.221(3)	1.220(3)	1.221(4)
C38-C39	1.437(2)	1.440(3)	1.432(3)	1.430(4)
C39-C40	1.401(2)	1.406(3)	1.404(3)	1.409(4)
C39-C41	/	1.413(3)	/	1.405(4)
C39-C42	/	/	/	/
C39-C44	1.396(2)	/	1.406(3)	/
C40-C41	/	/	1.386(3)	/
C40-C44	/	1.399(3)	/	1.389(4)
C41-C42	1.395(2)	1.389(3)	1.397(3)	1.396(4)
C41-C44	/	/	/	/
C42-C43	1.393(3)	1.387(3)	1.393(3)	1.389(5)
C43-C44	1.388(2)	1.397(3)	1.385(3)	1.404(5)
C42-P3	1.8315(18)	/	1.8241(19)	/
C44-P3	/	1.838(2)	/	1.848(3)
C45-P3	/	1.838(2)	/	1.848(3)
C51-P3	1.831(2)	1.838(3)	/	1.840(3)
C57-P3	1.831(2)	/	/	/

Valeur des angles				
P1-Fe-P2	85.638(19)	86.20(2)	84.99(2)	84.71(3)
P1-Fe-C37	84.68(5)	83.92(7)	83.61(6)	93.50(10)
P2-Fe-C37	83.09(5)	86.74(7)	84.76(6)	80.58(10)
Fe-C37-C38	176.96(16)	178.0(2)	176.56(19)	167.1(3)
C37-C38-C39	177.37(19)	176.7(2)	169.2(2)	169.3(3)
C44-P3-C45	/	104.18(10)	/	98.88(15)
C44-P3-C51	/	99.93(11)	/	100.27(14)
C45-P3-C51	/	103.08(11)	/	106.66(16)
C42-P3-C42	/	/	103.00(7)	/
C42-P3-C51	100.48(9)	/	/	/
C42-P3-C57	101.95(9)	/	/	/
C51-P3-C57	103.47(9)	/	/	/
Fe-(Cp*) <sub>centroid</sub> /C39-C40	-52.3	-77.6	-24.9	20.3

Tableau 4 : sélection de liaisons et d'angles caractéristiques des acétylures

## IV. Conclusion

Nous avons reporté dans ce chapitre la synthèse et la caractérisation de quatre nouvelles triarylphosphines fonctionnalisées par un ou trois fragments organométalliques de type  $[\text{Fe}(\text{Cp}^*)(\text{dppe})\text{C}\equiv\text{C}-]$  sous deux états d'oxydation différents. La stabilité de ces métalloligands à l'état oxydé Fe(III), comme à l'état réduit Fe(II), a facilité l'étude des différences spectroscopiques et structurales résultantes de l'oxydation.

Les corrélations établies entre les résultats expérimentaux et l'effet du substituant ont ainsi permis d'évaluer l'effet électronique de la phosphine sur le centre métallique, et l'influence de sa position sur le cycle (*para/méta*) sur l'efficacité de la communication électronique entre le fer et le phosphore.

En comparaison avec d'autres phosphines organométalliques,<sup>66-69</sup> ces ligands présentent donc une oxydation réversible à des potentiels accessibles et forment des produits thermodynamiquement stables, ce qui est un atout pour réaliser une électrocommutation de leurs propriétés.

Grâce aux structures radiocristallographiques, il a été possible de déterminer les propriétés stériques de quelques métalloligands par mesure de l'angle de cône  $\Theta_T$ . Certains de nos ligands semblent être significativement plus encombrants que la phosphine organique de référence ( $\text{PPh}_3$ ). Elles sont comparables aux dérivés ferrocéniques **19-21** en termes d'encombrement.

Il a été démontré théoriquement et expérimentalement que le synthon  $[\text{Fe}(\text{Cp}^*)(\text{dppe})\text{C}\equiv\text{C}-]$ , riche en électrons, est un fragment électrodonneur (légèrement supérieur à un méthoxy sur l'échelle d'Hammett), et que son oxydation le rend déficitaire en électrons. Il devrait donc perdre son pouvoir donneur.<sup>54-56</sup> Cela nous incite, avant de nous lancer dans la catalyse, à essayer d'évaluer plus quantitativement la modulation des propriétés électroniques de nos phosphines apportée par l'oxydation du centre Fe(II). Ceci, afin de cataloguer leurs paramètres électroniques sur une échelle comparative à d'autres phosphines connues, et de montrer la perturbation apportée au pouvoir électronique de la phosphine lors de l'oxydation des terminaisons organométalliques périphériques. Ce travail fera l'objet du chapitre suivant.

## V. Références bibliographiques

- (1) Roger, C.; Hamon, P.; Toupet, L.; Rabaa, H.; Saillard, J. Y.; Hamon, J. R.; Lapinte, C. *Organometallics* **1991**, *10*, 1045–1054.
- (2) Narvor, N. L.; Lapinte, C. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 357–359.
- (3) Le Narvor, N.; Lapinte, C. *Organometallics* **1995**, *14*, 634–639.
- (4) Le Narvor, N.; Toupet, L.; Lapinte, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7129–7138.
- (5) Coat, F.; Guillevic, M.-A.; Toupet, L.; Paul, F.; Lapinte, C. *Organometallics* **1997**, *16*, 5988–5998.
- (6) Denis, R.; Weyland, T.; Paul, F.; Lapinte, C. *J. Organomet. Chem.* **1997**, 545–546, 615–618.
- (7) Weyland, T.; Lapinte, C.; Frapper, G.; Calhorda, M. J.; Halet, J.-F.; Toupet, L. *Organometallics* **1997**, *16*, 2024–2031.
- (8) Paul, F.; Lapinte, C. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178–180, Part 1*, 431–509.
- (9) Le Stang, S.; Paul, F.; Lapinte, C. *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *291*, 403–425.
- (10) Le Stang, S.; Paul, F.; Lapinte, C. *Organometallics* **2000**, *19*, 1035–1043.
- (11) Paul, F.; Meyer, W. E.; Toupet, L.; Jiao, H.; Gladysz, J. A.; Lapinte, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9405–9414.
- (12) Weyland, T.; Costuas, K.; Toupet, L.; Halet, J.-F.; Lapinte, C. *Organometallics* **2000**, *19*, 4228–4239.
- (13) Jiao, H.; Costuas, K.; Gladysz, J. A.; Halet, J.-F.; Guillemot, M.; Toupet, L.; Paul, F.; Lapinte, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9511–9522.
- (14) Bruce, M. I.; Ellis, B. G.; Gaudio, M.; Lapinte, C.; Melino, G.; Paul, F.; Skelton, B. W.; Smith, M. E.; Toupet, L.; White, A. H. *Dalton Trans.* **2004**, 1601–1609.
- (15) De Montigny, F.; Argouarch, G.; Costuas, K.; Halet, J.-F.; Roisnel, T.; Toupet, L.; Lapinte, C. *Organometallics* **2005**, *24*, 4558–4572.
- (16) Ibn Ghazala, S.; Paul, F.; Toupet, L.; Roisnel, T.; Hapiot, P.; Lapinte, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2463–2476.
- (17) Ibn Ghazala, S.; Gauthier, N.; Paul, F.; Toupet, L.; Lapinte, C. *Organometallics* **2007**, *26*, 2308–2317.
- (18) Gauthier, N.; Argouarch, G.; Paul, F.; Humphrey, M. G.; Toupet, L.; Ababou-Girard, S.; Sabbah, H.; Hapiot, P.; Fabre, B. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 1952–1956.
- (19) Gauthier, N.; Olivier, C.; Rigaut, S.; Touchard, D.; Roisnel, T.; Humphrey, M. G.; Paul, F. *Organometallics* **2008**, *27*, 1063–1072.
- (20) Szafert, S.; Paul, F.; Meyer, W. E.; Gladysz, J. A.; Lapinte, C. *C. R. Chimie* **2008**, *11*, 693–701.
- (21) Halet, J.-F.; Lapinte, C. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 1584–1613.
- (22) Le Narvor, N.; Lapinte, C. *C. R. Acad. Sci. Series IIC - Chemistry* **1998**, *1*, 745–749.
- (23) Weyland, T.; Costuas, K.; Mari, A.; Halet, J.-F.; Lapinte, C. *Organometallics* **1998**, *17*, 5569–5579.
- (24) Roué, S.; Le Stang, S.; Toupet, L.; Lapinte, C. *C. R. Chim.* **2003**, *6*, 353–366.
- (25) Paul, F.; Bondon, A.; da Costa, G.; Malvolti, F.; Sinbandhit, S.; Cador, O.; Costuas, K.; Toupet, L.; Boillot, M.-L. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 10608–10624.
- (26) Tanaka, Y.; Shaw-Taberlet, J. A.; Justaud, F.; Cador, O.; Roisnel, T.; Akita, M.; Hamon, J.-R.; Lapinte, C. *Organometallics* **2009**, *28*, 4656–4669.
- (27) Grelaud, G.; Cador, O.; Roisnel, T.; Argouarch, G.; Cifuentes, M. P.; Humphrey, M. G.; Paul, F. *Organometallics* **2012**, *31*, 1635–1642.
- (28) Wong, K. M.-C.; Lam, S. C.-F.; Ko, C.-C.; Zhu, N.; Roué, S.; Lapinte, C.; Fathallah, S.;

- Costuas, K.; Kahlal, S.; Halet, J.-F. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 7086–7097.
- (29) De Montigny, F.; Argouarch, G.; Roisnel, T.; Toupet, L.; Lapinte, C.; Lam, S. C.-F.; Tao, C.-H.; Yam, V. W.-W. *Organometallics* **2008**, *27*, 1912–1923.
- (30) Weyland, T.; Ledoux, I.; Brasselet, S.; Zyss, J.; Lapinte, C. *Organometallics* **2000**, *19*, 5235–5237.
- (31) Paul, F.; Costuas, K.; Ledoux, I.; Deveau, S.; Zyss, J.; Halet, J.-F.; Lapinte, C. *Organometallics* **2002**, *21*, 5229–5235.
- (32) Cifuentes, M. P.; Humphrey, M. G.; Morrall, J. P.; Samoc, M.; Paul, F.; Lapinte, C.; Roisnel, T. *Organometallics* **2005**, *24*, 4280–4288.
- (33) Samoc, M.; Gauthier, N.; Cifuentes, M. P.; Paul, F.; Lapinte, C.; Humphrey, M. G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7376–7379.
- (34) Trujillo, A.; Veillard, R.; Argouarch, G.; Roisnel, T.; Singh, A.; Ledoux, I.; Paul, F. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 7454–7456.
- (35) Hamon, P.; Toupet, L.; Hamon, J.-R.; Lapinte, C. *Organometallics* **1996**, *15*, 10–12.
- (36) Guillaume, V.; Thominet, P.; Coat, F.; Mari, A.; Lapinte, C. *J. Organomet. Chem.* **1998**, *565*, 75–80.
- (37) Coat, F.; Guillemot, M.; Paul, F.; Lapinte, C. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *578*, 76–84.
- (38) Le Stang, S.; Lenz, D.; Paul, F.; Lapinte, C. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *572*, 189–192.
- (39) Stang, S.; Paul, F.; Lapinte, C. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1999**, *35*, 1063–1074.
- (40) Argouarch, G.; Thominet, P.; Paul, F.; Toupet, L.; Lapinte, C. *C. R. Chimie* **2003**, *6*, 209–222.
- (41) Coat, F.; Paul, F.; Lapinte, C.; Toupet, L.; Costuas, K.; Halet, J.-F. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *683*, 368–378.
- (42) Roué, S.; Lapinte, C. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 594–604.
- (43) Paul, F.; Goeb, S.; Justaud, F.; Argouarch, G.; Toupet, L.; Ziessel, R. F.; Lapinte, C. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 9036–9038.
- (44) Justaud, F.; Argouarch, G.; Ibn Ghazala, S.; Toupet, L.; Paul, F.; Lapinte, C. *Organometallics* **2008**, *27*, 4260–4264.
- (45) Denis, R.; Toupet, L.; Paul, F.; Lapinte, C. *Organometallics* **2000**, *19*, 4240–4251.
- (46) Argouarch, G.; Grelaud, G.; Paul, F. *Organometallics* **2010**, *29*, 4414–4416.
- (47) Halet, J.-F.; Lapinte, C. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 1584–1613.
- (48) Connelly, N. G.; Gamasa, M. P.; Gimeno, J.; Lapinte, C.; Lastra, E.; Maher, J. P.; Narvor, N. L.; Rieger, A. L.; Rieger, P. H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 2575–2578.
- (49) Mahias, V.; Cron, S.; Toupet, L.; Lapinte, C. *Organometallics* **1996**, *15*, 5399–5408.
- (50) Guillaume, V.; Mahias, V.; Lapinte, C. *J. Organomet. Chem.* **1998**, *554*, 203–205.
- (51) Schauer, P. A.; Low, P. J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 390–411.
- (52) Justaud, F.; Gendron, F.; Ogyu, Y.; Kumamoto, Y.; Miyazaki, A.; Ouahab, L.; Costuas, K.; Halet, J.-F.; Lapinte, C. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 5742–5757.
- (53) Paul, F.; Mevellec, J.-Y.; Lapinte, C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 1783–1790.
- (54) Courmarcel, J.; Le Gland, G.; Toupet, L.; Paul, F.; Lapinte, C. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *670*, 108–122.
- (55) Costuas, K.; Paul, F.; Toupet, L.; Halet, J.-F.; Lapinte, C. *Organometallics* **2004**, *23*, 2053–2068.
- (56) Paul, F.; Toupet, L.; Thépot, J.-Y.; Costuas, K.; Halet, J.-F.; Lapinte, C. *Organometallics* **2005**, *24*, 5464–5478.
- (57) Paul, F.; da Costa, G.; Bondon, A.; Gauthier, N.; Sinbandhit, S.; Toupet, L.; Costuas, K.; Halet, J.-F.; Lapinte, C. *Organometallics* **2007**, *26*, 874–896.
- (58) Paul, F.; Malvolti, F.; da Costa, G.; Le Stang, S.; Justaud, F.; Argouarch, G.; Bondon, A.; Sinbandhit, S.; Costuas, K.; Toupet, L.; Lapinte, C. *Organometallics* **2010**, *29*, 2491–2502.

- (59) Grelaud, G.; Argouarch, G.; Paul, F. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 3786–3788.
- (60) Connelly, N. G.; Geiger, W. E. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877-910.
- (61) Hansch, C.; Leo, A.; Taft, R. W. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 165-195.
- (62) Daly, J. J. *J. Chem. Soc.* **1964**, 3799–3810.
- (63) Allen, F. H.; Kennard, O.; Watson, D. G.; Brammer, L.; Orpen, A. G.; Taylor, R. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, S1–S19.
- (64) Tolman, C. A. *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313–348.
- (65) Müller, T. E.; Mingos, D. M. P. *Transition Met. Chem.* **1995**, *20*, 533–539.
- (66) Jakob, A.; Milde, B.; Ecorchard, P.; Schreiner, C.; Lang, H. *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 3821–3830.
- (67) Milde, B.; Schaarschmidt, D.; Ecorchard, P.; Lang, H. *J. Organomet. Chem.* **2012**, *706–707*, 52–65.
- (68) Schaarschmidt, D.; Kühnert, J.; Tripke, S.; Alt, H. G.; Görl, C.; Ruffer, T.; Ecorchard, P.; Walfort, B.; Lang, H. *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 1541–1549.
- (69) Milde, B.; Lohan, M.; Schreiner, C.; Ruffer, T.; Lang, H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 5437–5449.
- (70) Otto, S.; Roodt, A.; Smith, J. *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *303*, 295–299.
- (71) Otto, S. *J. Chem. Crystallogr.* **2001**, *31*, 185–190.
- (72) Roodt, A.; Otto, S.; Steyl, G. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *245*, 121–137.
- (73) Paul, F.; Toupet, L.; Roisnel, T.; Hamon, P.; Lapinte, C. *C. R. Chimie* **2005**, *8*, 1174–1185.
- (74) Paul, F.; Lapinte, C. In *Unusual Structures and Physical Properties in Organometallic Chemistry*; Wiley: San-Francisco, **2002**.
- (75) Bertini, I.; Luchinat, C.; Parigi, G. *Solution NMR of Paramagnetic Molecules. Application to Metallobiomolecules and Models*; Elsevier ed. Amsterdam, **2001**.
- (76) Shriver, D. F.; Drezdson, M. A. *The Manipulation of Air-Sensitive Compounds*; Wiley and sons: New-York, **1986**.
- (77) Fulmer, G. R.; Miller, A. J. M.; Sherden, N. H.; Gottlieb, H. E.; Nudelman, A.; Stoltz, B. M.; Bercaw, J. E.; Goldberg, K. I. *Organometallics* **2010**, *29*, 2176-2179.
- (78) Altomare, A.; Burla, M. C.; Camalli, M.; Cascarano, G.; Giacovazzo, C.; Guagliardi, A.; Moliterni, A. G. G.; Polidori, G.; Spagna, R. *J. Applied Cryst.* **1999**, *32*, 115-119.
- (79) Sheldrick, G. M. *SHELX97-2. Program for the refinement of crystal structures*; Univ. of Göttingen: Germany, **1997**.
- (80) Farrugia, L. J. *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 837-838.
- (81) Van Der Sluis, P.; Spek, A. L. *Acta Cryst.* **1990**, *A46*, 194-201.
- (82) Spek, A. L. *Appl. Cryst.* **2003**, *36*, 7-13.
- (83) Reidel, D. *International Tables for X-ray Crystallography*; Kynoch Press (present distrib. D. Reidel, Dordrecht): Birmingham, **1974**; Vol. IV.

## VI. Experimental section

**General.** All reactions and workup procedures were carried out under dry, high purity argon using standard Schlenk techniques.<sup>76</sup> All solvents were freshly distilled and purged with argon before use. Infrared spectra were obtained on a Bruker IFS28 FT-IR spectrometer (400–4000  $\text{cm}^{-1}$ ). Raman spectra of the solid samples were obtained by diffuse scattering on the same apparatus and recorded in the 100–3300  $\text{cm}^{-1}$  range (Stokes emission) with a laser excitation source at 1064 nm (25 mW) and a quartz separator with a FRA 106 detector. NMR spectra were acquired at 298 K on a Bruker DPX200 and Bruker AV300P (300 MHz) or on a Bruker AVANCE 500, equipped with a 5 mm broadband observe probe equipped and a z-gradient coil. Chemical shifts are given in parts per million (ppm) and referenced to the residual non-deuterated solvent signal<sup>77</sup> for  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  and external  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (0.0 ppm) for  $^{31}\text{P}$  NMR spectra. Experimental details regarding measurements on paramagnetic Fe(III) complexes can be found elsewhere.<sup>25,57,58</sup> Cyclic voltammograms were recorded in dry  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  solutions (containing 0.10 M  $[(n\text{Bu})_4\text{N}][\text{PF}_6]$ , purged with argon and maintained under argon atmosphere) using a EG&G-PAR model 263 potentiostat/galvanostat. The working electrode was a Pt disk, the counter electrode a Pt wire and the reference electrode a saturated calomel electrode. The  $\text{FeCp}_2^{0/1+}$  couple ( $E_{1/2}$ : 0.46 V,  $\Delta E_p = 0.09$  V;  $I_p^a/I_p^c = 1$ ) was used as an internal calibrant for the potential measurements.<sup>60</sup> Near-IR and UV-visible spectra were recorded as  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  solutions, using a 1 cm long quartz cell on a Cary 5000 spectrometer. EPR spectra were recorded on a Bruker EMX-8/2.7 (X-band) spectrometer, at 77K (liquid nitrogen). Elemental analysis and high resolution mass spectra were performed at the “*Centre Regional de Mesures Physiques de l’Ouest*” (CRMPO), Université de Rennes 1.

The complex Fe(dppe)(Cp\*)Cl (**10**),<sup>1</sup> the organic phosphines **11–14**,<sup>59</sup> and the complex [Fe(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>]<sup>60</sup> were prepared as described in the literature. Other chemicals were purchased from commercial suppliers and used as received.

**Crystallography.** Data collection of the various crystals was performed on a KappaCCD diffractometer, at 120(2) K, with graphite monochromatized MoK<sub>α</sub> radiation ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). The structure was solved by direct methods using the SIR97 program,<sup>78</sup> and then refined with full-matrix least-square methods based on F<sup>2</sup> (SHELX-97)<sup>79</sup> with the aid of the WINGX program.<sup>80</sup> For **3** and **16**, the contribution of the disordered and unidentified residual electronic densities to the calculated structure factors was estimated following the BYPASS algorithm,<sup>81</sup> implemented as the SQUEEZE option in PLATON.<sup>82</sup> A new data set, free of solvent contribution, was then used in the final refinement. The complete structures were refined with SHELXL97<sup>79</sup> by the full-matrix least-squares technique. All non-hydrogen atoms were refined with anisotropic atomic displacement parameters. H atoms were finally included in their calculated positions. A final refinement on F<sup>2</sup> converged to the  $\omega R(F^2)$  values indicated. Bruker AXS BV diffractometer Atomic scattering factors were taken from the literature.<sup>83</sup>

**Crystallographic Derivation of Cone Angles.** Cif files for **1**, **2**, **3** and **2**[PF<sub>6</sub>] containing a dummy atom at 2.28 Å along a line linking the barycentre of the three *ipso* carbon atoms and the phosphorus atom. Based on these cif files, the cone angles at the phosphorus can be derived following the procedure proposed by Mingos et al. and considering a Van der Waals radius of 1.00 Å for hydrogen.<sup>65</sup>

**Synthesis of the Mononuclear Fe(II) Metallophosphines 1–2.** In a Schlenk tube, the complex Fe(dppe)(Cp\*)(Cl) (**10**; 625 mg, 1 mmol), KPF<sub>6</sub> (221 mg, 1.2 mmol) and **11–12** (344 mg, 1.2 mmol) were dissolved in THF (15 mL) and MeOH (15 mL) and stirred 12 h at 25 °C. After removal of the solvents, the dark brown residue was extracted with dichloromethane and concentrated *in vacuo* (ca. 5 mL). Precipitation by addition of *n*-pentane and filtration gave the corresponding vinylidene complexes **15[PF<sub>6</sub>]**–**16[PF<sub>6</sub>]**, isolated as brown powders.

**[Fe(dppe)(Cp\*)=C=CH(*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>)] [PF<sub>6</sub>] (**15[PF<sub>6</sub>]**):** Yield: 96 %. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (121 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm): 86.5 (s, 2P, P<sub>dppe</sub>), -5.2 (s, 1P, PPh<sub>2</sub>), -144.3 (sept, 1P, <sup>1</sup>J<sub>PF</sub> = 713Hz, PF<sub>6</sub>). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm): 7.60–7.11 (m, 30H, H<sub>aromatics</sub>), 6.68 (m, 2H, H<sub>aromatics</sub>), 6.22 (m, 2H, H<sub>aromatics</sub>), 5.10 (m, 1H, H<sub>vinylidene</sub>), 3.05 (m, 2H, CH<sub>2</sub>/dppe), 2.48 (m, 2H, CH<sub>2</sub>/dppe), 1.57 (s, 15H, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>).

**[Fe(dppe)(Cp\*)=C=CH(*m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>)] [PF<sub>6</sub>] (**16[PF<sub>6</sub>]**):** Yield: 93 %. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (121 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm): 87.3 (s, 2P, P<sub>dppe</sub>), -5.2 (s, 1P, PPh<sub>2</sub>), -144.3 (sept, 1P, <sup>1</sup>J<sub>PF</sub> = 713Hz, PF<sub>6</sub>). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm): 7.57–7.13 (m, 30H, H<sub>aromatics</sub>), 6.92–6.80 (m, 2H, H<sub>aromatics</sub>), 6.50 (m, 1H, H<sub>aromatics</sub>), 6.30 (m, 1H, H<sub>aromatics</sub>), 4.98 (m, 1H, H<sub>vinylidene</sub>), 3.02 (m, 2H, CH<sub>2</sub>/dppe), 2.48 (m, 2H, CH<sub>2</sub>/dppe), 1.50 (s, 15H, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>).

These vinylidene salts **15[PF<sub>6</sub>]**–**16[PF<sub>6</sub>]** were stirred for 1h in THF in the presence of excess DBU (0.22 mL, 1.5 mmol). The solvent was then removed *in vacuo* and the residue was purified by column chromatography under argon atmosphere (pacified silica gel, toluene). Removal of toluene *in vacuo* and washing of the resulting solid with pentane afforded the desired alkynyl complexes as orange powders.

**Fe(dppe)(Cp\*)C≡C(*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>) (**1**):** Total yield: 72%. X-ray quality crystals could be grown by slow diffusion of either *n*-pentane or methanol in a dichloromethane solution of the complex. Anal. Calc. for C<sub>56</sub>H<sub>53</sub>P<sub>3</sub>Fe: C, 76.89; H, 6.11; Found: C, 76.62; H, 6.27. HRMS: calc. for C<sub>56</sub>H<sub>53</sub>P<sub>3</sub>Fe: 874.2709 [M<sup>+</sup>], found: 874.2711. IR (KBr, ν in cm<sup>-1</sup>): 2048 (vs, C≡C), 2018 (m, C≡C). Raman (neat, ν in cm<sup>-1</sup>): 2054 (vs, C≡C), 2019 (w, C≡C). CV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 0.1M

*n*-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>,  $E_{1/2}$  in V, [ $\Delta E_p$  in V]): -0.14 [0.08]. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (121 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>,  $\delta$  in ppm): 100.1 (s, 2P, dppe), -5.4 (s, 1P, PPh<sub>2</sub>). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>,  $\delta$  in ppm): 7.98–7.93 (m, 4H,  $H_{\text{aromatics}}$ ), 7.47–7.02 (m, 30H,  $H_{\text{aromatics}}$ ), 2.58 (m, 2H,  $CH_{2/\text{dppe}}$ ), 1.80 (m, 2H,  $CH_{2/\text{dppe}}$ ), 1.50 (s, 15H, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>). UV–vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $\lambda_{\text{max}}$  in nm, [ $10^{-3} \cdot \epsilon$  in M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>]): 273 (sh) [45.9], 328 [15.2], 387 [18.0], 424 (sh) [14.8].

**Fe(dppe)(Cp\*)C≡C(*m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>) (2):** Total yield: 73%. X-ray quality crystals were grown from slow diffusion of *n*-pentane in a chloroform solution of the complex. Anal. Calc. for C<sub>56</sub>H<sub>53</sub>P<sub>3</sub>Fe: C, 76.89; H, 6.11; Found: C, 75.60; H, 5.97. HRMS: calc. for C<sub>56</sub>H<sub>53</sub>P<sub>3</sub>Fe: 874.2709 [M<sup>+</sup>], found: 874.2705. IR (KBr,  $\nu$  in cm<sup>-1</sup>): 2068 (m, C≡C), 2034 (vs, C≡C). Raman (neat,  $\nu$  in cm<sup>-1</sup>): 2072 (vw, C≡C), 2063 (w, C≡C), 2036 (vs, C≡C). CV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 0.1M *n*-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>,  $E_{1/2}$  in V, [ $\Delta E_p$  in V]): -0.15 [0.08]. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (121 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>,  $\delta$  in ppm): 100.1 (s, 2P, dppe), -5.9 (s, 1P, PPh<sub>2</sub>). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>,  $\delta$  in ppm): 7.97–7.92 (m, 4H,  $H_{\text{aromatics}}$ ), 7.48–7.42 (m, 4H,  $H_{\text{aromatics}}$ ), 7.30–7.04 (m, 26H,  $H_{\text{aromatics}}$ ), 2.53 (m, 2H,  $CH_{2/\text{dppe}}$ ), 1.77 (m, 2H,  $CH_{2/\text{dppe}}$ ), 1.48 (s, 15H, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>). UV–vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $\lambda_{\text{max}}$  in nm, [ $10^{-3} \cdot \epsilon$  in M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>]): 261 (sh) [49.4], 328 [12.8], 365 [13.2], 398 (sh) [11.1].

**Synthesis of the Trinuclear Fe(II) Metallophosphines 3–4.** In a Schlenk tube, the complex Fe(dppe)(Cp\*)(Cl) (**10**; 656 mg, 1.05 mmol), KPF<sub>6</sub> (193 mg, 1.05 mmol) and **13–14** (100 mg, 0.3 mmol) were dissolved in THF (15 mL) and MeOH (15 mL) and stirred for 2 days at 40 °C. After removal of the solvents, the dark brown residue was extracted with dichloromethane and concentrated *in vacuo* (ca. 5 mL). Precipitation by addition of *n*-pentane and filtration gave the corresponding *tris*-vinylidene complexes **17[PF<sub>6</sub>]<sub>3</sub>–18[PF<sub>6</sub>]<sub>3</sub>**, isolated as brown powders.

**[[Fe(dppe)(Cp\*)=C=CH(*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)]<sub>3</sub>P][PF<sub>6</sub>]<sub>3</sub> (17[PF<sub>6</sub>]<sub>3</sub>):** Yield: 89 %. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (81 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  in ppm): 87.8 (s, 6P,  $P_{\text{dppe}}$ ), -4.2 (broad s, 1P, PAr<sub>3</sub>), -143.1 (sept, 1P, <sup>1</sup> $J_{\text{PF}} = 712\text{Hz}$ , PF<sub>6</sub>). <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  in ppm): 7.64–7.19 (m, 60H,  $H_{\text{aromatics}}$ ), 6.83 (m,

6H,  $H_{\text{aromatics}}$ ), 6.38 (m, 6H,  $H_{\text{aromatics}}$ ), 5.11 (broad s, 3H,  $H_{\text{vinylidene}}$ ), 3.14 (m, 6H,  $CH_{2/\text{dppe}}$ ), 2.55 (m, 6H,  $CH_{2/\text{dppe}}$ ), 1.62 (s, 45H,  $C_5(CH_3)_5$ ).

**[{Fe(dppe)(Cp\*)=C=CH(*m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)}<sub>3</sub>P][PF<sub>6</sub>]<sub>3</sub> (**18**[PF<sub>6</sub>]<sub>3</sub>):** Yield: 85 %. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (81 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm): 88.2 (s, 6P,  $P_{\text{dppe}}$ ), -143.1 (sept, 1P,  $^1J_{\text{PF}} = 712\text{Hz}$ , PF<sub>6</sub>), the peak corresponding to the (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>P was not detected (presumably too broad). <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm): 7.58–6.89 (m, 72H,  $H_{\text{aromatics}}$ ), 4.93 (broad s, 3H,  $H_{\text{vinylidene}}$ ), 2.92 (m, 6H,  $CH_{2/\text{dppe}}$ ), 2.39 (m, 6H,  $CH_{2/\text{dppe}}$ ), 1.52 (s, 45H,  $C_5(CH_3)_5$ ).

These tris-vinylidene salts **17**[PF<sub>6</sub>]<sub>3</sub>–**18**[PF<sub>6</sub>]<sub>3</sub> were stirred for 1h in THF in the presence of excess DBU (0.22 mL, 1.5 mmol). The solvent was then removed *in vacuo* and the residue was purified by column chromatography under argon atmosphere (pacified silica gel, toluene). Removal of toluene *in vacuo* and washing of the resulting solid with pentane afforded the *tris*-alkynyl complexes as orange powders.

**[Fe(dppe)(Cp\*)C≡C(*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)]<sub>3</sub>P (**3**):** Total yield 71%. X-ray quality crystals were grown from slow diffusion of Et<sub>2</sub>O in a dichloromethane solution of the complex. Anal. Calc for C<sub>132</sub>H<sub>129</sub>P<sub>7</sub>Fe<sub>3</sub>: C, 75.50; H, 6.19; Found: C, 75.66; H, 6.42. HRMS: calc. for C<sub>132</sub>H<sub>129</sub>P<sub>7</sub>Fe<sub>3</sub>: 2098.63059 [ $M^+$ ], found: 2098.6357. IR (KBr, ν in cm<sup>-1</sup>): 2048 (vs, C≡C), 2015 (sh, C≡C). CV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 0.1M *n*-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>,  $E_{1/2}$  in V, [ΔE<sub>p</sub> in V]): -0.12 [0.12]. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (121 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, δ in ppm): 100.3 (s, 6P, dppe), -5.3 (s, 1P, PAr<sub>3</sub>). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, δ in ppm): 7.98 (m, 12H,  $H_{\text{aromatics}}$ ), 7.49–7.44 (m, 6H,  $H_{\text{aromatics}}$ ), 7.14–6.99 (m, 54H,  $H_{\text{aromatics}}$ ), 2.62 (m, 6H,  $CH_{2/\text{dppe}}$ ), 1.83 (m, 6H,  $CH_{2/\text{dppe}}$ ), 1.52 (s, 45H,  $C_5(CH_3)_5$ ). UV-vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, λ<sub>max</sub> in nm, [10<sup>-3</sup>.ε in M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>]): 265 (sh) [80.8], 328 (sh) [29.3], 392 [37.4], 424 (sh) [32.9].

**[Fe(dppe)(Cp\*)C≡C(*m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)]<sub>3</sub>P (**4**):** Total yield 73%. Anal. Calc for C<sub>132</sub>H<sub>129</sub>P<sub>7</sub>Fe<sub>3</sub>: C, 75.50; H, 6.19; Found: C, 75.55; H, 6.14. HRMS: calc. for C<sub>132</sub>H<sub>129</sub>P<sub>7</sub>Fe<sub>3</sub>: 2098.63059 [ $M^+$ ], found: 2098.6315. IR (KBr, ν in cm<sup>-1</sup>): 2068 (sh, C≡C), 2035 (vs, C≡C). CV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 0.1M *n*-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>,  $E_{1/2}$  in V, [ΔE<sub>p</sub> in V]): -0.13 [0.18]. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (121 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, δ in ppm): 100.1 (s, 6P, dppe), -3.8 (s, 1P, PAr<sub>3</sub>). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, δ in ppm): 8.01–7.97 (m,

12H,  $H_{\text{aromatics}}$ ), 7.53 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 9$  Hz, 3H,  $H_{\text{aromatics}}$ ), 7.33–7.02 (m, 57H,  $H_{\text{aromatics}}$ ), 2.57 (m, 6H,  $\text{CH}_2/\text{dppe}$ ), 1.78 (m, 6H,  $\text{CH}_2/\text{dppe}$  e), 1.51 (s, 45H,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ). UV–vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\lambda_{\text{max}}$  in nm,  $[10^{-3} \cdot \epsilon$  in  $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ): 261 (sh) [51.8], 306 (sh) [18.2], 365 [21.5], 404 (sh) [16.5].

**Synthesis of the Mononuclear Fe(III) Metallophosphines 1[PF<sub>6</sub>]-2[PF<sub>6</sub>].** In a Schlenk tube, the Fe(II) complexes **1–2** (219 mg, 0.25 mmol) and [FcH][PF<sub>6</sub>] (83 mg, 0.25 mmol) were dissolved in THF (15 mL) and stirred for 1h at room temperature. After removal of the solvent, the residue was dissolved in dichloromethane (5 mL) and precipitated by addition of *n*-pentane. Filtration and drying *in vacuo* gave the corresponding Fe(III) complexes **1[PF<sub>6</sub>]-2[PF<sub>6</sub>]** as black powders.

**[Fe(dppe)(Cp\*)C≡C(*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>)] [1[PF<sub>6</sub>]]:** Yield 94 %. IR (KBr,  $\nu$  in  $\text{cm}^{-1}$ ): 1993 (w, C≡C).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (200 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$  in ppm): 252.8 (broad s, ArPPh<sub>2</sub>),  $P_{\text{dppe}}$  and  $\text{PF}_6^-$  not detected.  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$  in ppm): 28.9 (broad s,  $H_{\text{Ar/ArPPh}_2}$ ), 8.0 (s,  $H_{\text{Ph/ArPPh}_2}$ ), 7.9 (s,  $H_{\text{Ph/dppe}}$ ), 7.5–7.3 (s,  $H_{\text{Ph/ArPPh}_2}$ ), 6.8 (s,  $H_{\text{Ph/dppe}}$ ), 6.6 (broad s,  $\text{CH}_2/\text{dppe}$ ), 6.2 (s,  $H_{\text{Ph/dppe}}$ ), 3.7 (s,  $H_{\text{Ph/dppe}}$ ), 1.7 (s,  $H_{\text{Ph/dppe}}$ ), -2.7 (broad s,  $\text{CH}_2/\text{dppe}$ ), -10.4 (broad s,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), -39.0 (very broad s,  $H_{\text{Ar/ArPPh}_2}$ ). UV–vis–near–IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\lambda_{\text{max}}$  in nm,  $[10^{-3} \cdot \epsilon$  in  $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ): 261 [37.2], 320 [20.9], 495 (sh) [3.2], 568 [1.8], 653 [1.8], 1879 [0.08].

**[Fe(dppe)(Cp\*)C≡C(*m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>)] [2[PF<sub>6</sub>]]:** Yield 96 %. X-ray quality crystals were grown from slow diffusion of *n*-pentane in a dichloromethane solution of the complex. IR (KBr,  $\nu$  in  $\text{cm}^{-1}$ ): 2000 (w, C≡C).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (200 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$  in ppm): -29.2 (s, ArPPh<sub>2</sub>),  $P_{\text{dppe}}$  and  $\text{PF}_6^-$  not detected.  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$  in ppm): 29.1 (broad s, 1H,  $H_{\text{Ar/ArPPh}_2}$ ), 7.9 (s,  $H_{\text{Ph/dppe}}$ ), 7.6–7.5 (2s,  $H_{\text{Ph/ArPPh}_2}$ ), 7.3 (s,  $H_{\text{Ph/ArPPh}_2}$ ), 6.7 (s,  $H_{\text{Ph/dppe}}$ ), 6.7 (broad s,  $\text{CH}_2/\text{dppe}$ ), 6.2 (s,  $H_{\text{Ph/dppe}}$ ), 3.6 (s,  $H_{\text{Ph/dppe}}$ ), 1.5 (s,  $H_{\text{Ph/dppe}}$ ), -2.8 (broad s,  $\text{CH}_2/\text{dppe}$ ), -10.4 (broad s,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), -41.5 (very broad s, 3H,  $H_{\text{Ar/ArPPh}_2}$ ). UV–vis–near–IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\lambda_{\text{max}}$

in nm, [ $10^{-3} \cdot \epsilon$  in  $M^{-1}cm^{-1}$ ]): 259 [51.1], 281 (sh) [44.1], 306 (sh) [25.5], 393 (sh) [3.9], 583 [2.8], 670 [3.9], 1857 [0.11].

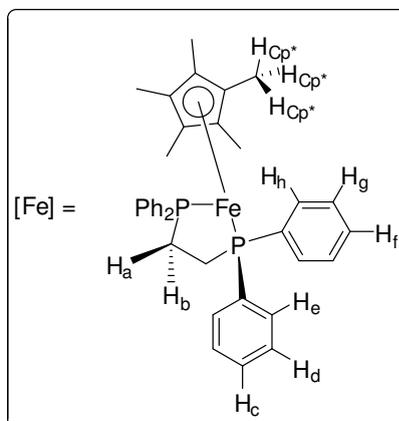
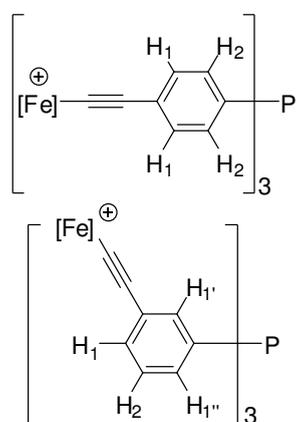
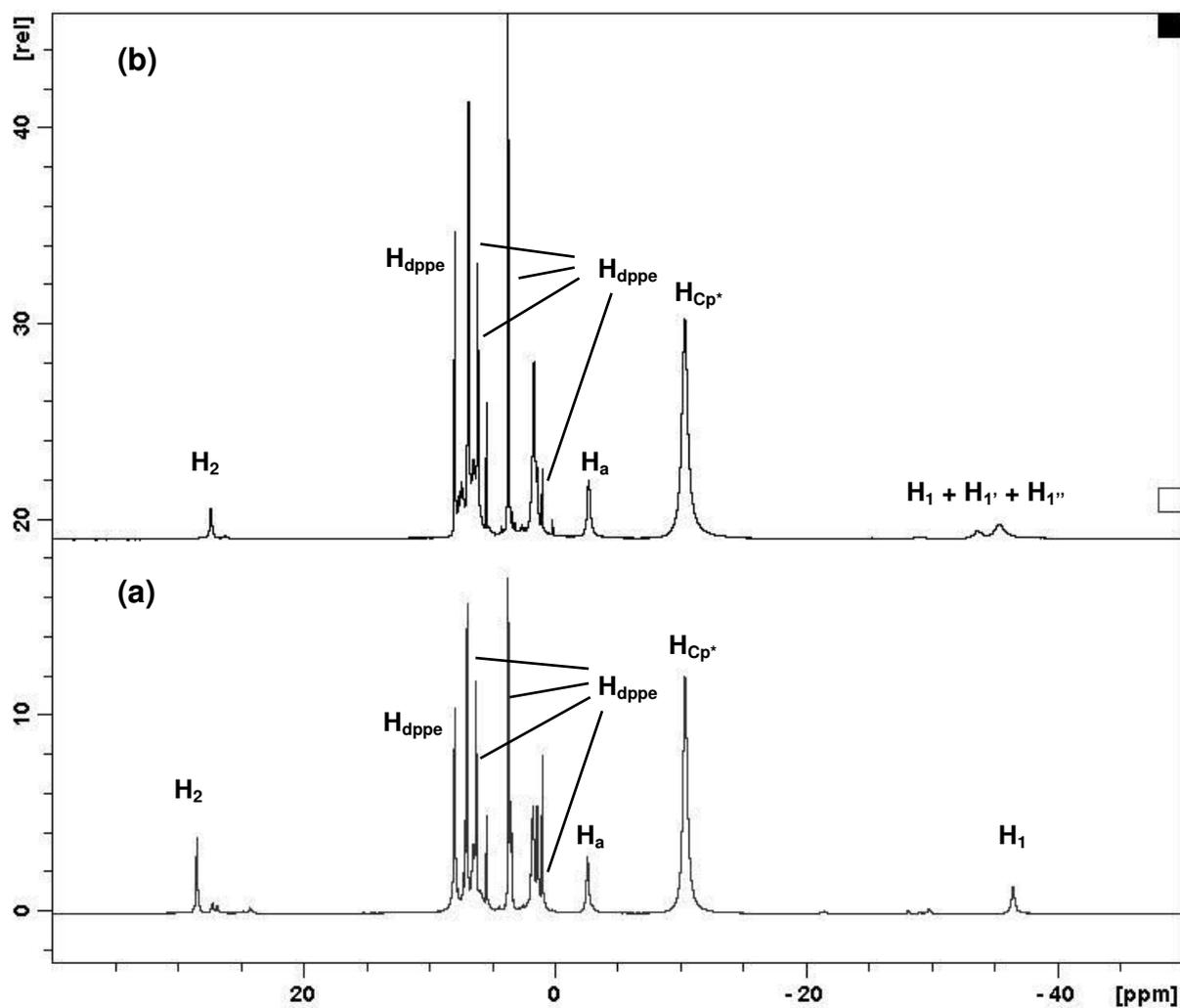
**Synthesis of the Trinuclear Fe(III) Metallophosphines  $3[PF_6]_3$ – $4[PF_6]_3$ .** In a Schlenk tube, Fe(II) complexes **3–4** (210 mg, 0.1 mmol) and  $[FCH][PF_6]$  (99 mg, 0.3 mmol) were dissolved in THF (15 mL) and stirred for 1h at room temperature. After removal of the solvent, the residue was dissolved in dichloromethane (5 mL) and precipitated by addition of *n*-pentane. Filtration and drying *in vacuo* gave the corresponding Fe(III) complexes  $3[PF_6]_3$ – $4[PF_6]_3$  as black powders.

**$[Fe(dppe)(C_5Me_5)C\equiv C(p-C_6H_4)]_3P[PF_6]_3$  ( $3[PF_6]_3$ ):** Yield: 91 %. IR (KBr,  $\nu$  in  $cm^{-1}$ ): 1988 (m,  $C\equiv C$ ).  $^{31}P\{^1H\}$  NMR (200 MHz,  $CD_2Cl_2$ ,  $\delta$  in ppm): 520.6 (broad s,  $ArPPh_2$ ),  $P_{dppe}$  and  $PF_6^-$  not detected.  $^1H$  NMR (500 MHz,  $CD_2Cl_2$ ,  $\delta$  in ppm): 28.4 (broad s,  $H_{Ar/ArPPh_2}$ ), 7.9 (s,  $H_{Ph/ArPPh_2}$ ), 6.9 (s,  $H_{Ph/dppe}$ ), 6.4 (broad s,  $CH_2/dppe$ ), 6.2 (s,  $H_{Ph/dppe}$ ), 3.6 (s,  $H_{Ph/dppe}$ ), 1.6 (s,  $H_{Ph/dppe}$ ), -2.7 (broad s,  $CH_2/dppe$ ), -10.4 (broad s,  $C_5(CH_3)_5$ ), -36.6 (very broad s,  $H_{Ar/ArPPh_2}$ ). UV–vis–near–IR ( $CH_2Cl_2$ ,  $\lambda_{max}$  in nm, [ $10^{-3} \cdot \epsilon$  in  $M^{-1}cm^{-1}$ ]): 267 [142.61], 325 [95.2], 403 (sh) [21.2], 587 [8.2], 695 [11.9], 1863 [0.34].

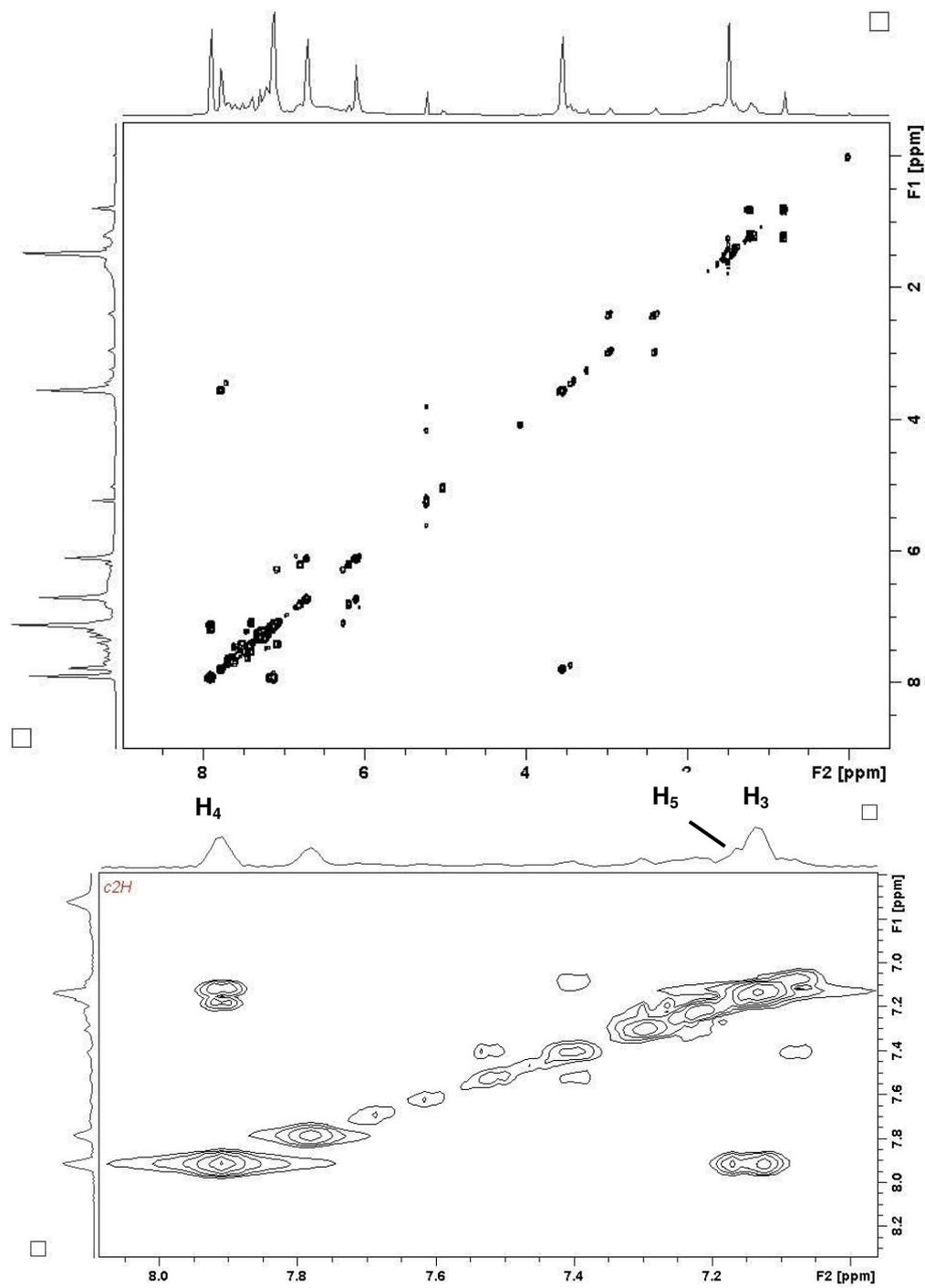
**$[Fe(dppe)(C_5Me_5)C\equiv C(m-C_6H_4)]_3P[PF_6]_3$  ( $4[PF_6]_3$ ):** Yield 89 %. IR (KBr,  $\nu$  in  $cm^{-1}$ ): 2000 (m,  $C\equiv C$ ).  $^{31}P\{^1H\}$  NMR (200 MHz,  $CD_2Cl_2$ ,  $\delta$  in ppm): -40.9 (s,  $ArPPh_2$ ),  $P_{dppe}$  and  $PF_6^-$  not detected.  $^1H$  NMR (500 MHz,  $CD_2Cl_2$ ,  $\delta$  in ppm): 27.3 (broad s, 1H,  $H_{Ar/ArPPh_2}$ ), 7.9 (s,  $H_{Ph/dppe}$ ), 6.8 (s,  $H_{Ph/dppe}$ ), 6.4 (broad s,  $CH_2/dppe$ ), 6.1 (s,  $H_{Ph/dppe}$ ), 3.7 (s,  $H_{Ph/dppe}$ ), 1.6 (s,  $H_{Ph/dppe}$ ), -2.8 (broad s,  $CH_2/dppe$ ), -10.4 (broad s,  $C_5(CH_3)_5$ ), -33.7 (very broad s, 1H,  $H_{Ar/ArPPh_2}$ ), -35.4 (very broad s, 2H,  $H_{Ar/ArPPh_2}$ ). UV–vis–near–IR ( $CH_2Cl_2$ ,  $\lambda_{max}$  in nm, [ $10^{-3} \cdot \epsilon$  in  $M^{-1}cm^{-1}$ ]): 258 [114.3], 281 (sh) [44.1], 310 (sh) [65.5], 390 (sh) [11.1], 574 [7.3], 662 [8.4], 1863 [0.32].

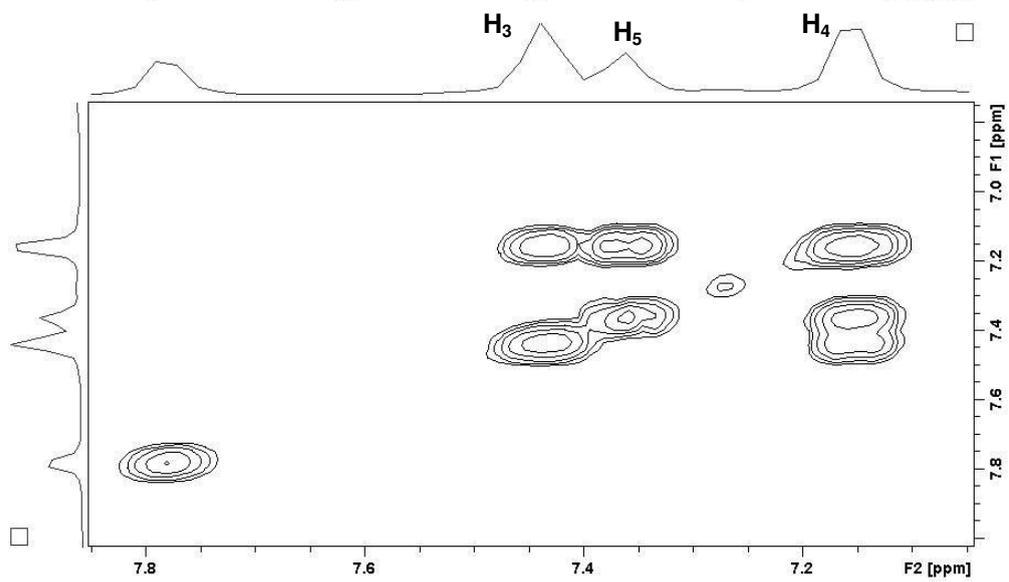
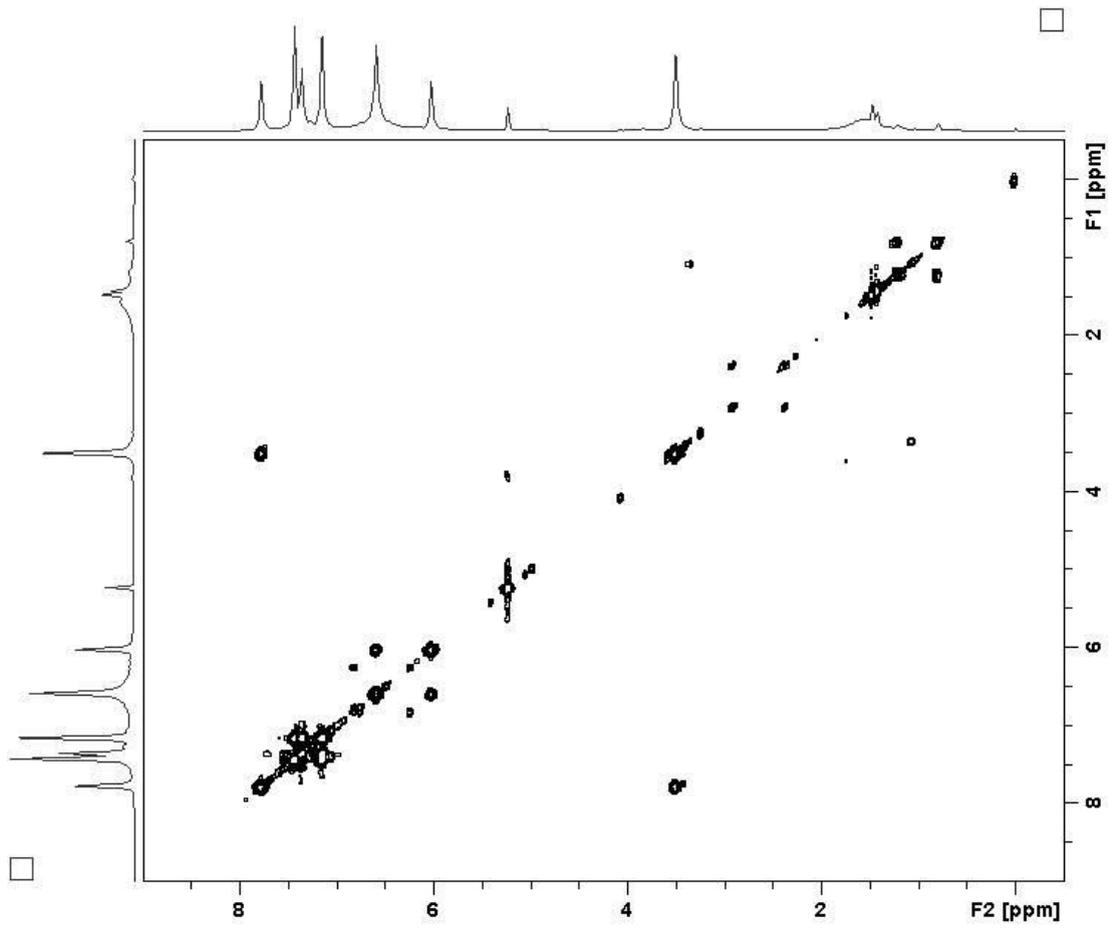
## VII. Annexe

### A. $^1\text{H}$ NMR Spectra of $3[\text{PF}_6]_3$ and $4[\text{PF}_6]_3$



## B. COSY $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ NMR Spectra of $1[\text{PF}_6]$ and $2[\text{PF}_6]$







# Chapitre III :

## Evaluation des propriétés électroniques des métalloligands triarylphosphines

### I. Introduction

Après avoir synthétisé et caractérisé les triarylphosphines organométalliques neutres **1–4** et oxydées **1[PF<sub>6</sub>]**–**4[PF<sub>6</sub>]<sub>3</sub>**, nous avons décidé d'évaluer leurs propriétés électroniques. C'est-à-dire, quantifier expérimentalement la densité électronique autour du phosphore ainsi que le pouvoir donneur des phosphines (en tant que ligands), puisque ces propriétés ont en général une très grande influence sur le comportement du catalyseur au cours des différentes étapes d'un cycle catalytique.<sup>1–4</sup>

Plus particulièrement, cela va nous permettre d'évaluer, dans un premier temps, l'effet électronique apporté par le(s) greffon(s) organométallique(s) en comparaison avec des phosphines analogues purement organiques. Ensuite, l'influence de l'état d'oxydation des groupements rédox sur les propriétés électronique des phosphines sera étudiée.

Les premiers modèles ont défini la liaison métal-phosphore comme une donation  $\sigma$  du doublet électronique de l'atome P vers le métal et une rétrodonation  $\pi$  à partir de ce dernier. Plus tard, il a été démontré, par des méthodes empiriques et théoriques,<sup>5–10</sup> que les orbitales  $\sigma^*$ , plutôt que les orbitales  $d$  du phosphore, jouent le rôle d'accepteur. Dans tous les cas, les capacités de donation et de rétrodonation d'une phosphine et la relation qui les relie ne sont pas bien définies. C'est pour cette raison que plusieurs groupes de recherche se sont intéressés à établir une méthode expérimentale permettant l'évaluation de ces paramètres : soit par coordination de la phosphine à un complexe métallique (Ni, Rh, Ir...) renfermant des ligands CO et mesure de la fréquence du mode d'élongation ( $\nu_{CO}$ ) pour évaluer l'effet donneur de la phosphine,<sup>11,12</sup> ou bien par mesure de la constante de couplage entre <sup>31</sup>P et un autre noyau actif en RMN, tel que <sup>11</sup>B, <sup>77</sup>Se ou <sup>195</sup>Pt...<sup>13–16</sup>

Cette dernière technique, notamment le couplage <sup>31</sup>P–<sup>77</sup>Se, a toujours été considéré comme une sonde efficace pour mesurer le pouvoir donneur de la phosphine (ou, en d'autres mots, la basicité de la phosphine). Bien que la corrélation, établie par Allen et Taylor,<sup>17–20</sup> ne soit pas dépendante uniquement des paramètres électroniques, il a été observé que la constante de

couplage  $^1J_{P-Se}$  reflète le caractère *s* de l'orbitale de l'atome P impliqué dans la liaison au sélénium, donc du doublet électronique du phosphore. Ainsi, les groupements électrodonneurs induisent une baisse de cette constante, indicative d'un plus faible caractère *s* du phosphore (la phosphine est donc plus basique) alors que les groupements électroattracteurs provoquent le contraire (une augmentation de  $^1J_{P-Se}$  – donc du caractère *s* – caractéristique d'une phosphine moins basique).<sup>16,17</sup> En effet, ce raisonnement est établi en accord avec la règle de Bent :<sup>21</sup> en s'appuyant sur la longueur des liaisons et la valeur des angles, Bent a étudié l'influence du pouvoir donneur des substituants sur le caractère *s* du phosphore dans une série de trihalogénures de phosphore ( $X_3P$  avec  $X = F, Cl, Br$ ) ainsi que dans des analogues thiophosphines ( $X_3P=S$ ) et oxydes de phosphine ( $X_3P=O$ ). Il a remarqué que l'augmentation de l'électronégativité de la fonctionnalisation, c'est-à-dire, le passage d'un doublet libre sur le phosphore à une liaison  $P=S$  puis à une liaison  $P=O$ , déplace le caractère *s* de l'orbital du phosphore vers les liaisons  $P-X$ . Cela induit un rétrécissement de celles-ci et une ouverture du groupement  $PX_3$ . Plus l'orbitale de l'atome P est engagée dans la liaison  $P-X$ , plus ces changements deviennent importants, ce qui se traduit par l'observation de changements remarquables (en l'occurrence, c'est le cas pour le composé possédant la liaison la moins polaire  $P-Br$ ). En revanche, dans le cas de la liaison  $P-F$  (la plus polaire), les changements sont presque négligeables.

D'un point de vue purement stérique, le volume des groupements liés le phosphore est un facteur de grande influence : de plus ceux-ci sont volumineux, plus ils se repoussent en raison de la gêne stérique. Cela induit une augmentation des angles  $C-P-C$  et, par conséquent, une modification de la géométrie de la phosphine qui devient de plus en plus plane. Il en résulte également une baisse du caractère *s* du doublet du phosphore,<sup>16,17,22</sup> et bien sûr, de la constante  $^1J_{P-Se}$ . Dans cette logique, pour pouvoir comparer les paramètres électroniques des différentes phosphines, il faut donc que celles-ci adoptent la même géométrie autour du phosphore.

Signalons que le couplage entre deux atomes directement liés provient principalement du contact de Fermi entre les moments nucléaires et les spins électroniques dans les orbitales *s*. Sa valeur est exprimée théoriquement par des relations mathématiques complexes renfermant plusieurs termes énergétiques qui peuvent souvent varier d'un composé à l'autre.<sup>23-26</sup> Ceci est une raison supplémentaire pour éviter la comparaison des phosphines présentant de grandes différences structurales.

Etant connue et utilisée depuis longtemps, la mesure de  $^1J_{P-Se}$  est devenue très courante pour estimer le pouvoir donneur des phosphines : il existe dans la littérature des tableaux de

comparaison constitués de grandes séries de phosphines organiques, même les plus exotiques (sans tenir compte parfois des facteurs stériques !). Les phosphines organiques, symétriques et asymétriques, les plus usuelles, présentent des valeurs de  $^1J_{P-Se}$  allant de 650 à 800 Hz (la phosphine de référence  $PPh_3$  a une constante de couplage de 729 Hz).<sup>16,17-20,27-29</sup>

Plus récemment, Lang *et al.* ont appliqué cette méthode sur des phosphines organométalliques, fonctionnalisées par des groupements de type métallocène.<sup>30-33</sup> Curieusement, le résultat obtenu montre que ces terminaisons organométalliques se comportent comme des électroattracteurs alors que celles-ci sont connues comme étant des électrodonneurs,<sup>34</sup> en particulier le groupement (éthynyl)ferrocène.

Par ailleurs, la mesure du couplage  $^{31}P-^{77}Se$  se fait par RMN du phosphore ou bien, quand c'est possible, directement par RMN du sélénium : parmi tous les isotopes naturels qui existent,  $^{77}Se$  est le seul isotope actif en RMN ( $I = 1/2$ , abondance 7,63 %). Il en résulte un signal RMN  $^{31}P$  formé d'un singulet intense correspondant aux phosphores reliés aux isotopes Se inactifs, entouré par un doublet de faible intensité (satellites). Ce dernier, correspondant aux noyaux des atomes P liés aux atomes  $^{77}Se$  exclusivement, est le signal d'intérêt. La valeur de sa constante de couplage permettra de classer la phosphine correspondante selon l'ordre du pouvoir donneur.

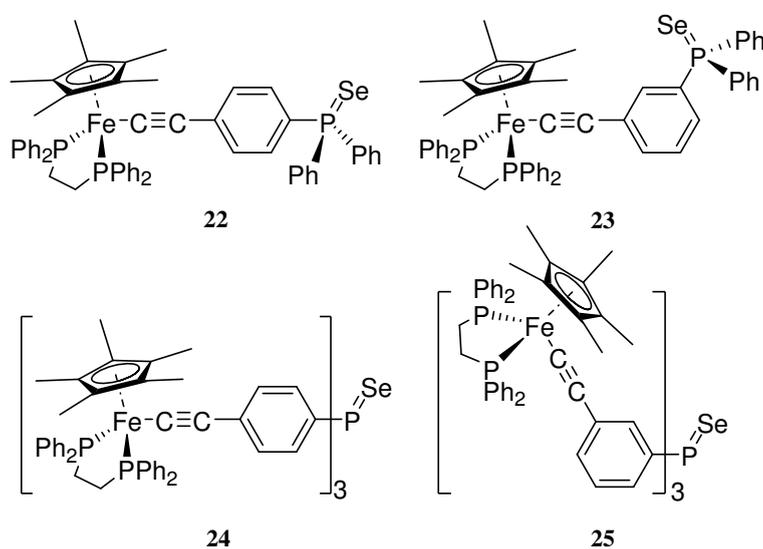


Schéma 1 : Sélénophosphines 22–25

Dans ce cadre, nous avons décidé de synthétiser les sélénophosphines correspondantes aux métalloligands 1–4 et de mesurer la constante de couplage correspondante afin de les comparer à d'autres triarylp phosphines organiques semblables, et d'étudier l'influence des terminaisons organométalliques sur les propriétés électronique des phosphines les renfermant,

sachant que le substituant  $[\text{Fe}(\text{Cp}^*)(\text{dppe})\text{C}\equiv\text{C}-]$  à l'état réduit est considéré comme donneur d'électrons (Schéma 1).<sup>35</sup>

## II. Sélénophosphines organométalliques 22–25

### A. Synthèse des complexes

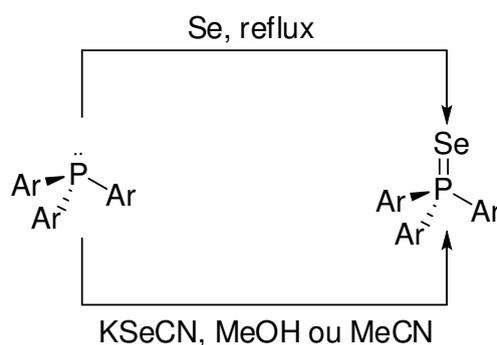


Schéma 2 : méthodes de séléation

La méthode la plus utilisée pour sélénier les phosphines est de les faire réagir avec le sélénium élémentaire à reflux (Schéma 2).<sup>17–20,27–29</sup> Cette réaction simple permet d'obtenir le produit en question avec un très bon rendement après une purification relativement facile. Une autre méthode possible est le transfert du sélénium à partir d'un sel  $\text{KSeCN}$  (sélénocyanate de potassium) vers la phosphine dans un solvant polaire.<sup>16,36</sup> Même si le rendement dans ce cas n'est pas souvent aussi élevé que dans le cas précédent, l'accès à la sélénophosphine se fait dans des conditions douces (sans chauffage), ce qui est très avantageux dans le cas des phosphines susceptibles de se décomposer à température élevée.

Afin de trouver la stratégie de synthèse la plus convenable, nous avons décidé de synthétiser les sélénophosphines monométalliques **22–23** selon deux voies de synthèse différentes : la première consiste à fonctionnaliser les phosphines organiques **11–12** puis à complexer les sélénophosphines organiques obtenues **26–27** sur le métal par la méthode activation-déprotonation classique (Schéma 3).<sup>37</sup> En revanche, la deuxième voie consiste en une fonctionnalisation directe des métalloligands **1–2**.

Dans tous les cas, la séléation a été effectuée par  $\text{KSeCN}$  à température ambiante pour éviter toute évolution possible à haute température de **26–27** (ces derniers n'étant pas connus), ou

éventuellement, la dégradation des complexes organométalliques impliqués (même si les acétylures de fer ne présentent pas une sensibilité particulière vis-à-vis du chauffage).

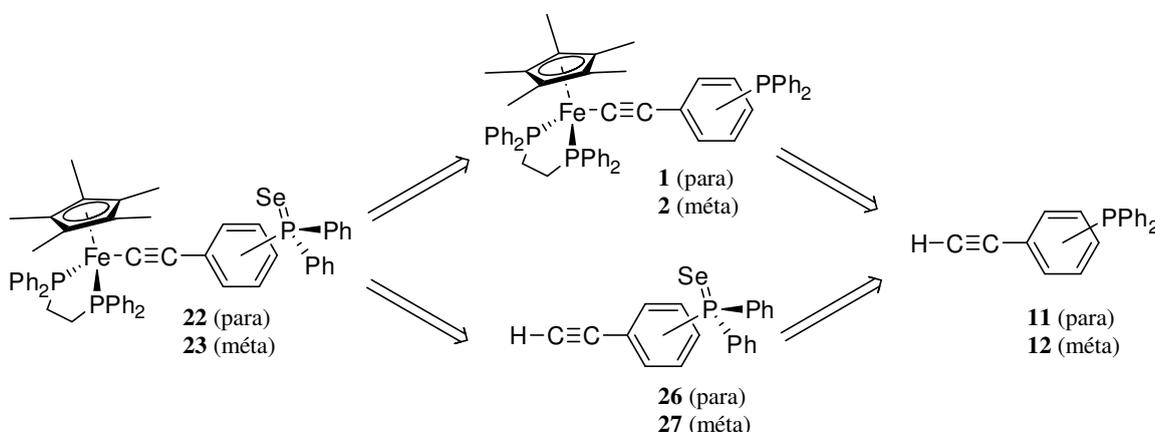


Schéma 3 : Voies de synthèse possibles des complexes **22–23**

La réaction de **11–12** avec  $\text{KSeCN}$  dans le méthanol conduit à la formation des séléno-phosphines organiques **26–27**. Le signal RMN  $^{31}\text{P}$  correspondant à la fonction  $\text{P}=\text{Se}$  est détecté dans les deux composés aux alentours de 35 ppm avec un couplage  $^1J_{\text{P-Se}} = 736 \text{ Hz}$ . En comparaison avec  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{Se}$ , cette valeur de  $^1J_{\text{P-Se}}$  pour l'isomère *para* est cohérente avec le caractère légèrement électroattracteur de la fonction alcyne terminale.<sup>34</sup> Cette même constante de couplage a été trouvée pour l'isomère *métra* également. Sachant que cette fonction a approximativement le même effet attracteur dans les deux isomères,<sup>34</sup> et considérant l'erreur expérimentale possible, ce résultat ne semble pas anormal.

Les spectres IR des deux composés présentent chacun trois signaux caractéristiques qui correspondent aux liaisons  $\text{C-H}$ ,  $\text{C}\equiv\text{C}$  et  $\text{P}=\text{Se}$ . Dans le spectre de **26**, ces signaux sont détectés à  $3240 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2106 \text{ cm}^{-1}$  et  $555 \text{ cm}^{-1}$  respectivement tandis qu'ils sont observés à  $3206 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2099 \text{ cm}^{-1}$  et  $552 \text{ cm}^{-1}$  dans le spectre de **27**.

La complexation de **26–27** sur  $\text{Fe}(\text{Cp}^*)(\text{dppe})\text{Cl}$  (**10**) en présence de  $\text{KPF}_6$  a été effectuée afin d'obtenir les vinylidènes correspondants **28** $[\text{PF}_6]$ –**29** $[\text{PF}_6]$ . L'analyse du brut des deux réactions par RMN  $^1\text{H}$  et  $^{31}\text{P}$  indique la présence des complexes en question. En RMN du phosphore, la fonction  $\text{P}=\text{Se}$  est détectée à 34,5 ppm pour l'isomère *para* et à 35,5 ppm pour l'isomère *métra*. La mesure de la constante de couplage  $^1J_{\text{P-Se}}$  n'a pas été possible en raison de la mauvaise résolution des satellites et de la présence du signal de la séléno-phosphine organique correspondante, au même endroit du spectre.

Sans les isoler, la déprotonation des vinylidènes avec un excès de DBU a alors été effectuée. La purification sur silice désactivée sous argon a fourni les acétylures attendus **22–23**, obtenus

avec un faible rendement (20–40%). La RMN du phosphore indique que chacun des nouveaux complexes est souvent accompagné par son métalloligand respectif **1–2** comme sous-produit (5–10%). Nous avons donc décidé de tester la fonctionnalisation directe des métalloligands **1–2** : cette voie de synthèse a permis d'accéder aux complexes envisagés avec un rendement de 70%. Ainsi, cette méthode a été adoptée pour synthétiser les autres composés **23–25** qui ont été, eux-aussi, obtenus avec des rendements semblables.

## B. Caractérisation des sélénophosphines

Les spectres RMN  $^1\text{H}$  des complexes **22–25** ne présentent aucune particularité en comparaison avec les acétylures analogues et la signature spectroscopique des synthons  $\text{Fe}(\text{Cp}^*)(\text{dppe})$  n'est pas significativement influencée par la fonctionnalisation de la phosphine terminale (Tableau 1). En RMN du phosphore, tous les spectres présentent un singulet vers 100 ppm correspondant aux atomes P des groupements dppe. Un autre signal situé entre 33 et 37 ppm est attribuable à la fonction  $\text{P}=\text{Se}$  des quatre composés. Ce signal caractéristique, comme nous l'avons décrit auparavant, est formé d'un singulet localisé au centre d'un doublet de faible intensité (satellites). Les valeurs de  $^1J_{\text{P-Se}}$  regroupées dans le Tableau 1 seront discutées dans la suite de ce chapitre, ainsi que la classification des métalloligands selon le pouvoir donneur.

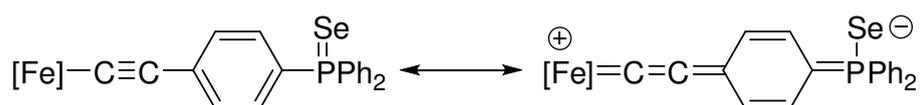


Schéma 4 : formes mésomères du complexe **22**

Comme attendu, dans le cas des complexes fonctionnalisés en position *para* (**22** et **24**), le groupement  $\text{P}=\text{Se}$  électroattracteur induit une baisse de  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  par rapport au métalloligand correspondant. Ceci est dû au faible caractère cumulénique de la triple liaison favorisé par l'effet électroattracteur du sélénium qui l'affaiblit légèrement (Schéma 4).<sup>35,38–40</sup>

La voltammétrie cyclique des quatre complexes, effectuée dans les conditions habituelles, indique que l'effet de la fonction sélénophosphine est également ressenti par les centres métalliques. Le potentiel  $E^0$  de chacun de ces composés subit un déplacement vers les potentiels positifs, relativement aux précurseurs non séléniés (Tableau 1).<sup>35,38,40</sup> Dans tous les cas, une vague unique et réversible est aperçue. Ce résultat est indicatif de la stabilité chimique, à l'échelle de temps de la mesure, des espèces  $\text{Fe}(\text{III})$  formées à l'électrode.

Comme pour les métalloligands trinocléaires **3–4**, les voltammogrammes des sélénophosphines trimétalliques **24–25** présentent un signal relativement large correspondant à l'oxydation simultanée des trois terminaisons rédox, en raison de faibles interactions entre les différents centres métalliques de la même molécule.

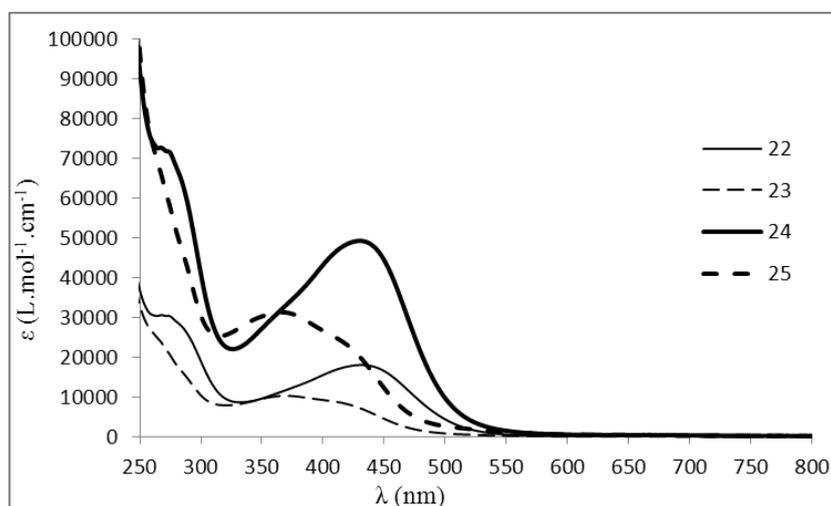
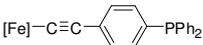
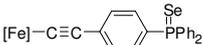
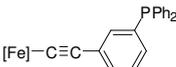
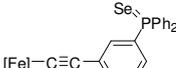
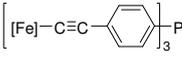
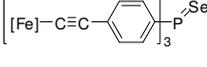
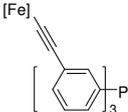
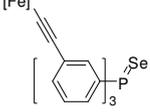


Figure 1 : spectres d'absorption UV-visible des sélénophosphines **22–25** dans le dichlorométhane

En comparaison toujours avec les métalloligands correspondants, les spectres d'absorption UV-Visible des nouveaux complexes indiquent un déplacement bathochrome de la bande à plus basse énergie. Celle-ci est observée à 430 nm pour les complexes *para* et à 410 nm pour les complexes *mé*ta. Ce déplacement (de 10 nm) est aussi indicatif de l'effet électroattracteur de la fonction sélénophosphine.<sup>35,38,40</sup>

Il a été observé dans le cas de **22–25**, comme pour **1–4**, que le spectre d'un trimétallique a la même allure que celui du monométallique correspondant mais la bande à plus basse énergie (MLCT) est de plus grande intensité. Cela est dû également à la participation cumulée des trois noyaux métalliques de la même molécule à la transition.

Composé	$\delta(\text{Cp}^*)$ (ppm) <sup>a</sup>	$\delta(\text{CH}_2)$ (ppm) <sup>a</sup>	$\delta(\text{CH}_2)$ (ppm) <sup>a</sup>	$\delta_{\text{P}}(\text{dppe})$ (ppm) <sup>a</sup>	$\delta_{\text{P}}(\text{PAr}_3)$ (ppm) <sup>a</sup>	$^1J(\text{P-Se})$ (Hz) <sup>b</sup>	$\nu_{\text{FeC}\equiv\text{C}}$ (cm <sup>-1</sup> ) <sup>c</sup>	$E^\circ$ [ $\Delta E_{\text{p}}$ ] (V) <sup>d</sup>
Ph <sub>3</sub> P	/	/	/	/	-5,5 <sup>e</sup>	/	/	/
Ph <sub>3</sub> PSe	/	/	/	/	35,4 <sup>f</sup>	757/ [730] <sup>g</sup>	/	/
( <i>p</i> -MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> P	/	/	/	/	-9,0 <sup>e</sup>	/	/	/
( <i>p</i> -MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> PSe	/	/	/	/	31,8 <sup>f</sup>	741/ [713] <sup>g</sup>	/	/
	1,50	1,80	2,58	100,1	-5,4	/	2048 (vs), 2018 (m)	-0,14 [0,08]
	1,47	1,80	2,54	99,8	34,8	747/ [716] <sup>g</sup>	2049 (vs), 2023 (vs)	-0,08 [0,08] {+0,06} <sup>h</sup>
	1,48	1,77	2,53	100,1	-5,9	/	2068 (m), 2034 (vs)	-0,15 [0,08]
	1,45	1,76	2,48	99,9	35,6	752	2075 (sh), 2039 (vs)	-0,11 [0,08] {+0,04} <sup>h</sup>
	1,52	1,83	2,62	100,3	-5,3	/	2048 (vs), 2015 (sh)	-0,12 [0,12]
	1,50	1,82	2,58	100,0	33,8	729	2043 (vs), 2021 (vs)	-0,07 [0,10] {+0,05} <sup>h</sup>
	1,51	1,78	2,57	100,1	-3,8	/	2068 (sh), 2035 (vs)	-0,13 [0,18]
	1,49	1,78	2,56	100,0	36,1	744	2079 (sh), 2039 (vs)	-0,09 [0,14] {+0,04} <sup>h</sup>

<sup>(a)</sup> Dans C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (± 0,2 ppm) <sup>(b)</sup> Valeur de  $^1J_{\text{P-Se}}$  dans C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (± 1 Hz) <sup>(c)</sup> Pastille KBr (± 2 cm<sup>-1</sup>) <sup>(d)</sup> Valeur du potentiel (± 5 mV) <sup>(e)</sup> Dans CDCl<sub>3</sub> (± 0,2 ppm) <sup>(f)</sup> La même valeur est trouvée dans CDCl<sub>3</sub> (± 0,2 ppm) <sup>(g)</sup> [Valeur de  $^1J_{\text{P-Se}}$  dans CDCl<sub>3</sub> (± 1 Hz)] <sup>(h)</sup> Déplacement du potentiel E<sup>0</sup> par rapport au métalloligand correspondant.

Tableau 1 : données expérimentales des métalloligands et des sélénophosphines correspondantes

Les structures radiocristallographiques des sélénophosphines ont été résolues par diffraction des rayons X sur monocristaux. Les structures des sélénophosphines monométalliques **22–23** (Figure 2) montrent que la fonctionnalisation de la phosphine n'influence pas significativement la géométrie du complexe, ni celle du fragment phényéthynyle. En mesurant les angles  $\text{Fe-C}_\alpha\text{-C}_\beta$  et  $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta\text{-C}_{\text{ipso}}$ , nous remarquons que le ligand acétylure garde sa linéarité (respectivement, ils sont de  $179^\circ$  et  $170^\circ$  pour **22**, et de  $171^\circ$  et  $168^\circ$  pour **23**) avec des longueurs de liaisons tout à fait classiques (Tableau 2).<sup>35,38,40</sup>

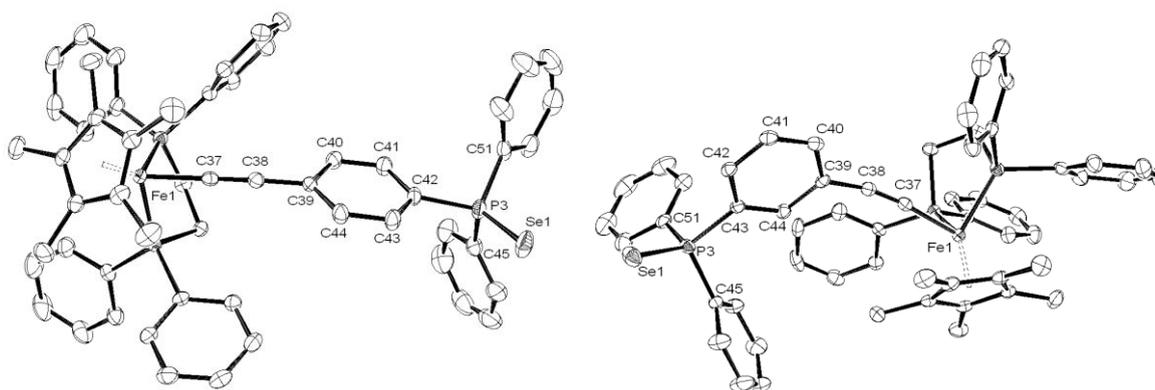


Figure 2 : structures radiocristallographiques des complexes **22** (gauche) et **23** (droite)

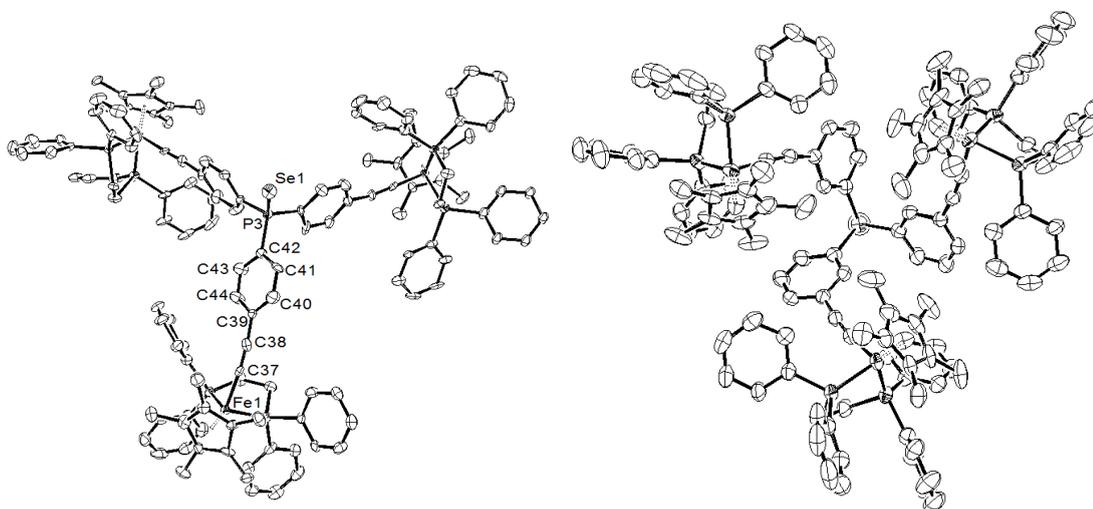


Figure 3 : structures radiocristallographiques des complexes **24** (gauche) et **25** (droite)

Par contre, la géométrie du phosphore change significativement suite à la séléation : il y a une augmentation de tous les angles  $\text{C-P-C}_{\text{Ph}}$  (dans le cas de **22**, les deux angles en question augmentent chacun de  $5^\circ$  alors que pour **23**, l'une augmente de  $2^\circ$  et l'autre de  $6^\circ$ ) avec un léger écartement des cycles aromatiques non fonctionnalisés ( $\text{C}_{\text{Ph}}\text{-P-C}_{\text{Ph}}$  augmente de  $3^\circ$  dans

l'isomère *para* et de 2 ° dans l'isomère *mé*ta). Ceci est accompagné par un rétrécissement des liaisons C-P (0,03 Å et 0,02 Å respectivement) et de toutes les liaisons C<sub>Ph</sub>-P de 0,01 Å. La distance P–Se trouvée pour ces deux composés (~ 2,107 Å) est comparable aux exemples trouvés dans la littérature pour des dérivés triarylsélénophosphine.<sup>16,18–20,41,42</sup>

De même, la comparaison de la structure de **24** avec celle de **3** nous conduit à constater que la fonctionnalisation de la phosphine n'altère pas la géométrie des complexes (Figure 3). Seulement celle de la phosphine subit un changement significatif (de la façon décrite ci-dessus) : un léger écartement des cycles aromatiques est observé, ce qui se traduit par une augmentation des angles C-P-C (Tableau 2). La liaison P–Se des complexes trimétalliques est de la même longueur que celle des monométalliques. Elle ne varie pas significativement entre les différents composés **22–25**.

	<b>22</b>	<b>23</b>	<b>24</b>	<b>25</b>	<b>30</b>
Longueur des liaisons					
Fe-(Cp*) <sub>centroid</sub>	1.733	1.748	1.734/1.752/1.731	1.739	1.737/1.734
Fe-P1	2.1750(6)	2.1708(9)	2.190(2)/2.177(2)/2.1840(19)	2.1696(10)	2.1821(13)/2.1884(13)
Fe-P2	2.1926(6)	2.1893(9)	2.1805(18)/2.174(2)/2.1802(18)	2.1818(11)	2.1735(15)/2.1671(14)
Fe-C37	1.872(2)	1.891(3)	1.901(7)/1.880(7)/1.856(7)	1.883(4)	1.886(4)/1.874(5)
C37-C38	1.219(3)	1.222(4)	1.212(9)/1.234(10)/1.242(9)	1.224(5)	1.218(6)/1.225(6)
C38-C39	1.424(3)	1.434(4)	1.420(9)/1.432(10)/1.456(10)	1.428(5)	1.431(5)/1.433(6)
C39-C40	1.398(3)	1.403(4)	1.412(12)/1.390(11)/1.375(11)	1.390(5)	1.405(6)/1.391(6)
C39-C44	1.413(3)	1.411(4)	1.360(11)/1.427(12)/1.407(12)	1.410(5)	1.396(6)/1.376(6)
C40-C41	1.384(3)	1.385(4)	1.374(10)/1.364(12)/1.391(10)	1.385(6)	1.383(5)/1.365(7)
C41-C42	1.394(3)	1.391(4)	1.414(9)/1.376(11)/1.403(11)	1.373(6)	1.404(5)/1.400(6)
C42-P3	1.808(2)	/	1.841(7)/1.823(7)/1.806(7)	/	1.816(4)/1.814(4)
C42-C43	1.397(3)	1.395(4)	1.312(11)/1.410(10)/1.409(10)	1.397(5)	1.388(5)/1.371(5)
C43-P3	/	1.819(3)	/	1.813(4)	/
C43-C44	1.381(3)	1.399(4)	1.435(11)/1.362(11)/1.392(10)	1.389(5)	1.379(5)/1.384(6)
C45-P3	1.819(3)	1.823(3)	/	/	1.823(4)/1.836(6)
C51-P3	1.816(2)	1.825(3)	/	/	1.820(4)/1.828(4)
P3-Se1	2.1075(6)	2.1058(9)	2.107(2)	2.1095(17)	/
Rh1-P3	/	/	/	/	2.3143(9)/2.3170(10)

Rh1-C201	/	/	/	/	1.831(6)
Rh1-Cl1	/	/	/	/	2.3683(13)
C201-O202	/	/	/	/	1.069(5)

---

Valeur des angles

---

P1-Fe-P2	86.69(2)	86.15(3)	86.43(7)/84.69(8)/86.34(7)	85.75(4)	85.11(6)/86.06(5)
P1-Fe-C37	84.82(7)	84.92(9)	86.9(2)/81.7(2)/85.7(2)	86.64(11)	88.46(13)/87.73(13)
P2-Fe-C37	82.81(6)	88.51(9)	82.7(2)/85.5(2)/83.2(2)	85.45(11)	84.56(15)/83.65(14)
Fe-C37-C38	179.0(2)	171.4(3)	177.5(6)/174.1(7)/178.6(7)	174.3(3)	174.0(4)/176.0(4)
C37-C38-C39	170.1(2)	168.0(3)	175.6(7)/171.4(8)/166.1(8)	171.2(4)	179.6(5)/174.5(5)
C42-P3-C42'	/	/	106.5(3)/102.9(3)/108.9(3)	/	/
C42-P3-C45	106.00(10)	/	/	/	Désordre
C42-P3-C51	105.17(10)	/	/	/	Désordre
C42-P3-Se1	113.19(8)	/	113.0(2)/111.6(2)/113.4(2)	/	/
C43-P3-C43'	/	/	/	104.47(13)	/
C43-P3-C45	/	106.10(14)	/	/	/
C43-P3-C51	/	106.66(14)	/	/	/
C43-P3-Se1	/	112.69(10)	/	114.10(11)	/
C45-P3-C51	106.55(11)	104.81(14)	/	/	Désordre
C45-P3-Se1	113.10(8)	112.80(11)	/	/	/
C51-P3-Se1	112.21(8)	113.15(11)	/	/	/
P3-Rh1-P3'	/	/	/	/	173.68(4)
Cl1-Rh1-C201	/	/	/	/	174.68(14)
Rh1-C201-O202	/	/	/	/	177.9(4)
C42-P3-Rh1	/	/	/	/	111.29(12)
C42'-P3'-Rh1	/	/	/	/	112.36(13)
Fe-(Cp*) <sub>centroid</sub> /C39-C40	135.88	-58.77	-112.83/-120.02/-128.15	-141.83	-103.3/-144.9

---

Tableau 2 : sélection de liaisons et d'angles caractéristiques des complexes **22–25** et **30**

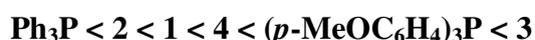
## C. Discussion

Comme la constante de couplage  $^1J_{P-Se}$  est très dépendante du solvant, la comparaison des différentes sélénophosphines n'est valable que pour des constantes de couplages mesurées dans un même solvant.<sup>29</sup> A titre d'exemple, la constante de couplage de  $Ph_3P=Se$  passe de 730 Hz (dans  $CDCl_3$ ) à 757 Hz (dans  $C_6D_6$ ), et la différence entre les deux solvants est donc de 27 Hz. Un écart semblable (28 Hz) est observé pour  $(p-MeOC_6H_4)_3P=Se$ , parce que la valeur de  $^1J_{P-Se}$  passe de 713 Hz (dans  $CDCl_3$ ) à 741 Hz (dans  $C_6D_6$ ).

Dans cette logique, la mesure de  $^1J_{P-Se}$  de **22** dans les deux solvants a été effectuée (716 Hz dans  $CDCl_3$  et 747 Hz dans  $C_6D_6$ ), et elle montre que la différence entre les valeurs de  $^1J_{P-Se}$  dans les deux solvants (31 Hz) est comparable aux valeurs précédentes.

La comparaison de la sélénophosphine monométallique avec les sélénophosphines organiques précédentes (dans les deux solvants) montre que la métallophosphine correspondante **1** est plus donneuse que  $Ph_3P$  (ce qui est en accord avec l'effet donneur du groupement organométallique), et moins donneuse que  $(p-MeOC_6H_4)_3P$ , cette dernière étant fonctionnalisée par un groupement méthoxy en position *para* de chacun des trois cycles.

La mesure de  $J$  des différentes sélénophosphines (Tableau 1) permet de classer les phosphines correspondantes selon l'ordre suivant :



Ce classement est complètement cohérent avec l'ordre théorique prévu : la phosphine de référence  $Ph_3P$  (non fonctionnalisée) possède le pouvoir donneur le plus faible de la série, inférieur à celui des phosphines monométalliques. Comme attendu, l'isomère *para* **1** est plus riche en électrons que l'isomère *méta* **2** en raison de la communication électronique entre le centre organométallique et l'atome P au sein de la phosphine.

La comparaison des phosphines trifonctionnalisées montre que : (i) comme prévu, l'isomère *para* **3** s'est avéré beaucoup plus riche que l'isomère *méta* **4**, (ii) sachant que le fragment organométallique est plus électrodonneur qu'un groupement méthoxy,<sup>35</sup> la présence de ce dernier en position *para* de chacun des trois cycles n'enrichit pas la phosphine autant que la présence de  $[Fe(Cp^*)(dppe)C\equiv C]$  dans les mêmes positions.

Ceci montre que, d'un point de vue électronique, la terminaison organométallique renforce la densité électronique autour du phosphore et augmente le pouvoir donneur de la phosphine.

### III. Complexes Rh(I)-CO

La classification des métalloligands **1–4** selon le pouvoir donneur a été possible grâce à la mesure de la constante de couplage  $^1J_{P-Se}$ . Cependant, la RMN du phosphore est inappropriée pour déduire  $^1J_{P-Se}$  pour les complexes paramagnétiques de Fe(III). Nous sommes donc dans l'impossibilité de déterminer l'effet de l'oxydation des centres rédox sur les paramètres électroniques du ligand.

Suite à ce résultat, nous avons testé une autre méthode d'évaluation qui consiste à coordiner les phosphines à un complexe métallique renfermant des ligands CO. En principe, la mesure du mode d'élongation des groupements CO permet d'évaluer la richesse électronique de la phosphine puis qu'il a été observé que  $\nu_{CO}$  diminue lorsque le pouvoir donneur de la phosphine augmente. Parmi les premiers utilisés, il y avait les complexes de Tolman  $[Ni(CO)_3(PR_3)]$ .<sup>11</sup> En raison de leur toxicité, ils ont été remplacés depuis par des complexes de Rh ou Ir de type  $[M(CO)(PR_3)_2Cl]$  qui présentent une toxicité plus faible et un plus grand domaine spectral, permettant ainsi une classification claire et précise des phosphines.<sup>12,43</sup>

Dans ce cadre, nous avons décidé de synthétiser les complexes Rh(I) des métalloligands mononucléaires neutres (**1–2**) et oxydés (**1[PF<sub>6</sub>]**–**2[PF<sub>6</sub>]**). Cela doit nous permettre d'évaluer, d'un côté, l'influence de la terminaison organométallique (selon sa position par rapport à la fonction PPh<sub>2</sub>), et d'un autre côté, l'effet de l'oxydation du métal sur la richesse électronique de la phosphine.

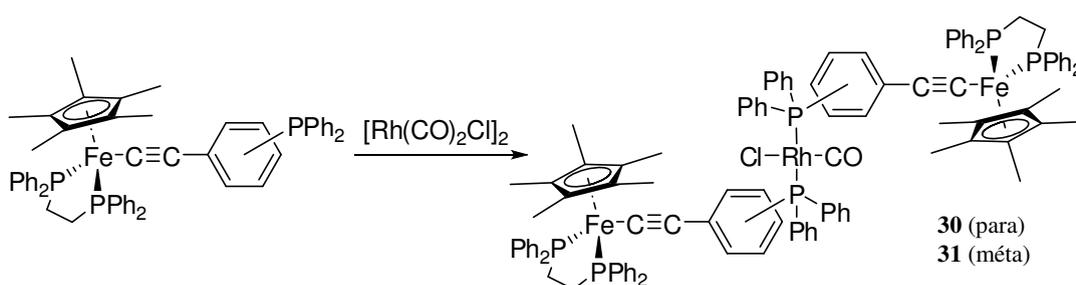


Schéma 5 : synthèse des complexes **30–31**

Les complexes neutres (de géométrie *trans*)  $[Fe(Cp^*)(dppe)C\equiv C(1,4-C_6H_4)PPh_2]_2Rh(CO)Cl$  (**30**) et  $[Fe(Cp^*)(dppe)C\equiv C(1,3-C_6H_4)PPh_2]_2Rh(CO)Cl$  (**31**) ont été obtenus par réaction de la phosphine correspondante avec le dimère ponté  $[Rh(CO)_2Cl]_2$  avec de très bons rendements (Schéma 5).<sup>12</sup> Ils ont été complètement caractérisés et la structure radiocristallographique de **30** a été résolue par diffraction des rayons X sur monocristal (Figure 4). Comme attendu, le

complexe de Rh(I) est plan carré et il présente des liaisons de longueurs tout à fait classiques (avec Rh–C de 1,85 Å, Rh–Cl de 2,37 Å et Rh–P de 2,31 Å).<sup>12,45–47</sup> Clairement, la coordination du métalloligand n'induit pas de changements remarquables sur sa structure en termes d'angles et de longueur de liaison (Tableau 2). En revanche, en raison du désordre au niveau des cycles aromatiques, il n'est pas possible de déterminer l'effet de la complexation sur la géométrie de la fonction phosphine.

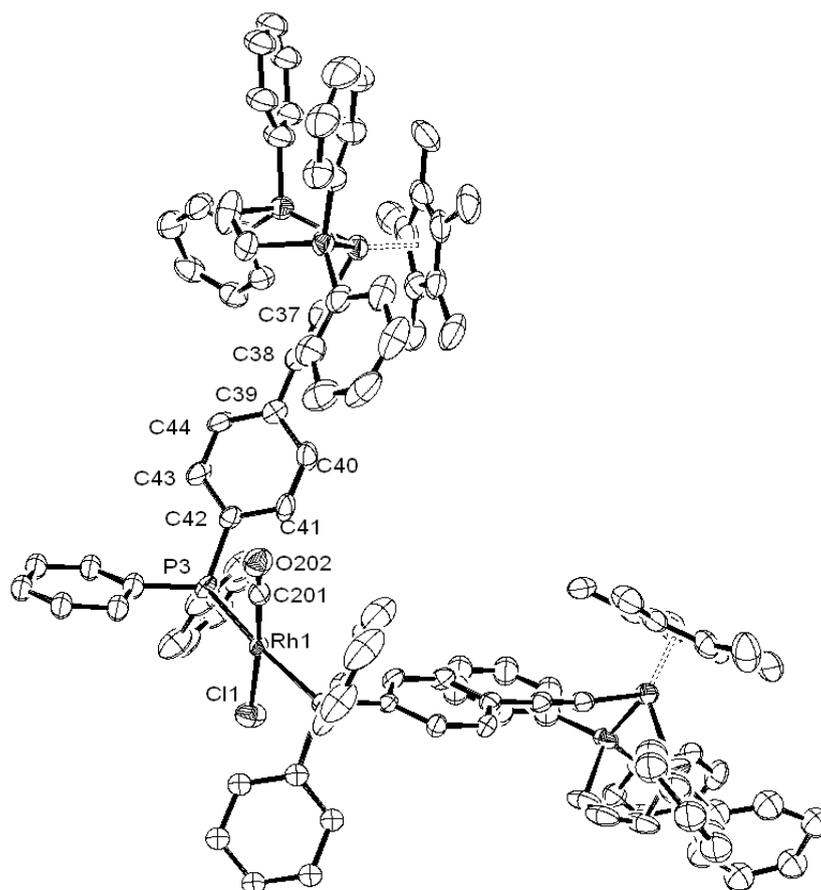


Figure 4 : structure radiocristallographique du complexe **30**

D'abord, l'obtention des complexes envisagés a été mise en évidence par RMN <sup>31</sup>P. Cela est indiqué par le déplacement du signal correspondant à la fonction phosphine vers les champs faibles (il s'agit d'un doublet détecté vers 29 ppm) avec un couplage caractéristique <sup>1</sup>J<sub>P–Rh</sub> de 127 Hz (<sup>103</sup>Rh étant le seul isotope naturel, I = ½). Les données RMN du Tableau 3 montrent que la complexation, comme pour la sélénation, n'influence que peu sur les signatures spectroscopiques du groupement Fe(Cp\*)(dppe).

Etant un acide de Lewis, le métal se comporte comme un groupement électroattracteur. Ainsi, nous observons en voltammétrie cyclique un déplacement de E<sup>0</sup> vers les potentiels anodiques

(en comparaison avec le métalloligand correspondant, **30** et **31** présentent un déplacement de +0,04 V et +0,02 V, respectivement). Les différents signaux, obtenus sous la forme d'une vague unique et réversible, sont indicatifs de la stabilité chimique des espèces oxydés formées à la surface de l'électrode, et de l'absence d'une interaction significative entre les deux spins d'une même molécule.

En spectroscopie UV-Visible, un déplacement bathochrome de la bande MLCT est attendu en raison de l'effet électronique du fragment [Rh(CO)Cl]. D'après les spectres (Figure 5), nous remarquons que le déplacement en question ne semble pas être très marqué. En revanche, les absorptions à plus basse énergie sont deux fois plus intenses, comme attendu. Plus curieusement, dans le cas du composé **30**, le spectre présente une allure très différente de celle du spectre correspondant au métalloligand **1**, alors que ce n'est pas le cas du complexe **31** et du métalloligand correspondant **2**. Cela est probablement dû à des transitions de nature différente pouvant avoir lieu dans ce domaine.

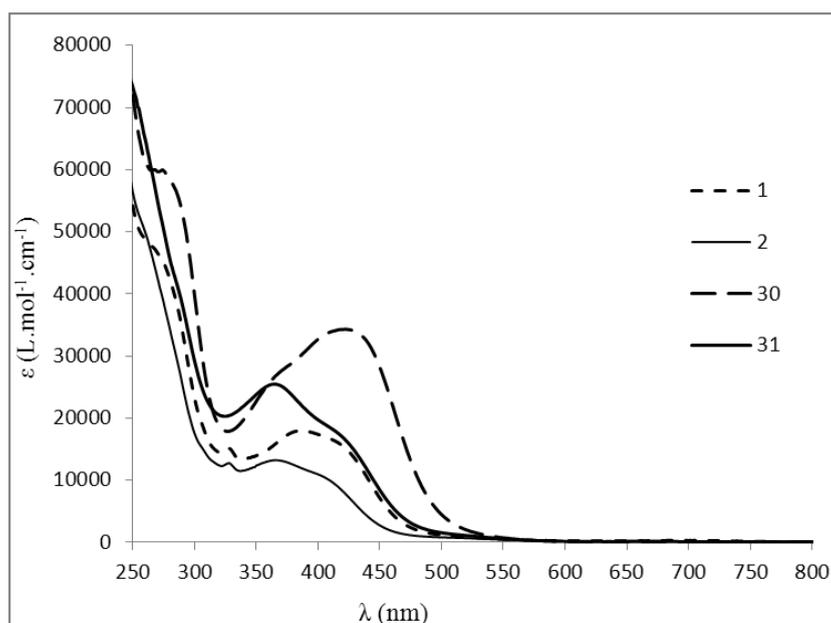


Figure 5 : spectres d'absorption UV-visible des complexes **30-31** dans le dichlorométhane

Par ailleurs, nous avons observé que, pour le complexe de référence Rh(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO)Cl, deux valeurs de  $\nu_{\text{CO}}$  différentes ont été rapportées ( $1978 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$  et  $1963 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ ). En effet, la première correspondait à des mesures effectuées en solution (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ou CHCl<sub>3</sub>) et la seconde correspondait à des mesures faites à l'état solide.<sup>12,45,46,48-50</sup> Afin que notre comparaison soit juste et exacte, elle sera basée sur les mesures en solution pour éviter tout effet lié au réseau cristallin, même si nous avons effectué les mesures de nos composés en solution et à l'état

solide. Des mesures Raman complémentaires ont été également faites pour mieux identifier les différentes bandes (la bande du ligand CO s'est avérée très peu active en Raman).

Les valeurs trouvées dans le cas de **30** sont  $1975\text{ cm}^{-1}$  (en solution) et  $1969\text{ cm}^{-1}$  (solide) alors que pour **31**, elles sont respectivement de  $1977\text{ cm}^{-1}$  et  $1973\text{ cm}^{-1}$ . Cela suggère que nos phosphines sont d'une richesse électronique comparable à  $\text{PPh}_3$ . Or, ce constat est apparemment en contradiction avec l'effet électrodonneur fort attendu pour notre groupement organométallique. Le fait que ce dernier soit éloigné de la fonction coordinante  $\text{PPh}_2$ , et davantage plus éloigné du métal Rh et du ligand CO, est possiblement à l'origine d'une influence électro-donneuse faible. Dans cette logique, il se peut que l'influence du synthon  $\text{Fe}(\text{Cp}^*)(\text{dppe})$  périphérique ne soit pas suffisamment ressenti par l'autre extrémité. Notons que les valeurs de  $\nu_{\text{CO}}$  trouvées avec nos phosphines sont aussi comparables à celle trouvée pour  $(p\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_3\text{P}$ ,<sup>12</sup> et révèlent que cette méthode n'est peut-être pas adaptée à l'évaluation des effets électroniques fins.

Composé	$\delta(\text{Cp}^*)$ (ppm) <sup>a</sup>	$\delta(\text{CH}_2)$ (ppm) <sup>a</sup>	$\delta(\text{CH}_2)$ (ppm) <sup>a</sup>	$\delta_{\text{P}}(\text{dppe})$ (ppm) <sup>a</sup>	$\delta_{\text{P}}(\text{PAr}_3)$ (ppm) <sup>a</sup> / $[^1J_{\text{P-Rh}}]$ (Hz) <sup>b</sup>	$E^\circ$ [ $\Delta E_{\text{p}}$ ] (V) <sup>c</sup>	$\nu_{\text{CO}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) <sup>d</sup>	$\nu_{\text{FeC}\equiv\text{C}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) <sup>e</sup>
<b>1</b>	1,50	1,80	2,58	100,1	-5,4	-0,14 [0,08]	/	2048 (vs) 2018 (m)
<b>30</b>	1,50	1,79	2,57	100,0	28,7 / [127]	-0,10 [0,13] {+0,04} <sup>h</sup>	1975/1969	2043 (s) 2022 (sh)
<b>2</b>	1,48	1,77	2,53	100,1	-5,9	-0,15 [0,08]	/	2068 (m) 2034 (vs)
<b>31</b>	1,46	1,76	2,52	100,0	29,5 / [127]	-0,13 [0,11] {+0,02} <sup>h</sup>	1977/1973	2076 (sh) 2039 (s)
<b>PPh<sub>3</sub></b>	/	/	/	/	-5,5 <sup>f</sup>	/	/	/
<b>24</b>	/	/	/	/	29,0 <sup>f</sup> / [127] <sup>g</sup>	/	1978/1963	/

<sup>(a)</sup> Dans  $\text{C}_6\text{D}_6$  ( $\pm 0,2$  ppm) <sup>(b)</sup> Valeur de  $^1J_{\text{P-Rh}}$  dans  $\text{C}_6\text{D}_6$  ( $\pm 1$  Hz) <sup>(c)</sup> valeur du potentiel ( $\pm 5$  mV) <sup>(d)</sup> solution  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /pastille KBr ( $\pm 2\text{ cm}^{-1}$ ) <sup>(e)</sup> pastille KBr ( $\pm 2\text{ cm}^{-1}$ ) <sup>(f)</sup> Dans  $\text{CDCl}_3$  ( $\pm 0,2$  ppm) <sup>(g)</sup> Valeur de  $^1J_{\text{P-Rh}}$  dans  $\text{CDCl}_3$  ( $\pm 1$  Hz) <sup>(h)</sup> {Déplacement du potentiel  $E^0$  par rapport au métalloligand correspondant}.

Tableau 3 : données expérimentales des métalloligands neutres et des complexes Rh correspondantes

Les complexes Fe(III) dérivés :  $[[\text{Fe}(\text{Cp}^*)(\text{dppe})\text{C}\equiv\text{C}(1,4\text{-C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}][\text{PF}_6]_2$  (**30** $[\text{PF}_6]_2$ ) et  $[[\text{Fe}(\text{Cp}^*)(\text{dppe})\text{C}\equiv\text{C}(1,3\text{-C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}][\text{PF}_6]_2$  (**31** $[\text{PF}_6]_2$ ), peuvent être obtenus par deux voies de synthèse (Schéma 6) : la première consiste à faire réagir **1** $[\text{PF}_6]$ –**2** $[\text{PF}_6]$  directement avec le dimère  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ , et l'autre met en œuvre l'oxydation chimique des complexes neutres **30**–**31** préalablement formés. Nous avons choisi cette dernière parce qu'elle nous permettra de détecter toute décomplexation des métalloligands suite à l'oxydation au cas où un tel phénomène aurait lieu. D'un autre côté, le pouvoir coordinant de **1** $^+$  et **2** $^+$  doit être réduit par rapport à leurs précurseurs neutres Fe(II). De plus, la sensibilité de **1** $[\text{PF}_6]$ –**2** $[\text{PF}_6]$  en solution nous oblige à éviter de les faire réagir pendant des périodes étendues.

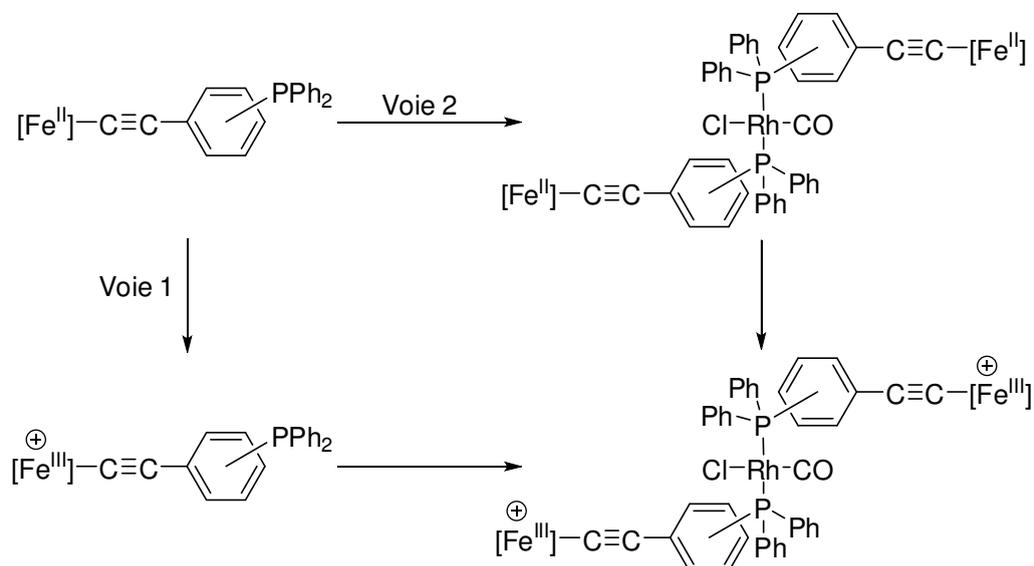


Schéma 6 : Voies de synthèse possibles des complexes **30** $[\text{PF}_6]_2$ –**31** $[\text{PF}_6]_2$

Dans l'approche retenue,  $[\text{Fe}(\text{Cp})_2][\text{PF}_6]$  a été utilisé comme oxydant et les complexes **30** $[\text{PF}_6]_2$  et **31** $[\text{PF}_6]_2$  ont été isolés avec de bons rendements.

Les voltammogrammes de ces composés sont identiques à ceux des précurseurs neutres correspondants. Leurs spectres RMN présentent les signaux paramagnétiques classiques des acétylures (voir annexe),<sup>51,52</sup> et la signature des atomes P correspondants a été détectée en RMN du phosphore sous la forme d'un signal large de faible intensité (à  $-18$  ppm et  $64$  ppm respectivement pour **30** $[\text{PF}_6]_2$  et **31** $[\text{PF}_6]_2$ ). Le signal de ce dernier peut même être détecté sous la forme d'un doublet. Il révèle un couplage  $^1J_{\text{P-Rh}}$  de  $124$  Hz, c'est-à-dire, proche de celui des complexes neutres.

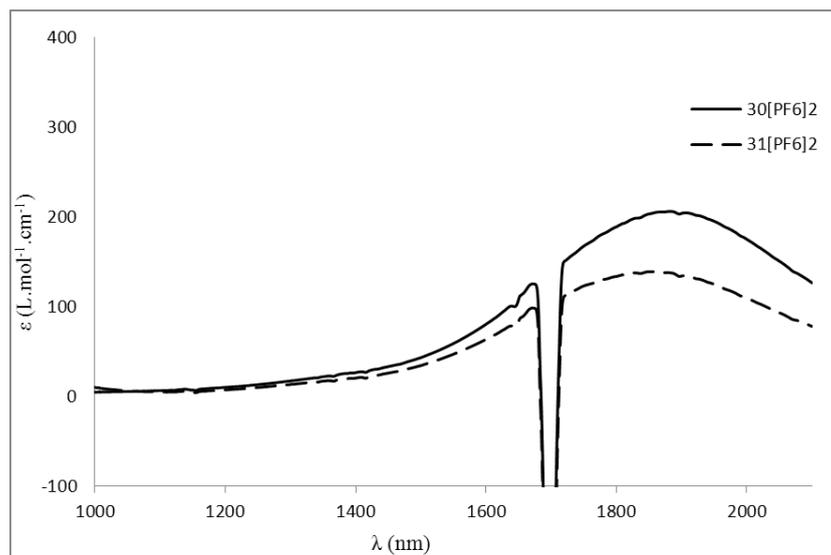


Figure 6 : spectres d'absorption PIR des complexes  $30[\text{PF}_6]_2$ – $31[\text{PF}_6]_2$  dans le dichlorométhane

Comme attendu, les spectres d'absorption dans le domaine PIR (Figure 6) montrent une bande LF pour chacun de ces complexes ( $30[\text{PF}_6]_2$  : 1884 nm,  $210 \text{ L}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ,  $31[\text{PF}_6]_2$  : 1861 nm,  $140 \text{ L}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ).<sup>51,52</sup>

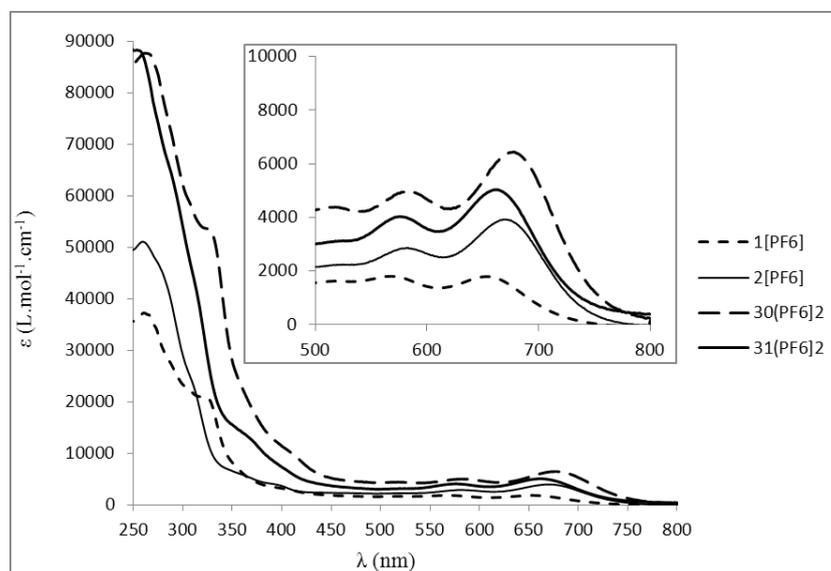


Figure 7 : spectres d'absorption UV-Visible des complexes  $30[\text{PF}_6]_2$ – $31[\text{PF}_6]_2$  dans le dichlorométhane

En spectroscopie UV-Visible, les spectres des nouveaux complexes présentent la signature classique des acétylures oxydés (Figure 7). Identiquement à ce que nous avons observé dans le cas des analogues neutres, le spectre du composé  $31[\text{PF}_6]_2$  a une allure semblable à celle du

spectre de  $2[\text{PF}_6]$  alors que  $30[\text{PF}_6]_2$  et  $1[\text{PF}_6]$  présentent des spectres légèrement différents avec des déplacements des bandes légèrement plus marqués,<sup>51,52</sup> suggérant que la coordination en *para* affecte plus les propriétés des métalloligands que la coordination en *méta*.

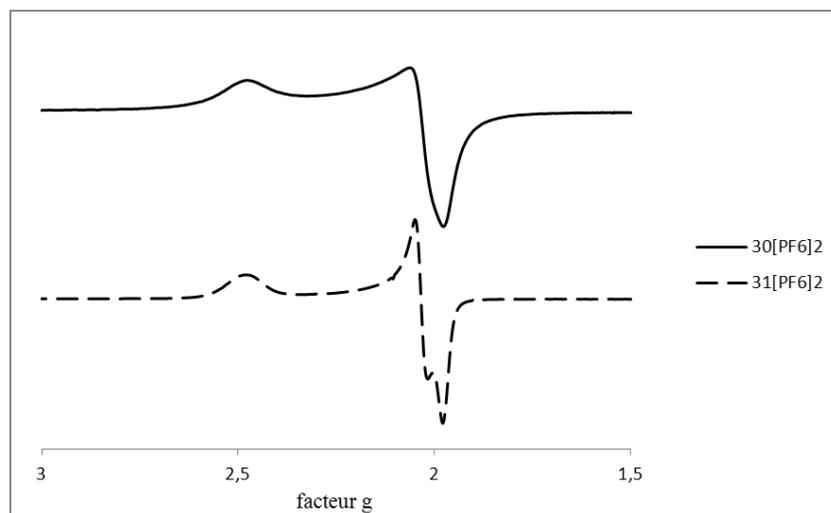


Figure 8 : spectres RPE des complexes  $30[\text{PF}_6]_2$ – $31[\text{PF}_6]_2$

Les mesures RPE effectuées à 77 K mettent en évidence l'absence de toute interaction entre les deux spins électroniques intramoléculaires, portés par les ligands coordonnés (Figure 8) : Bien qu'il existe un rapprochement remarquable entre  $g_1$  et  $g_2$  (qui n'était pas observé dans le cas des métalloligands correspondants), les signaux sont obtenus sous la forme d'un tenseur  $g$  à trois composants  $g_1$ ,  $g_2$  et  $g_3$  bien identifiés ( $30[\text{PF}_6]_2$  :  $g_1 = 1,978$ ,  $g_2 = 2,033$ ,  $g_3 = 2,474$ , et  $31[\text{PF}_6]_2$  :  $g_1 = 1,976$ ,  $g_2 = 2,032$ ,  $g_3 = 2,472$ ). Les valeurs de  $\Delta g$  (0,496 dans les deux cas) et de  $\langle g \rangle$  (2,162 et 2,160 respectivement) indiquent que les différents radicaux sont métallocentrés dans un environnement relativement anisotrope.<sup>51,52</sup>

A ce stade, il était question de mesurer  $\nu_{\text{CO}}$  des complexes oxydés pour étudier l'effet de l'oxydation de la terminaison rédox. Nous avons remarqué que les bandes  $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$  sont de très faible intensité, ce qui rend difficile leur identification. De plus, elles peuvent éventuellement avoir lieu dans le domaine spectral des  $\nu_{\text{CO}}$ . Pour contourner ces problème, et éviter toute confusion entre  $\nu_{\text{CO}}$  et  $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ , nous avons eu recours à des mesures complémentaires de spectroscopie Raman puis que – comme nous l'avons mentionné précédemment – la liaison CO, fortement polarisée, n'est pas (ou peu) active avec cette technique spectroscopique.

	$g_1^a$	$g_2^a$	$g_3^a$	$\Delta g$	$\langle g \rangle$	$\lambda_{LF} \text{ (nm)}^b$	$\nu_{CO}$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) <sup>c</sup>	$\nu_{FeC\equiv C}$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) <sup>d</sup>
<b>1[PF<sub>6</sub>]</b>	1.969	2.027	2.495	0.526	2.164	1879 (0.08)	/	1993
<b>30[PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub></b>	1.978	2.033	2.474	0.469	2.162	1884 (0.21)	1979/1973	2025, 2007 <sup>e</sup>
<b>2[PF<sub>6</sub>]</b>	1.972	2.027	2.470	0.498	2.156	1857 (0.11)	/	2000
<b>31[PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub></b>	1.976	2.032	2.472	0.496	2.160	1861 (0.14)	1979/1973	2022, 2010 <sup>e</sup>

<sup>(a)</sup> Mesure avec une solution du produit dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/1,2-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> (50/50) gelée à 77 K <sup>(b)</sup> ( $10^{-3} \times \epsilon$  en M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>)

<sup>(c)</sup> Solution CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/pastille KBr ( $\pm 2$  cm<sup>-1</sup>) <sup>(d)</sup> Pastille KBr ( $\pm 2$  cm<sup>-1</sup>) <sup>(e)</sup> Valeur obtenue par Raman ( $\pm 2$  cm<sup>-1</sup>).

Tableau 4 : données expérimentales des métalloligands oxydés et des complexes Rh correspondantes

En effectuant les mesures IR, nous avons trouvé exactement les mêmes valeurs de  $\nu_{CO}$  pour les deux complexes **30[PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>–31[PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>** (1979 cm<sup>-1</sup> en solution et 1973 cm<sup>-1</sup> à l'état solide). Bien qu'une faible augmentation de  $\nu_{CO}$  soit détectée, ce résultat suggère que l'oxydation n'a pas d'influence nette sur la bande CO, quel que soit l'isomère étudié. Cela indique que la communication entre le Rh(I) et le Fe(III) à travers le phosphore est faible dans ces complexes, et donc, que l'effet de l'oxydation du métalloligand risque d'être faiblement ressenti par le fragment [Rh(CO)Cl]. Comme mentionné préalablement, ceci est possiblement lié à « l'éloignement » entre la terminaison rédox de la fonction coordinante, qui affaiblit la communication électronique entre ces dernières.

## Conclusion

D'après les mesures de  $^1J_{P-Se}$  dans les différentes sélénophosphines organiques et organométalliques, l'influence de l'effet électrodonneur des fragments organométalliques sur les paramètres électroniques de la phosphine a été mise en évidence puisque ces groupements électrodonneurs enrichissent la densité électronique sur l'atome P de la phosphine, ce qui rend la phosphine plus riche et plus donneuse. Les valeurs trouvées suggèrent que notre

groupement organométallique ressemble à un groupement méthoxy en termes de pouvoir électrodonneur, en accord avec d'autres estimations préalablement effectuées.

En revanche, les mesures de  $\nu_{\text{CO}}$  des complexes Rh(I)-CO correspondants aux phosphines monométalliques révèlent que la présence du groupement rédox n'influence pas significativement le mode d'élongation du ligand CO dans le fragment  $[\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}]$ , d'une manière à induire un déplacement remarquable de la fréquence de la bande CO. De même, l'oxydation des centres rédox n'est pas fortement ressentie par le Rh, car la bande CO ne semble pas être significativement influencée par la modification apportée. Cela est probablement dû au fait que la terminaison  $\text{Fe}(\text{Cp}^*)(\text{dppe})$  est relativement « distante » du phosphore terminal. L'effet électronique de celle-ci, quel que soit son état d'oxydation, ne perturbe donc pas fortement le fragment  $[\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}]$ .

Néanmoins, l'oxydation induit une charge sur les sites Fe, et les paramètres électrostatiques associés pourraient avoir une incidence sur le mécanisme réactionnel d'un catalyseur comprenant ces ligands, ou même sur sa solubilité. Nous avons donc poursuivi nos investigations avec ces métalloligands.

	22	23	24	25	30
Formule	C <sub>56</sub> H <sub>53</sub> FeP <sub>3</sub> Se	C <sub>56</sub> H <sub>53</sub> FeP <sub>3</sub> Se.CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	C <sub>132</sub> H <sub>129</sub> Fe <sub>3</sub> P <sub>7</sub> Se	C <sub>132</sub> H <sub>129</sub> Fe <sub>3</sub> P <sub>7</sub> Se	C <sub>113</sub> H <sub>106</sub> Cl <sub>1</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>1</sub> P <sub>6</sub> Rh
Fw	953.7	1038.63	2178.65	2178.65	1915.86
cryst. syst.	monoclinic	monoclinic	monoclinic	trigonal	monoclinic
space group	P2 <sub>1</sub> /c	P2 <sub>1</sub> /c	Pc	R-3	P2 <sub>1</sub> /n
<i>a</i> (Å)	9.5868(2)	8.9259(3)	10.5710(3)	26.3237(8)	11.4178(2)
<i>b</i> (Å)	18.1803(4)	29.8600(12)	17.2332(5)	26.3237	28.7416(7)
<i>c</i> (Å)	26.8252(7)	19.2411(8)	33.7807(10)	26.9985(9)	30.8356(7)
<i>α</i> (deg)	90	90	90	90	90.0
<i>β</i> (deg)	92.1480(10)	102.103(2)	92.0260(10)	90	99.0520(10)
<i>γ</i> (deg)	90	90	90	120	90.0
V(Å <sup>3</sup> )	4672.10(19)	5014.3(3)	6150.1(3)	16201.8(7)	9993.2(4)
Z	4	4	2	6	4
D(calcd) (gcm <sup>-3</sup> )	1.356	1.376	1.176	1.34	1.273
crystal size (mm)	0.48×0.33×0.28	0.57×0.26×0.22	0.5×0.27×0.14	0.39×0.28×0.2	0.50×0.27×0.11
F(000)	1976	2144	2276	6828	3984
abs. coeff. (mm <sup>-1</sup> )	1.242	1.266	0.782	0.891	0.621
number total refl.	40928	35461	49875	30249	85895
number unique refl.	10622	11392	21151	8229	22666
number obs. refl.	8101	7990	16673	5322	14041
[I > 2σ(I)]					
R(int)	0.0511	0.0665	0.062	0.0418	0.0554
final R	0.0374	0.0489	0.0757	0.059	0.0692
R <sub>w</sub>	0.0845	0.1141	0.1955	0.1523	0.1839
Goodness of fit /	1.02	1.029	1.016	1.024	1.122
F <sup>2</sup> (S <sub>w</sub> )					

Tableau 5 : collecte de données et paramètres de résolution des différents complexes

## IV. Complexes de Pd(II) et catalyse

En parallèle aux travaux précédents, nous étions à la recherche d'une réaction de catalyse permettant, d'un côté, la mise en évidence de l'efficacité de nos métalloligands dans la transformation catalytique en question et la comparaison de celles-ci avec d'autres phosphines organiques commerciales, et d'un autre côté, permettant la mise en œuvre de l'électrocommutation rédox envisagée.

Parmi les réactions mettant en jeu des ligands triarylphosphines, le couplage de Stille, transformation catalytique très connue et facile à réaliser en général, a retenu notre attention. De plus, cette réaction est importante sur le plan synthétique, car elle assure un accès facile à des intermédiaires et produits organiques très variés.<sup>53-62</sup> Dans cette logique, si nous envisageons d'établir une comparaison entre les différentes phosphines organométalliques, le couplage choisi ne doit pas donner lieu à une conversion totale des réactifs (c'est-à-dire, le rendement doit être plutôt moyen). Nous avons donc choisi comme réaction un couplage difficile à effectuer avec  $\text{PPh}_3$  ; en l'occurrence la synthèse des dérivés biaryles asymétriques par un couplage Stille entre un halogénoaryle et un arylstannane.<sup>60,63</sup>

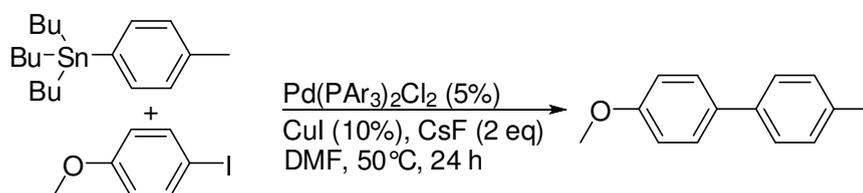


Schéma 7 : réaction catalytique entre l'iodoanisole et le tolylstannane

Il faut noter que ces réactions ont connu pendant les dernières décennies un grand développement et une optimisation significative permettant au chimiste de profiter au mieux de cette réaction catalytique.<sup>64-66</sup> En suivant les conditions publiées par Baldwin *et al* (Schéma 7),<sup>65</sup> un rendement de 49% a été obtenu en présence du précatalyseur Pd(II) classique  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  (**32**), pour le couplage de (*p*-tolyl)tributylstannane avec *p*-iodoanisole. Le remplacement de  $\text{PPh}_3$  par une phosphine plus riche  $\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe})_3$ , c'est-à-dire l'utilisation du précatalyseur  $\text{Pd}[\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe})_3]_2\text{Cl}_2$  (**33**), induit une augmentation du rendement d'environ 7%, indiquant un effet bénéfique des substituants donneurs périphériques.

## A. Synthèse des complexes

Les précatalyseurs correspondants aux phosphines **1–4** peuvent être générés *in situ* par coordination spontanée de ces dernières – au sein de la réaction de catalyse – à une source de Pd(II), telle que Pd(COD)Cl<sub>2</sub> (COD = 1,5-cyclooctadiényle). Cependant, nous avons préféré isoler ces précatalyseurs avant de lancer les tests catalytiques afin de caractériser ces complexes et d'étudier brièvement leurs propriétés.

Ainsi, la réaction de chacun des métalloligands mononucléaires **1–2** avec le complexe Pd(COD)Cl<sub>2</sub> dans le dichlorométhane pendant 12 h fournit les précatalyseurs **34–35** attendus (Schéma 8). Il s'agit d'un remplacement du ligand bidenté COD par deux phosphines pour donner des complexes Pd(II) de géométrie *trans*.<sup>67</sup> Ainsi, la même méthode a été suivie pour synthétiser les précatalyseurs des métalloligands trinuécléaires **3** et **4** (c'est-à-dire, les complexes **36** (*para*) et **37** (*méta*) respectivement). Après purification, nos précatalyseurs sont obtenus avec de bons rendements (89–96%). Il faut noter que le complexe **36**, correspondant à la phosphine trimétallique **3**, est faiblement soluble dans le dichlorométhane, ce qui complique quelque peu sa caractérisation.

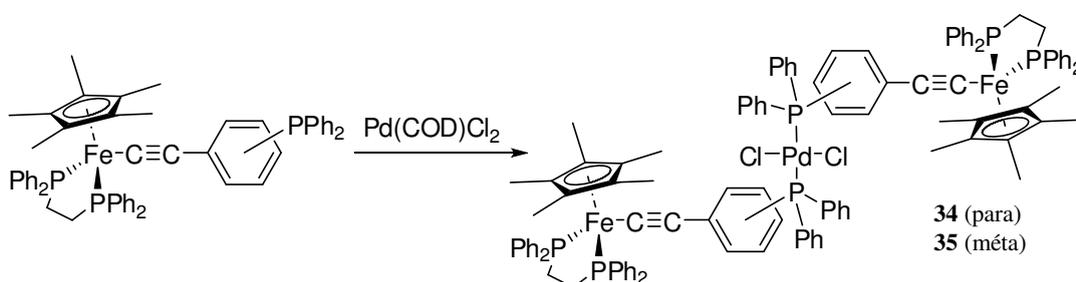


Schéma 8 : synthèse des complexes **34–35**

Comme pour les complexes Rh(I), la coordination des métalloligands est détectée par RMN <sup>31</sup>P puis que le signal relatif aux atomes P, liés au Pd, est détecté entre 23,4 et 25,9 ppm (cette différence d'environ 37 ppm par rapport à la phosphine libre correspondante est classique, elle est également observée dans le cas du complexe **25** et sa phosphine PPh<sub>3</sub>). Cette fois encore, les signatures spectroscopiques des terminaisons organométalliques ne semblent pas être fortement influencées par la complexation.

En spectroscopie IR, nous avons néanmoins observé une baisse de  $\nu_{C=C}$  en comparaison avec la valeur du métalloligand correspondant. Cela est certainement dû à l'effet électroattracteur du fragment [PdCl<sub>2</sub>]. Les voltammogrammes de ces complexes montrent une vague réversible

et un déplacement du potentiel  $E^0$  de chacun de ces composés vers les potentiels positifs. Sachant que le complexe **36** n'est pas soluble dans le solvant utilisé pour nos mesures voltammétrie cyclique (dichlorométhane), la mesure a été effectuée dans le THF et la valeur du potentiel  $E^0$  trouvée est de 0,09 V. Pour que la comparaison soit valable, la voltammétrie cyclique du métalloligand **3** a été également effectuée dans ce solvant, révélant un potentiel d'oxydation à 0,08 V. La réversibilité des différents signaux est indicative de la stabilité chimique des espèces oxydées correspondantes à l'électrode, et d'un couplage électronique faible (ou nul) entre les centres Fe à travers le palladium.

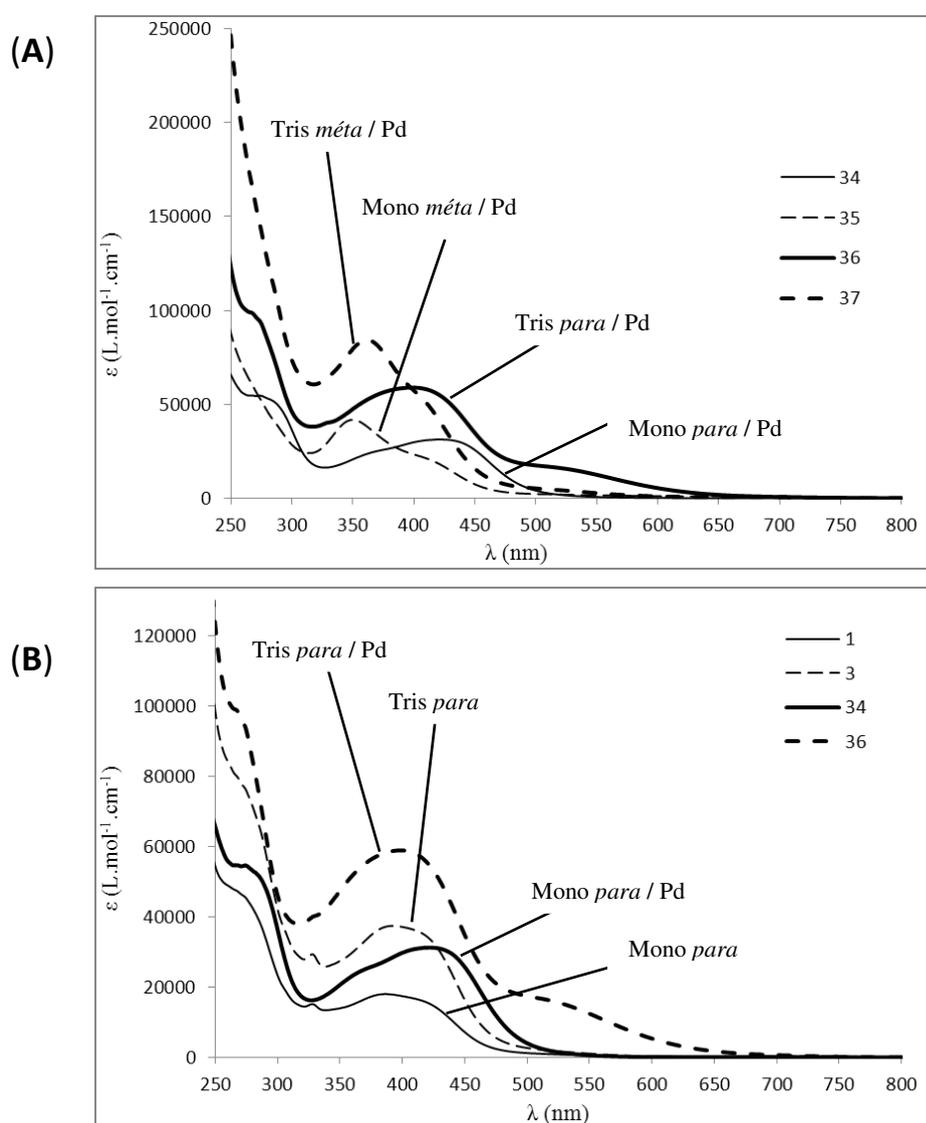


Figure 9 : (A) spectres d'absorption UV-Visible des complexes **34–37** dans le dichlorométhane, (B) superposition des spectres des métalloligands **1** et **3** et des complexes Pd correspondants

Les spectres d'absorption UV-Visible des précatalyseurs présentent des allures différentes de celles des spectres des métalloligands correspondants. Apparemment, la complexation des phosphines organométalliques sur le centre Pd(II) perturbe certaines bandes d'absorption caractéristiques de ces composés, ou bien provoque l'apparition de nouvelles transitions à la même énergie que la bande MLCT des acétylures, en plus du déplacement bathochrome de cette dernière.

## B. Tests catalytiques

Dans les mêmes conditions précisées en haut, des tests catalytiques ont été effectués avec les précatalyseurs **34–37**. Le diagramme (Figure 10) indique les rendements obtenus avec nos complexes comparés au précatalyseur classique **32**. Clairement, la présence des terminaisons organométalliques sur les phosphines conduit à une augmentation du rendement.

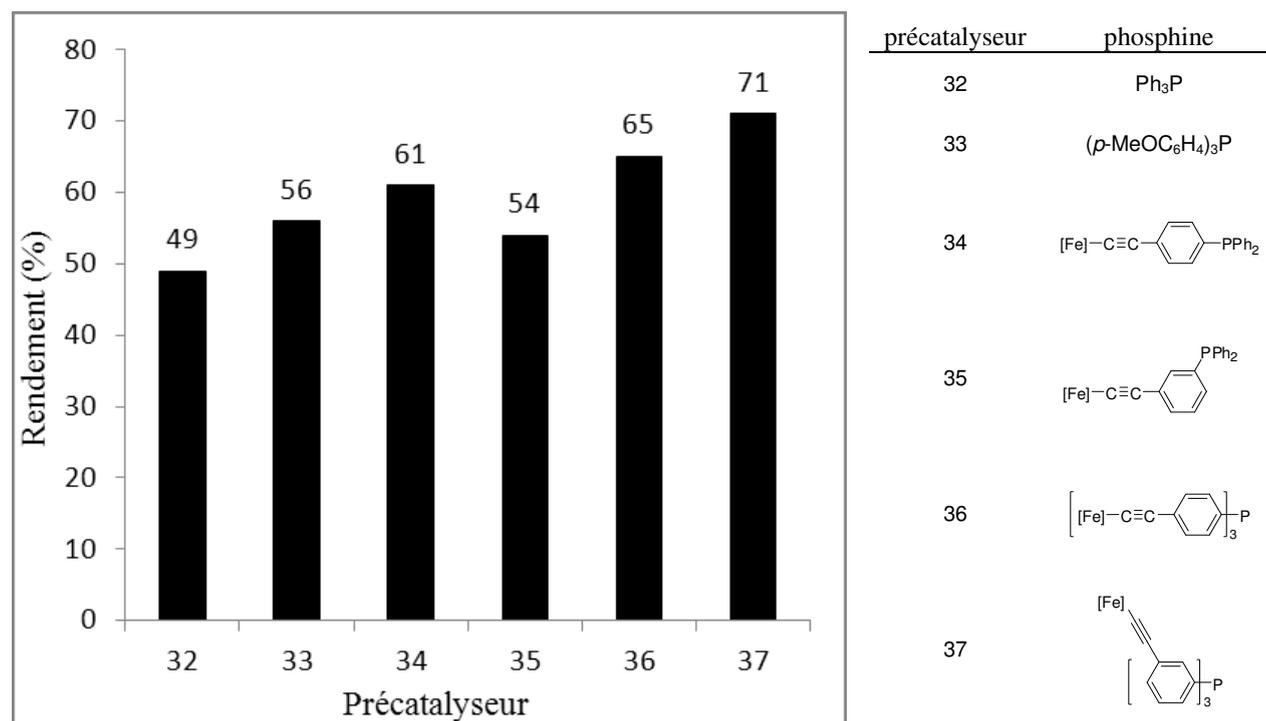


Figure 10 : résultat des tests catalytiques effectués

Comme attendu, les phosphines trimétalliques se sont avérées plus efficaces que les monométalliques puis qu'elles sont largement plus encombrées et l'effet cumulé des trois groupements organométalliques enrichit la phosphine à tout moment. Ceci confirme que le

pouvoir donneur des groupements Fe(Cp\*)(dppe) est légèrement supérieur à celui d'un groupement méthoxy.

A notre surprise, dans le cas des trimétalliques, les paramètres stériques du ligand semblent avoir une influence comparable à celle des paramètres électroniques. Bien que la structure radiocristallographique du métalloligand **4** ne soit pas connue, celui-ci est fort probablement beaucoup plus encombré que **3**, et sans doute, moins riche en électrons en raison de la position des synthons Fe(Cp\*)(dppe). Alors que, dans le cas des phosphines monométalliques **1-2**, l'action de la phosphine doit être influencée par les paramètres électroniques et stériques simultanément.

Afin de tester l'électrocommutation rédox, nous avons alors effectué des tests catalytiques en présence de l'oxydant [Fe(Cp)<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>] (1 équivalent/noyau Fe). En général, les rendements obtenus au terme de la catalyse sont légèrement inférieurs à ce qui était obtenu pour les précatalyseurs neutres respectifs. Cependant, la fluctuation des résultats ne permet pas de mettre en évidence une réelle baisse du rendement associée à chaque précatalyseur oxydé. Notre observation répétée du milieu réactionnel, notamment du changement de sa couleur, nous a plutôt incités à proposer l'hypothèse suivante : le milieu réactionnel serait-il suffisamment réducteur pour réduire spontanément le Fe(III) en Fe(II), c'est-à-dire les métalloligands oxydés en leurs analogues neutres **1-4** (ce qui explique le changement de couleur observé), conduisant ainsi à la même conversion en catalyse ?

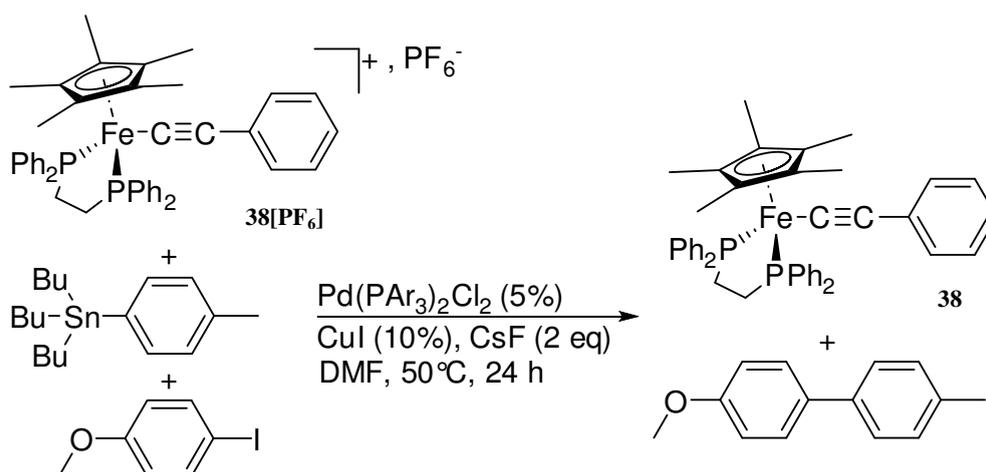


Schéma 9 : test catalytique en présence d'un complexe Fe(III) témoin **38**[PF<sub>6</sub>]

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons introduit un composé témoin [Fe(Cp\*)(dppe)C≡CPh][PF<sub>6</sub>] **38**[PF<sub>6</sub>] au sein de la réaction catalytique. Ce complexe Fe(III)

est censé être chimiquement inerte vis-à-vis des différents composés présents dans le milieu et n'a pour mission que de jouer le rôle d'une sonde pour la réduction.

Les différents essais réalisés en présence du complexe témoin ont conduit à l'isolation de la forme réduite  $\text{Fe}(\text{Cp}^*)(\text{dppe})\text{C}\equiv\text{CPh}$  **38** avec une conversion minimale de 50% (Schéma 9).

Généralement, dans un couplage de Stille, l'espèce catalytique active Pd(0) est obtenue suite à la réduction du pré-catalyseur Pd(II) par le stannane. Dans cette logique, nous avons imaginé que la réduction du complexe Fe(III) avait lieu à cause du stannane réducteur, même si le mécanisme de cette réduction n'est pas tout à fait clair.

Afin de déterminer le réactif responsable de ce résultat, nous avons d'abord procédé par élimination : plusieurs essais catalytiques ont été faits, toujours en présence du témoin **38**[PF<sub>6</sub>], mais en absence d'un élément différent à chaque fois (réactif, pré/co-catalyseur). D'autres tests ont été effectués en présence du témoin et d'un seul élément cette fois-ci, dans le but de déterminer l'effet de chacun sur le complexe Fe(III).

Tous les essais ont montré que le stannane s'est avéré non indispensable à la réduction du fer, et de même pour le complexe de palladium. En revanche, le sel CsF s'est révélé capable de promouvoir la réduction de **38**[PF<sub>6</sub>] dans le solvant utilisé (DMF). A notre connaissance, les ions F<sup>-</sup> peuvent interagir avec certains solvants et molécules organiques pour promouvoir diverses réactions (oxydation des aldéhydes aromatiques, dimérisation, etc...).<sup>68-70</sup> Le remplacement du solvant utilisé par un autre (THF), qui est censé être plutôt inerte, conduit au même résultat. L'utilisation d'une solution de fluorure de tétrabutylammonium (TBAF) comme source de F<sup>-</sup> conduit également à la réduction de **38**[PF<sub>6</sub>] en **38**. Nous n'avons pas d'explication à proposer concernant le mécanisme exact par lequel cette réduction prend effet. Néanmoins, les conditions réactionnelles du couplage choisi semblent être inadaptées pour la réalisation d'un système catalytique contrôlable par électrocommutation.

## V. Conclusion

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons essayé d'évaluer les paramètres électroniques des métalloligands **1–4** par mesure du couplage  $^1J_{P-Se}$  des séléno-phosphines organométalliques correspondantes **22–25**. Les valeurs obtenues permettent de classer **1–4** d'une manière cohérente, selon l'ordre attendu du pouvoir donneur de nos phosphines, et révèlent que le fragment organométallique est aussi électrodonneur qu'un groupement méthoxy.

Les mesures par spectroscopie IR de  $\nu_{CO}$  des complexes  $Rh(PAr_3)_2(CO)Cl$  correspondant aux phosphines monométalliques neutres (**1–2**) et oxydées (**1[PF<sub>6</sub>]**–**2[PF<sub>6</sub>]**) montrent que, quelle que soit la position de la terminaison organométallique, son effet n'est que peu ressenti par le fragment  $[Rh(CO)Cl]$ . Il faut donc s'attendre à un effet faible pour l'oxydation des synthons  $Fe(Cp^*)(dppe)$ .

Dans la deuxième partie, les précatalyseurs Pd(II) de **1–4** ont été synthétisés et brièvement caractérisés. De manière prometteuse, ces composés se sont avérés capables de réaliser une transformation catalytique (couplage croisé de type Stille), et les rendements associés à ces complexes se révèlent plus élevés que le rendement obtenu avec les complexes classiques. En revanche, en dépit de nos efforts, les essais d'électrocommutation ne donnaient pas de résultats concluants en raison du caractère trop réducteur du milieu catalytique. Néanmoins, nous avons établi pour la première fois que des complexes acétylures survivent à des conditions de couplage catalytique. Il faut désormais trouver une transformation catalytique prenant effet dans un milieu plus approprié (moins réducteur) et dans des conditions plus adaptées.

## VI. Références bibliographiques

- (1) Alyea, E. C. Catalytic Aspects of Metal Phosphine Complexes, in *Advances in Chemistry 196*, American Chemical Society, Washington, DC, **1982**.
- (2) Pignolet, L. H. *Homogeneous Catalysis with Phosphine Complexes*, Plenum, New York, **1983**.
- (3) Cornils, B.; Herrmann, W. *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, Wiley-VCH: Weinheim, Germany, **1996**.
- (4) van Leeuwen, P. W. N. M. *Homogeneous Catalysis – Understanding the Art*, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, **2004**.
- (5) Xiao, S.; Trogler, W. C.; Ellis, D. E.; Berkovitch-Yellin, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7033–7037.
- (6) Marynick, D. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4064–4065.
- (7) Orpen, A. G.; Connelly, N. G. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1310–1311.
- (8) Orpen, A. G.; Connelly, N. G. *Organometallics* **1990**, *9*, 1206–1210.
- (9) Pacchioni, G.; Bagus, P. S. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4391–4398.
- (10) Ruiz-Morales, Y.; Ziegler, T. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 3970–3976.
- (11) Tolman, C. A. *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313–348.
- (12) Roodt, A.; Otto, S.; Steyl, G. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *245*, 121–137.
- (13) Cowley, A. H.; Damasco, M. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 6815–6821.
- (14) Eshtiagh-Hosseini, H.; Kroto, H. W.; Nixon, J. F.; Maah, M. J.; Taylor, M. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 199–200.
- (15) Kroto, H. W.; Nixon, J. F.; Taylor, M. J.; Frew, A. A.; Muir, K. W. *Polyhedron* **1982**, *1*, 89–95.
- (16) Muller, A.; Otto, S.; Roodt, A. *Dalton Trans.* **2008**, 650–657.
- (17) Allen, D. W.; Taylor, B. F. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 51–54.
- (18) Allen, D. W.; March, L. A.; Nowell, I. W. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 483–485.
- (19) Allen, D. W.; Nowell, I. W.; Taylor, B. F. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 2505–2508.
- (20) Allen, D. W.; Bell, N. A.; March, L. A.; Nowell, I. W. *Polyhedron* **1990**, *9*, 681–685.
- (21) Bent, H. A. *Chem. Rev.* **1961**, *61*, 275–311.
- (22) Pinnell, R. P.; Megerle, C. A.; Manatt, S. L.; Kroon, P. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 977–978.
- (23) Pople, J. A.; Santry, D. P. *Mol. Phys.* **1964**, *8*, 1–18.
- (24) McFarlane, W. *Q. Rev. Chem. Soc.* **1969**, *23*, 187–203.
- (25) McFarlane, W.; Rycroft, D. S. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 2162–2166.
- (26) Grim, S. O.; Walton, E. D. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 1982–1987.
- (27) Howell, J. A. S.; Fey, N.; Lovatt, J. D.; Yates, P. C.; McArdle, P.; Cunningham, D.; Sadeh, E.; Gottlieb, H. E.; Goldschmidt, Z.; Hursthouse, M. B.; Light, M. E. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 3015–3028.
- (28) Burrows, A. D.; Kociok-Köhn, G.; Mahon, M. F.; Varrone, M. *C. R. Chimie* **2006**, *9*, 111–119.
- (29) Adams, D. J.; Bennett, J. A.; Duncan, D.; Hope, E. G.; Hopewell, J.; Stuart, A. M.; West, A. J. *Polyhedron* **2007**, *26*, 1505–1513.
- (30) Jakob, A.; Milde, B.; Ecorchard, P.; Schreiner, C.; Lang, H. *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 3821–3830.
- (31) Milde, B.; Lohan, M.; Schreiner, C.; Rüffer, T.; Lang, H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 5437–5449.

- (32) Lohan, M.; Milde, B.; Heider, S.; Speck, J. M.; Krauß, S.; Schaarschmidt, D.; Ruffer, T.; Lang, H. *Organometallics* **2012**, *31*, 2310–2326.
- (33) Milde, B.; Schaarschmidt, D.; Ecorchard, P.; Lang, H. *J. Organomet. Chem.* **2012**, *706–707*, 52–65.
- (34) Hansch, C.; Leo, A.; Taft, R. W. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 165–195.
- (35) Costuas, K.; Paul, F.; Toupet, L.; Halet, J.-F.; Lapinte, C. *Organometallics* **2004**, *23*, 2053–2068.
- (36) Nicpon, P.; Meek, D. W. *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 1297–1298.
- (37) Paul, F.; Lapinte, C. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178–180, Part 1*, 431–509.
- (38) Denis, R.; Toupet, L.; Paul, F.; Lapinte, C. *Organometallics* **2000**, *19*, 4240–4251.
- (39) Paul, F.; Mevellec, J.-Y.; Lapinte, C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 1783–1790.
- (40) Courmarcel, J.; Le Gland, G.; Toupet, L.; Paul, F.; Lapinte, C. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *670*, 108–122.
- (41) Coddington, P. W.; Kerr, K. A. *Acta Crystallogr., Sec. B* **1979**, *35*, 1261–1263.
- (42) Allen, F. H.; Kennard, O.; Watson, D. G.; Brammer, L.; Orpen, A. G.; Taylor, R. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, S1–S19.
- (43) Pickett, T. E.; Roca, F. X.; Richards, C. J. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 2592–2599.
- (44) Intille, G. M. *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 695–702.
- (45) Dunbar, K. R.; Haefner, S. C. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3676–3679.
- (46) Otto, S.; Roodt, A. *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 1–10.
- (47) Muller, A.; Otto, S. *Acta Crystallogr., Sec. C* **2011**, *67*, m165–m168.
- (48) Moloy, K. G.; Petersen, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7696–7710.
- (49) Clarke, M. L.; Cole-Hamilton, D. J.; Slawin, A. M. Z.; Woollins, J. D. *Chem. Commun.* **2000**, 2065–2066.
- (50) Gulyás, H.; Bacsik, Z.; Szöllösy, Á.; Bakos, J. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 1306–1310.
- (51) Paul, F.; Toupet, L.; Thépot, J.-Y.; Costuas, K.; Halet, J.-F.; Lapinte, C. *Organometallics* **2005**, *24*, 5464–5478.
- (52) Paul, F.; da Costa, G.; Bondon, A.; Gauthier, N.; Sinbandhit, S.; Toupet, L.; Costuas, K.; Halet, J.-F.; Lapinte, C. *Organometallics* **2007**, *26*, 874–896.
- (53) Stephenson, G. R. Asymmetric Palladium-catalysed Coupling Reactions. In *Advanced Asymmetric Synthesis*; Springer, Netherlands, **1996**.
- (54) Duncton, M. A. J.; Pattenden, G. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1999**, 1235–1246.
- (55) Kosugi, M.; Fugami, K. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 50–53.
- (56) Pattenden, G.; Sinclair, D. J. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 261–268.
- (57) Negishi, E.; Dumond, Y. Palladium-Catalyzed Conjugate Substitution. In *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis*; John Wiley & Sons, Inc. New York, USA, **2003**.
- (58) Kosugi, M.; Fugami, K. Overview of the Stille Protocol with Sn. In *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis*; John Wiley & Sons, Inc., New York, USA, **2003**.
- (59) Spivey, A.; Gripton, C.; Hannah, J. *Curr. Org. Synth.* **2004**, *1*, 211–226.
- (60) Farina, V.; Krishnamurthy, V.; Scott, W. J. The Stille Reaction. In *Organic Reactions*; John Wiley & Sons, Inc., **2004**.
- (61) Vinicius Nora De Souza, M. *Curr. Org. Synth.* **2006**, *3*, 313–326.
- (62) Mitchell, T. N. Organotin Reagents in Cross-Coupling Reactions. In *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*; Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, **2008**.
- (63) Stanforth, S. P. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 263–303.
- (64) Liebeskind, L. S.; Peña-Cabrera, E. Stille Couplings Catalyzed by Palladium-on-Carbon with CuI as a Cocatalyst: Synthesis of 2-(4'-Acetylphenyl)Thiophene. In *Organic Syntheses*; John Wiley & Sons, Inc., **2003**.
- (65) Mee, S. P. H.; Lee, V.; Baldwin, J. E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1132–1136.

- (66) Mee, S. P. H.; Lee, V.; Baldwin, J. E. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3294–3308.
- (67) Drew, D.; Doyle, J. R. *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 346–349.
- (68) Chung, K.-H.; Lee, J. H.; Chi, D. Y.; Moon, B.-C.; Lim, C.-H.; Kim, J. P. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2006**, *27*, 1203–1205.
- (69) Ko, E.-Y.; Lim, C.-H.; Chung, K.-H. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2006**, *27*, 432–434.
- (70) Hameed, A.; Anwar, A.; Yousaf, S.; Khan, K. M.; Basha, F. Z. *Eur. J. Chem.* **2012**, *3*, 179–185.
- (71) Shriver, D. F.; Drezdson, M. A. *The Manipulation of Air-Sensitive Compounds*; Wiley and sons: New-York, **1986**.
- (72) Fulmer, G. R.; Miller, A. J. M.; Sherden, N. H.; Gottlieb, H. E.; Nudelman, A.; Stoltz, B. M.; Bercaw, J. E.; Goldberg, K. I. *Organometallics* **2010**, *29*, 2176–2179.
- (73) Paul, F.; Malvolti, F.; da Costa, G.; Le Stang, S.; Justaud, F.; Argouarch, G.; Bondon, A.; Sinbandhit, S.; Costuas, K.; Toupet, L.; Lapinte, C. *Organometallics* **2010**, *29*, 2491–2502.
- (74) Paul, F.; Bondon, A.; da Costa, G.; Malvolti, F.; Sinbandhit, S.; Cador, O.; Costuas, K.; Toupet, L.; Boillot, M.-L. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 10608–10624.
- (75) Connelly, N. G.; Geiger, W. E. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877–910.
- (76) Decker, C.; Henderson, W.; Nicholson, B. K. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 3507–3513.
- (77) Roger, C.; Hamon, P.; Toupet, L.; Rabaa, H.; Saillard, J. Y.; Hamon, J. R.; Lapinte, C. *Organometallics* **1991**, *10*, 1045–1054.
- (78) Grelaud, G.; Argouarch, G.; Paul, F. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 3786–3788.

## VII. Experimental section

**General.** All reactions and workup procedures were carried out under dry, high purity argon using standard Schlenk techniques.<sup>71</sup> All solvents were freshly distilled and purged with argon before use. Infrared spectra were obtained on a Bruker IFS28 FT-IR spectrometer (400–4000  $\text{cm}^{-1}$ ). Raman spectra of the solid samples were obtained by diffuse scattering on the same apparatus and recorded in the 100–3300  $\text{cm}^{-1}$  range (Stokes emission) with a laser excitation source at 1064 nm (25 mW) and a quartz separator with a FRA 106 detector. NMR spectra were acquired at 298 K on a Bruker DPX200 and Bruker AV300P (300 MHz) or on a Bruker AVANCE 500, equipped with a 5 mm broadband observe probe equipped and a z-gradient coil. Chemical shifts are given in parts per million (ppm) and referenced to the residual non-deuterated solvent signal<sup>72</sup> for  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  and external  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (0.0 ppm) for  $^{31}\text{P}$  NMR spectra. Experimental details regarding measurements on paramagnetic Fe(III) complexes can be found elsewhere.<sup>52,73,74</sup> Cyclic voltammograms were recorded in dry  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  solutions (containing 0.10 M  $[(n\text{Bu})_4\text{N}][\text{PF}_6]$ , purged with argon and maintained under argon atmosphere) using a EG&G-PAR model 263 potentiostat/galvanostat. The working electrode was a Pt disk, the counter electrode a Pt wire and the reference electrode a saturated calomel electrode. The  $\text{FeCp}_2^{0/1+}$  couple ( $E_{1/2}$ : 0.46 V,  $\Delta E_p = 0.09$  V;  $I_p^a/I_p^c = 1$ ) was used as an internal calibrant for the potential measurements.<sup>75</sup> Near-IR and UV-visible spectra were recorded as  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  solutions, using a 1 cm long quartz cell on a Cary 5000 spectrometer. EPR spectra were recorded on a Bruker EMX-8/2.7 (X-band) spectrometer, at 77K (liquid nitrogen). Elemental analysis and high resolution mass spectra were performed at the “*Centre Regional de Mesures Physiques de l’Ouest*” (CRMPO), Université de Rennes 1.

The complexes Rh(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO)Cl, <sup>44,45</sup> [Fe(Cp)<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>], <sup>75</sup> Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (**32**), Pd(PAnisyl)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> (**33**), <sup>67,76</sup> Fe(dppe)(Cp\*)Cl (**10**), <sup>77</sup> and the organic phosphines **11-12**. <sup>78</sup> were prepared as described. Other chemicals were purchased from commercial suppliers and used as received.

### Synthesis of the organic phosphine selenides 26–27.

**General procedure:** In a round bottom flask, the selected phosphine **11–12** (287 mg, 1 mmol) and potassium selenocyanate (289 mg, 2 mmol) were dissolved in MeOH (20 mL) and stirred overnight at room temperature. After removal of the solvent, the residue was extracted with dichloromethane, washed with water and dried over MgSO<sub>4</sub>. Removal of the solvents and purification by column chromatography (silica gel, hexanes/ethyl acetate 1:1) afforded **26–27** as white solids.

**HC≡C(1,4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)P(Se)Ph<sub>2</sub> (26):** Yield 77%. Anal. Calc. for C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>PSe: C, 65.76; H, 4.14; Found: C, 65.88; H, 4.25. HRMS: calc. for C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>PSe: 367.01548 [M+H]<sup>+</sup>, found. 367.0159. IR (KBr,  $\nu$  in cm<sup>-1</sup>): 3240 (s,  $\equiv$ C–H), 2106 (m, C $\equiv$ C), 555 (s, P=Se). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (121 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  in ppm): 35.0 (s w/ satellites, <sup>1</sup>J<sub>P-Se</sub> = 736 Hz, 1P, P=Se). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  in ppm): 7.59–7.51 (m, 6H, H<sub>Ar</sub>), 7.36–7.22 (m, 8H, H<sub>Ar</sub>), 3.05 (s, 1H,  $\equiv$ C–H).

**HC≡C(1,3-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)P(Se)Ph<sub>2</sub> (27):** Yield 64%. HRMS: calc. for C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>NaPSe: 388.99743 [M+Na]<sup>+</sup>, found. 367.0159. IR (KBr,  $\nu$  in cm<sup>-1</sup>): 3206 (s,  $\equiv$ C–H), 2099 (w, C $\equiv$ C), 552 (s, P=Se). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (121 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  in ppm): 35.1 (s w/ satellites, <sup>1</sup>J<sub>P-Se</sub> = 736 Hz, 1P, P=Se). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  in ppm): 7.75 (d, J<sub>HH</sub> = 13 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.66–7.61 (m, 5H, H<sub>Ar</sub>), 7.52 (d, J<sub>HH</sub> = 7 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.45–7.30 (m, 7H, H<sub>Ar</sub>), 3.02 (s, 1H,  $\equiv$ C–H).

### Synthesis of phosphine selenides 22–25.

**General procedure:** In a dry schlenk, complexes **1–4** (1 mmol) and potassium selenocyanate (288 mg, 2 mmol) were dissolved in MeOH (15 mL) and THF (15 mL) and stirred overnight at room temperature. After removal of the solvents, the orange residue was extracted with

dichloromethane and filtered, then concentrated in vacuo to ca. 5 mL. Precipitation by addition of *n*-pentane and filtration gave complexes **22–25** as orange powders.

**Fe(Cp\*)(dppe)C≡C(1,4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)P(Se)Ph<sub>2</sub> (22):** Yield 82%. X-Ray quality crystals were obtained by slow diffusion of either *n*-pentane or methanol in a dichloromethane solution of the complex. HRMS: calc. for C<sub>56</sub>H<sub>53</sub>FeP<sub>3</sub>Se: 954.18693 [M<sup>+</sup>], found. 954.1873. IR (KBr,  $\nu$  in cm<sup>-1</sup>): 2049 (vs, C≡C), 2023 (vs, C≡C), 559 (m, P=Se). CV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 0.1 M *n*-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>, E<sub>1/2</sub> in V, [ΔE<sub>p</sub> in V]): -0.08 [0.08]. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (121 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>,  $\delta$  in ppm): 99.8 (s, 2P, dppe), 34.8 (d, <sup>1</sup>J<sub>P-Se</sub> = 747 Hz, 1P, P=Se). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>,  $\delta$  in ppm): 7.92–7.74 (m, 10H, H<sub>Ar</sub>), 7.27–6.89 (m, 24H, H<sub>Ar</sub>), 2.54 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.80 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.47 (s, 15H, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>). UV-vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $\lambda_{\max}$  in nm, [10<sup>-3</sup>· $\epsilon$  in M<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>]): 268 [30.5], 279 (sh) [29.1], 389 (sh) [14.0], 432 [18.0].

**Fe(Cp\*)(dppe)C≡C(1,3-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)P(Se)Ph<sub>2</sub> (23):** Yield 85%. X-Ray quality crystals were obtained by slow diffusion of either *n*-pentane or methanol in a dichloromethane solution of the complex. HRMS: calc. for C<sub>56</sub>H<sub>53</sub>FeP<sub>3</sub>Se: 954.18693 [M<sup>+</sup>], found. 954.1874. IR (KBr,  $\nu$  in cm<sup>-1</sup>): 2075 (sh, C≡C), 2039 (vs, C≡C), 556 (m, P=Se). CV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 0.1 M *n*-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>, E<sub>1/2</sub> in V, [ΔE<sub>p</sub> in V]): -0.11 [0.08]. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (121 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>,  $\delta$  in ppm): 99.9 (s, 2P, dppe), 35.6 (d, <sup>1</sup>J<sub>P-Se</sub> = 752 Hz, 1P, P=Se). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>,  $\delta$  in ppm): 7.95–7.83 (m, 9H, H<sub>Ar</sub>), 7.52–7.45 (m, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.28–6.94 (m, 24H, H<sub>Ar</sub>), 2.48 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.76 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.45 (s, 15H, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>). UV-vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $\lambda_{\max}$  in nm, [10<sup>-3</sup>· $\epsilon$  in M<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>]): 260 (sh) [26.3], 279 (sh) [18.4], 370 [10.3], 404 (sh) [9.0].

**[Fe(Cp\*)(dppe)C≡C(1,4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)]<sub>3</sub>P=Se (24):** Yield 65%. X-Ray quality crystals were obtained by slow diffusion of methanol in a dichloromethane solution of the complex. HRMS: calc. for C<sub>132</sub>H<sub>129</sub>Fe<sub>3</sub>P<sub>7</sub>Se: 2178.54656 [M<sup>+</sup>], found. 2178.5529. IR (KBr,  $\nu$  in cm<sup>-1</sup>): 2043 (vs, C≡C), 2021 (vs, C≡C), 555 (m, P=Se). CV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 0.1 M *n*-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>, E<sub>1/2</sub> in V, [ΔE<sub>p</sub> in V]): -0.07 V [0.10]. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (121 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>,  $\delta$  in ppm): 100.0 (s, 6P, dppe), 33.8 (d, <sup>1</sup>J<sub>P-Se</sub> = 729 Hz, 1P, P=Se). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>,  $\delta$  in ppm): 7.92–7.86 (m, 18H, H<sub>Ar</sub>), 7.30–

7.25 (m, 12H,  $H_{Ar}$ ), 7.15–7.02 (m, 42H,  $H_{Ar}$ ), 2.58 (m, 6H,  $CH_2$ ), 1.82 (m, 6H,  $CH_2$ ), 1.50 (s, 45H,  $C_5(CH_3)_5$ ). UV-vis ( $CH_2Cl_2$ ,  $\lambda_{max}$  in nm, [ $10^{-3} \cdot \epsilon$  in  $M^{-1} \cdot cm^{-1}$ ]): 267 [72.6], 281 (sh) [66.9], 384 (sh) [37.4], 429 [49.2].

**[Fe(Cp\*)(dppe)C≡C(1,3-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>P=Se (25):** Yield 93%. X-Ray quality crystals were obtained by slow diffusion of *n*-pentane vapors in a benzene solution of the complex. HRMS: calc. for  $C_{132}H_{130}Fe_3P_7Se$ : 2179.55439 [ $M+H^+$ ], found. 2179.5551. IR (KBr,  $\nu$  in  $cm^{-1}$ ): 2079 (sh, C≡C), 2039 (vs, C≡C), 563 (w, P=Se). CV ( $CH_2Cl_2$ , 0.1 M *n*-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>,  $E_{1/2}$  in V, [ $\Delta E_p$  in V]): -0.09 [0.14].  $^{31}P\{^1H\}$  NMR (121 MHz,  $C_6D_6$ ,  $\delta$  in ppm): 100.0 (s, 6P, dppe), 36.1 (d,  $^1J_{P-Se} = 744$  Hz, 1P, P=Se).  $^1H$  NMR (300 MHz,  $C_6D_6$ ,  $\delta$  in ppm): 8.14–7.96 (m, 15H,  $H_{Ar}$ ), 7.46–6.92 (m, 57H,  $H_{Ar}$ ), 2.56 (m, 6H,  $CH_2$ ), 1.78 (m, 6H,  $CH_2$ ), 1.49 (s, 45H,  $C_5(CH_3)_5$ ). UV-vis ( $CH_2Cl_2$ ,  $\lambda_{max}$  in nm, [ $10^{-3} \cdot \epsilon$  in  $M^{-1} \cdot cm^{-1}$ ]): 257 (sh) [78.4], 280 (sh) [51.4], 366 [31.3], 409 (sh) [25.1].

### Synthesis of complexes 30–31.

**General procedure:** In a dry Schlenk, complex  $[Rh(CO)_2Cl]_2$  (21.5 mg, 55.3  $\mu$ mol) and the corresponding phosphines **1–2** (194 mg, 221.2  $\mu$ mol) were dissolved in dichloromethane (5 mL) and stirred overnight at room temperature. Addition of either *n*-pentane or methanol and filtration gave the corresponding complexes **30–31** as orange powders.

**[Fe(Cp\*)(dppe)C≡C(1,4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)PPh<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Rh(CO)Cl (30):** Yield 94 %. X-ray quality crystals were grown from slow diffusion of methanol in a dichloromethane solution of the complex. HRMS: calc. for  $C_{113}H_{107}ClFe_2OP_6Rh$ : 1914.41063 [ $M^+$ ], found: 1914.4133. IR (KBr,  $\nu$  in  $cm^{-1}$ ): 2043 (s, C≡C), 2022 (sh, C≡C), 1969 (s, CO). Raman (neat,  $\nu$  in  $cm^{-1}$ ): 2044 (w, C≡C). CV ( $CH_2Cl_2$ , 0.1 M *n*-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>,  $E_{1/2}$  in V, [ $\Delta E_p$  in V]): -0.10 [0.13].  $^{31}P\{^1H\}$  NMR (121 MHz,  $C_6D_6$ ,  $\delta$  in ppm): 100.0 (s, 4P, dppe), 28.8 (d,  $^1J_{P-Rh} = 127$  Hz, 2P, PPh<sub>2</sub>).  $^1H$  NMR (300 MHz,  $C_6D_6$ ,  $\delta$  in ppm): 8.02–7.89 (m, 20H,  $H_{Ar}$ ), 7.30–7.02 (m, 48H,  $H_{Ar}$ ), 2.57 (m, 4H,  $CH_2$  dppe),

1.79 (m, 4H,  $CH_2$  dppe), 1.50 (s, 30H,  $C_5(CH_3)_5$ ). UV-vis ( $CH_2Cl_2$ ,  $\lambda_{max}$  in nm,  $[10^{-3} \cdot \epsilon$  in  $M^{-1} \cdot cm^{-1}]$ ): 274 [60.0], 378 (sh) [28.7], 422 [34.3].

**[Fe(Cp\*)(dppe)C≡C(1,3-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)PPh<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Rh(CO)Cl (31):** Yield: 97 %. HRMS: calc. for  $C_{113}H_{106}ClFe_2OP_6Rh$ : 1914.41063 [ $M^+$ ], found: 1914.4106. IR (KBr,  $\nu$  in  $cm^{-1}$ ): 2039 (vs,  $C\equiv C$ ), 1973 (s, CO). Raman (neat,  $\nu$  in  $cm^{-1}$ ): 2039 (m,  $C\equiv C$ ). CV ( $CH_2Cl_2$ , 0.1 M  $n-Bu_4NPF_6$ ,  $E_{1/2}$  in V,  $[\Delta E_p$  in V]): -0.13 [0.11].  $^{31}P\{^1H\}$  NMR (121 MHz,  $C_6D_6$ ,  $\delta$  in ppm): 100.0 (s, broad, 4P, dppe), 29.4 (d,  $^1J_{P-Rh} = 127$  Hz, 2P, PPh<sub>2</sub>).  $^1H$  NMR (300 MHz,  $C_6D_6$ ,  $\delta$  in ppm): 8.06–7.88 (m, 16H,  $H_{Ar}$ ), 7.30–7.02 (m, 52H,  $H_{Ar}$ ), 2.52 (m, 4H,  $CH_2$  dppe), 1.76 (m, 4H,  $CH_2$  dppe), 1.46 (s, 30H,  $C_5(CH_3)_5$ ). UV-vis ( $CH_2Cl_2$ ,  $\lambda_{max}$  in nm,  $[10^{-3} \cdot \epsilon$  in  $M^{-1} \cdot cm^{-1}]$ ): 286 (sh) [41.5], 365 [25.5], 409 (sh) [18.6].

### Synthesis of complexes 30[PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>–31[PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>.

**General procedure:** In a dry Schlenk, Rh(I) complexes **30–31** (200 mg, 0.1 mmol) and ferrocenium hexafluorophosphate (70 mg, 0.2 mmol) were dissolved in dichloromethane (10 mL) and stirred for 1h at room temperature. Addition of *n*-pentane and filtration gave the oxidized forms as black solids.

**[[Fe(Cp\*)(dppe)C≡C(1,4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)PPh<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Rh(CO)Cl][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> (30[PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>):** Yield 95%. IR (KBr,  $\nu$  in  $cm^{-1}$ ): 1973 (s, CO). Raman (neat,  $\nu$  in  $cm^{-1}$ ): 2007 (m,  $C\equiv C$ ).  $^{31}P\{^1H\}$  NMR (121 MHz,  $CD_2Cl_2$ ,  $\delta$  in ppm): -17.8 (broad s,  $ArPPh_2$ );  $P_{dppe}$  and  $PF_6^-$  not detected.  $^1H$  NMR (300 MHz,  $CD_2Cl_2$ ,  $\delta$  in ppm): 28.4 (broad s,  $H_{Ar/ArPPh_2}$ ), 7.8 (s,  $H_{Ph/ArPPh_2} + H_{Ph/dppe}$ ), 7.5 (s,  $H_{Ph/ArPPh_2}$ ), 6.9 (s,  $H_{Ph/dppe}$ ), 6.3 (very broad s,  $CH_2/dppe$ ), 6.2 (s,  $H_{Ph/dppe}$ ), 3.6 (s,  $H_{Ph/dppe}$ ), 1.5 (s,  $H_{Ph/dppe}$ ), -2.7 (broad s,  $CH_2/dppe$ ), -10.6 (broad s,  $C_5(CH_3)_5$ ), -33.9 (very broad s,  $H_{Ar/ArPPh_2}$ ). UV-vis-near-IR ( $CH_2Cl_2$ ,  $\lambda_{max}$  in nm,  $[10^{-3} \cdot \epsilon$  in  $M^{-1} \cdot cm^{-1}]$ ): 262 [87.6], 324 [53.6], 396 (sh) [12.0], 582 [5.0], 678 [6.4], 1884 [0.21].

**[[Fe(Cp\*)(dppe)C≡C(1,4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)PPh<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Rh(CO)Cl][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> (31[PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>):** Yield 97%. IR (KBr,  $\nu$  in  $cm^{-1}$ ): 1973 (s, CO). Raman (neat,  $\nu$  in  $cm^{-1}$ ): 2010 (w,  $C\equiv C$ ).  $^{31}P\{^1H\}$  NMR (121 MHz,

CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, δ in ppm): 63.8 (d, <sup>1</sup>J<sub>P-Rh</sub> ~ 124 Hz, ArPPh<sub>2</sub>); P<sub>dppe</sub> and PF<sub>6</sub><sup>-</sup> not detected. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, δ in ppm): 27.9 (broad s, 1H, H<sub>Ar/ArPPh<sub>2</sub></sub>), 8.0 (s, H<sub>Ph/ArPPh<sub>2</sub></sub>), 7.9 (s, H<sub>Ph/dppe</sub>), 7.6 (2s, H<sub>Ph/ArPPh<sub>2</sub></sub>), 7.4 (s, H<sub>Ph/ArPPh<sub>2</sub></sub>), 6.7 (s, H<sub>Ph/dppe</sub>), 6.5 (very broad s, CH<sub>2/dppe</sub>), 6.1 (s, H<sub>Ph/dppe</sub>), 3.8 (s, H<sub>Ph/dppe</sub>), 1.8 (s, H<sub>Ph/dppe</sub>), -2.6 (broad s, CH<sub>2/dppe</sub>), -9.9 (broad s, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>), -38.1 (very broad s, 3H, H<sub>Ar/ArPPh<sub>2</sub></sub>). UV-vis-near-IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, λ<sub>max</sub> in nm, [10<sup>-3</sup>.ε in M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>]): 254 [88.3], 286 (sh) [65.7], 307 (sh) [47.3], 349 (sh) [15.6], 575 [4.0], 663 [5.0], 1861 [0.14].

### Synthesis of complexes 34–37.

**General procedure:** In a dry Schlenk, Complex Pd(COD)Cl<sub>2</sub> **26** (33.1 mg, 0.1 mmol) and the corresponding phosphines **1–4** (0.22 mmol) were dissolved in dichloromethane (10 mL) and stirred overnight at room temperature. Addition of *n*-pentane and filtration gave the corresponding complexes **27–30** as orange to brown powders.

**[Fe(Cp\*)(dppe)C≡C(1,4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)PPh<sub>2</sub>]<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub> (34):** Yield 93 %. ESI-MS: calc. for C<sub>112</sub>H<sub>106</sub>Cl<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>P<sub>6</sub>Pd: 1924.3831 [M<sup>+</sup>], found: 1924.38. IR (KBr, ν in cm<sup>-1</sup>): 2036 (s, C≡C). CV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 0.1 M *n*-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>, E<sub>1/2</sub> in V, [ΔE<sub>p</sub> in V]): -0.10 [0.11]. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (81 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, δ in ppm): 100.8 (s, 4P, dppe), 23.9 (s, 2P, PPh<sub>2</sub>). <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, δ in ppm): 7.95–7.75 (m, 16H, H<sub>Ar</sub>), 7.43–7.30 (m, 52H, H<sub>Ar</sub>), 2.62 (m, 4H, CH<sub>2</sub> dppe), 2.01 (m, 4H, CH<sub>2</sub> dppe), 1.45 (s, 30H, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>). UV-vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, λ<sub>max</sub> in nm, [10<sup>-3</sup>.ε in M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>]): 275 [130.8], 354 [20.7], 422 [17.9].

**[Fe(Cp\*)(dppe)C≡C(1,3-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)PPh<sub>2</sub>]<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub> (35):** Yield 91 %. ESI-MS: calc. for C<sub>112</sub>H<sub>106</sub>Cl<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>P<sub>6</sub>Pd: 1924.3831 [M<sup>+</sup>], found: 1924.38. IR (KBr, ν in cm<sup>-1</sup>): 2041 (s, C≡C). CV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 0.1 M *n*-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>, E<sub>1/2</sub> in V, [ΔE<sub>p</sub> in V]): -0.13 [0.10]. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (81 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, δ in ppm): 101.1 (s, 4P, dppe), 25.2 (s, 2P, PPh<sub>2</sub>). <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, δ in ppm): 8.10–7.90 (m, 16H, H<sub>Ar</sub>), 7.29–7.05 (m, 52H, H<sub>Ar</sub>), 2.56 (m, 4H, CH<sub>2</sub> dppe), 1.78 (m, 4H, CH<sub>2</sub> dppe), 1.48 (s, 30H, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>). UV-vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, λ<sub>max</sub> in nm, [10<sup>-3</sup>.ε in M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>]): 261 (sh) [68.2], 350 [41.7], 410 (sh) [21.2].

**[[Fe(Cp\*)(dppe)C≡C(1,4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)]<sub>3</sub>P]<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub> (36):** Yield: 96 %. ESI-MS: calc. for C<sub>264</sub>H<sub>258</sub>Cl<sub>2</sub>Fe<sub>6</sub>P<sub>14</sub>Pd: 4373.1024 [M<sup>+</sup>], found: 4373.1. IR (KBr,  $\nu$  in cm<sup>-1</sup>): 2044 (s, C≡C). CV (THF, 0.1 M *n*-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>, E<sub>1/2</sub> in V, [ΔE<sub>p</sub> in V]): 0.09 [0.14]. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (81 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>,  $\delta$  in ppm): 101.5 (s, 12P, dppe), 23.4 (s, 2P, PPh<sub>2</sub>). <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>,  $\delta$  in ppm): 8.15–7.90 (m, 24H, H<sub>Ar</sub>), 7.38–7.09 (m, 120H, H<sub>Ar</sub>), 2.62 (m, 12H, CH<sub>2</sub> dppe), 1.80 (m, 12H, CH<sub>2</sub> dppe), 1.56 (s, 90H, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>). UV-vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $\lambda_{\max}$  in nm, [10<sup>-3</sup>. $\epsilon$  in M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>): 267 (sh) [99.1], 366 (sh) [54.0], 399 [59.0], 515 (sh) [16.5].

**[[Fe(Cp\*)(dppe)C≡C(1,3-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)]<sub>3</sub>P]<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub> (37):** Yield: 89 %. ESI-MS: calc. for C<sub>264</sub>H<sub>258</sub>Cl<sub>2</sub>Fe<sub>6</sub>P<sub>14</sub>Pd: 4373.1024 [M<sup>+</sup>], found: 4373.1. IR (KBr,  $\nu$  in cm<sup>-1</sup>): 2038 (s, C≡C). CV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 0.1 M *n*-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>, E<sub>1/2</sub> in V, [ΔE<sub>p</sub> in V]): -0.10 [0.09]. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (81 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>,  $\delta$  in ppm): 101.5 (s, 12P, dppe), 25.9 (s, 2P, PPh<sub>2</sub>). <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>,  $\delta$  in ppm): 8.05–7.90 (m, 24H, H<sub>Ar</sub>), 7.35–7.07 (m, 120H, H<sub>Ar</sub>), 2.64 (m, 12H, CH<sub>2</sub> dppe), 1.81 (m, 12H, CH<sub>2</sub> dppe), 1.54 (s, 90H, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>). UV-vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $\lambda_{\max}$  in nm, [10<sup>-3</sup>. $\epsilon$  in M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>): 279 (sh) [129.6], 362 [84.2], 408 (sh) [52.3].

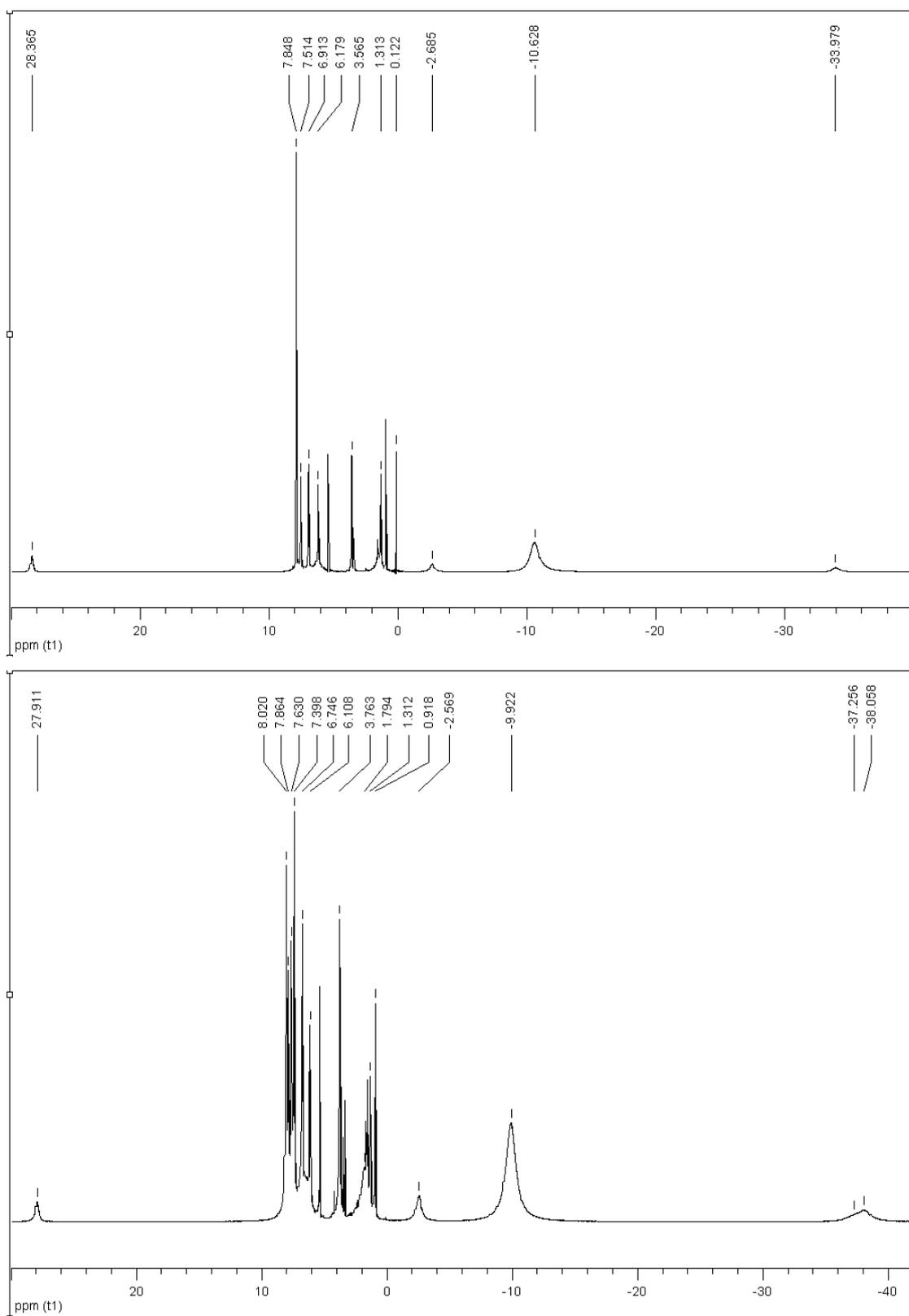
### Catalytic trials.

**General procedure:** In a dry Schlenk tube under argon, 1-bromo-4-methoxybenzene (0.117g, 1mmol), tributyl(*p*-tolyl)stannane (0.21g, 1.1mmol), CuI (0.019g, 0.1mmol), CsF (0.258g, 2mmol) and the appropriate palladium catalyst (0.025mmol) were suspended in DMF (2.5mL). The resulting suspension was heated at 50 °C in an oil bath for 18 h. After cooling to room temperature, solvents were cryogenically trapped and the residue was extracted with diethyl ether (50 mL) and filtered through paper to remove the black precipitate. The diethylether extract was washed with water (3×25 mL) and the aqueous layer was back extracted with diethyl ether (3×25 mL). The combined organic layers were dried over MgSO<sub>4</sub> and the solvent removed under reduced pressure to give a brownish solid. This solid was purified by column chromatography (silica gel, 2.5×15 cm, hexanes/dichloromethane 4/1).

The first fraction gave 4,4'-dimethylbiphenyl along with tin by-products ( $R_f$  : 0.65, hexanes/dichloromethane 4/1) and the second fraction afforded the desired 4-methoxy,4'-methylbiphenyl compound as a white solid after evaporation of the solvents.

## VIII. Annexe

### A. $^1\text{H}$ NMR Spectra of $30[\text{PF}_6]_2$ and $31[\text{PF}_6]_2$





# Chapitre IV :

## Synthèse et caractérisation de métalloligands alkynyldiarylphosphines

### I. Introduction

Suite à nos premiers essais catalytiques, nous avons envisagé de modifier les conditions de catalyse afin d'éviter la réduction spontanée des précatalyseurs oxydés par le milieu réactionnel. Cependant, les résultats de l'évaluation des propriétés électroniques des métalloligands **1–4**, en particulier l'étude de l'effet électronique du synthon  $[\text{Fe}(\text{Cp}^*)(\text{dppe})]^{n+}$  ( $n = 0, 1$ ) sur la fréquence de la bande CO dans les complexes Rh(I)–CO correspondants, montrent que l'état d'oxydation du métalloligand ne semble pas être ressentie par le métal (Rh) d'une façon significative. Ainsi, si dans le cas des précatalyseurs Pd(II) le comportement est similaire, l'oxydation des fragments électroactifs périphériques risque de ne pas perturber de manière déterminante le site catalytique.

Nous avons donc décidé de modifier l'espaceur  $\pi$ -insaturé entre le centre rédox et la terminaison  $\text{PPh}_2$  en éliminant le groupement phényle afin que la communication électronique entre les deux, alors assurée seulement par le pont éthyne, soit plus efficace. Il faut noter aussi que le rapprochement spatial du synthon organofer de la fonction coordinante devrait également augmenter davantage l'encombrement stérique de la phosphine.

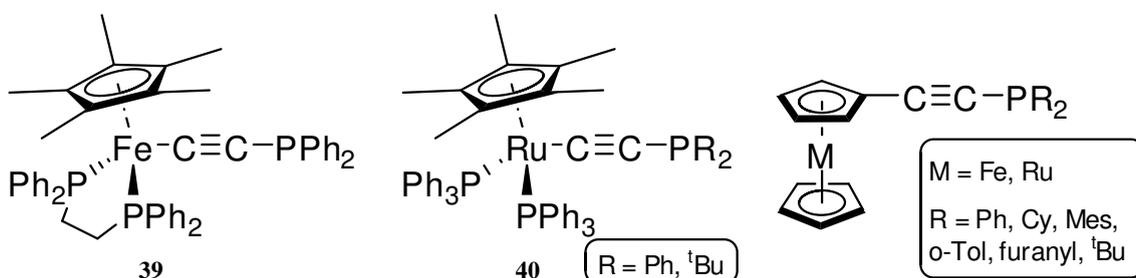


Schéma 1 : exemples de complexes alkynylphosphines.

Le nouveau métalloligand visé  $\text{Fe}(\text{Cp}^*)(\text{dppe})\text{C}\equiv\text{C}-\text{PPh}_2$  (**39**), un dérivé alkynyldiphénylphosphine organométallique, est cependant connu.<sup>1</sup> A notre connaissance, de

telles alkynylphosphines, où le métal est  $\sigma$ -lié à la triple liaison, sont rares. En effet, il n'existe que quelques complexes semblables (Schéma 1), comme  $\text{Ru}(\text{Cp}^*)(\text{PPh}_3)_2\text{C}\equiv\text{C}-\text{PR}_2$  (**40**).<sup>2</sup> Ces métallophosphines n'ont jamais été étudiées comme ligands, et leurs propriétés électroniques n'ont jamais été évaluées, en particulier l'influence du groupement organométallique sur la phosphine.

En revanche, il existe de nombreuses alkynylphosphines organométalliques, fonctionnalisées par des groupements de type métallocène. Celles-ci sont utilisées comme métalloligands dans différentes réactions de catalyse (Schéma 1).<sup>3-10</sup> Toutefois, elles ne présentent pas de particularités notables au niveau électronique, en raison de la faible communication électronique entre la terminaison phosphine et le métal, ce dernier n'étant pas directement  $\sigma$ -lié à la chaîne carbonée.

Il était donc intéressant de synthétiser **39** et de caractériser ce métalloligand sous les différents états d'oxydation. Ceci afin d'évaluer ses propriétés électroniques expérimentalement, et également la communication électronique entre le centre organofer et le phosphore.

## II. Synthèse et caractérisation du métalloligand **39**

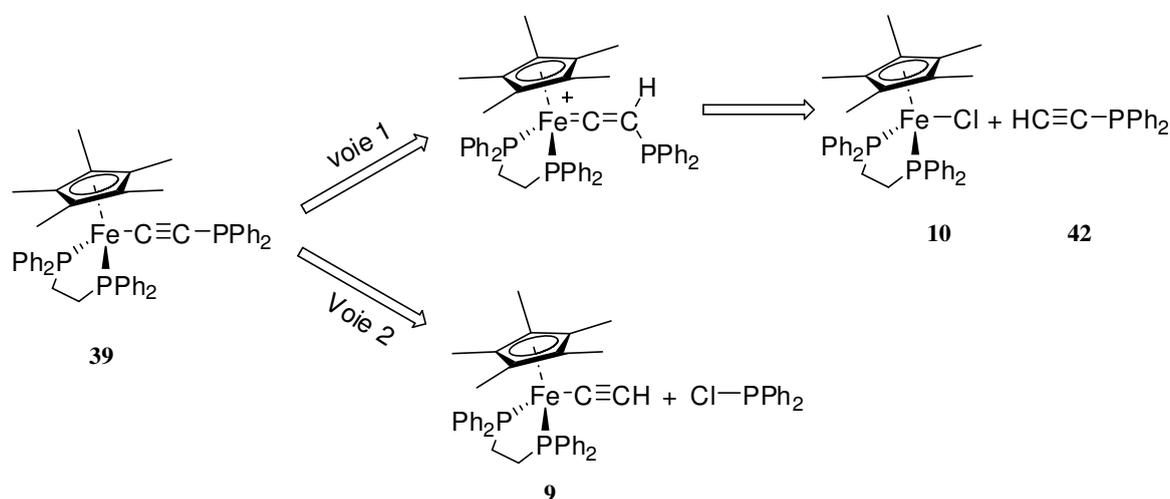


Schéma 2 : différentes voies de synthèse possibles

Deux approches synthétiques peuvent être proposées. L'approche « classique » où l'acétylure est obtenu par la méthode activation-déprotonation classique (Schéma 2, voie 1),<sup>11</sup> ou bien par lithiation de l'alcyne organométallique  $\text{Fe}(\text{Cp}^*)(\text{dppe})\text{C}\equiv\text{CH}$  (**9**) et piégeage électrophile du lithien formé par la chlorodiphénylphosphine (voie 2). Cette voie, utilisée par Dahlenburg

*et al*, est à l'origine de la première synthèse rapportée de ce composé. Celle-ci n'a pas été retenue parce qu'elle s'avère peu sélective au niveau des sous-produits possibles, ce qui réduit le rendement et rend la purification difficile.<sup>1</sup>

En revanche, l'alcyne vrai HC≡C–PPh<sub>2</sub> (**42**), indispensable pour la deuxième approche, peut être obtenu après deux étapes de synthèse (Schéma 3) :<sup>12,13</sup> d'abord une lithiation du triméthylsilylacétylène TMSA dans le THF a lieu, et elle est immédiatement suivie d'un piégeage électrophile du lithien en question par la chlorodiphénylphosphine pour donner l'alcyne protégé TMS–C≡C–PPh<sub>2</sub> (**41**). La deuxième étape est une désilylation dans le méthanol en présence de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (carbonate de potassium) pour conduire au produit désiré.

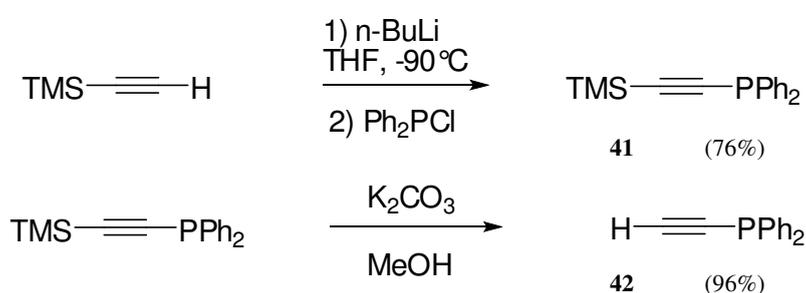


Schéma 3 : synthèse des alkynylphosphines organiques **41** et **42**

La complexation de **42** avec le complexe Fe(Cp\*)(dppe)Cl (**10**) en présence de KPF<sub>6</sub> résulte en la formation du vinylidène correspondant **43**[PF<sub>6</sub>], composé de couleur orange. Ce complexe est caractérisé par IR avec un mode de vibration  $\nu(\text{Fe}=\text{C}=\text{C})$ , détecté à 1605 cm<sup>-1</sup>, et par des signaux caractéristiques en RMN <sup>1</sup>H et <sup>31</sup>P. Une première indication de la communication électronique existante entre le métal et la terminaison phosphine est l'observation en RMN <sup>31</sup>P d'un couplage entre le phosphore de la fonction phosphine terminale et les deux atomes P de la dppe. Ce type de couplage à travers l'espaceur n'était pas observé dans le cas des triarylphosphines **1–4**. Il se traduit par des signaux particuliers : en addition au septuplet détecté à –144 ppm caractéristique de l'anion PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, il y a un triplet vers –26 ppm relatif à PPh<sub>2</sub> et un doublet à 89 ppm pour la dppe (<sup>4</sup>J<sub>PP</sub> = 8 Hz). Le spectre RMN <sup>1</sup>H présente une seule particularité au niveau du signal correspondant au proton vinylidénique. Celui-ci sort sous la forme d'un multiplet complexe suite à son couplage avec les atomes P voisins.

Des monocristaux de **43**[PF<sub>6</sub>] ont été obtenus par diffusion lente de *n*-pentane dans une solution du produit dans le dichlorométhane. La structure radiocristallographique de ce composé a alors été résolue par diffraction de rayons X.

La déprotonation du vinylidène avec DBU et la purification sur colonne de silice désactivée fournissent le métalloligand **39** avec un rendement de 70%. Celui-ci a été complètement caractérisé et sa structure radiocristallographique a été également résolue. Les monocristaux de ce composé ont été obtenus par diffusion lente du méthanol dans une solution de **39** dans le dichlorométhane.

En RMN  $^{31}\text{P}$ , deux singulets sont observés dans un rapport d'intensité 2/1 : le plus intense, à 100 ppm, pour la dppe et l'autre, vers -18 ppm, pour la phosphine libre. Les signaux des protons sont tout à fait classiques et le spectre ne présente aucune particularité.

En spectroscopie IR, le mode d'élongation de la triple liaison ( $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ ) est de  $1966\text{ cm}^{-1}$ . En raison de l'absence du cycle aromatique adjacent à la liaison  $\text{C}\equiv\text{C}$ , ce complexe ne peut pas être comparé aux autres acétylures, tels que les complexes de la famille **8-X** (la valeur de la bande  $\text{C}\equiv\text{C}$  de ces derniers est largement supérieure).

Le spectre d'absorption UV-Visible de **39** (Figure 1) indique l'absence de toute absorption dans le domaine visible. Cela suggère que les transitions et les niveaux d'énergie de ce composé ne sont pas comparables à celle des complexes renfermant une chaîne phényléthynyle. Il a été démontré que la présence d'un cycle aromatique adjacent à la triple liaison est directement responsable des absorptions de basse énergie des composés **8-X** en raison de la participation du cycle aux différentes transitions, surtout la transition MLCT.<sup>14</sup> Pour **39**, en absence de calculs théoriques, il est difficile de définir le domaine d'énergie et la nature des différentes transitions.

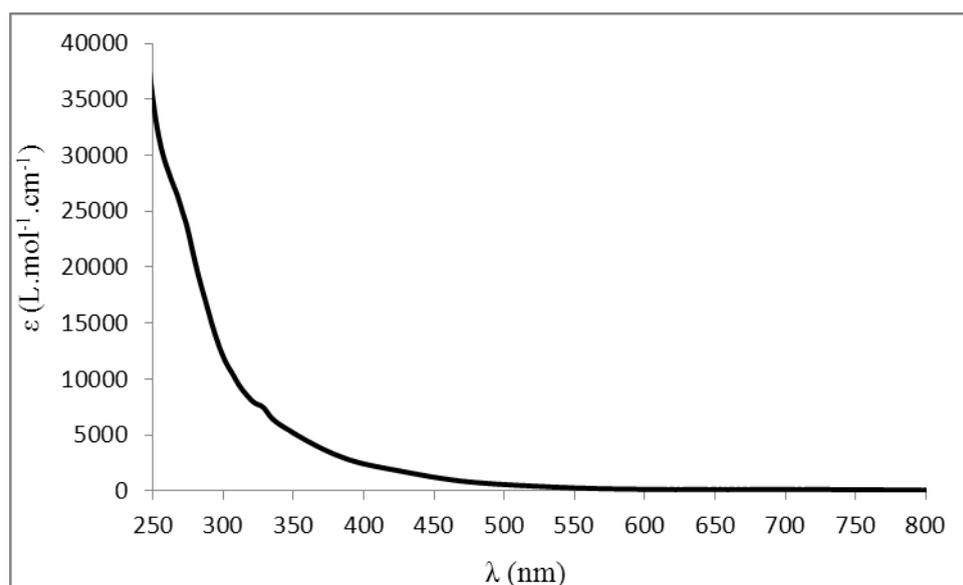


Figure 1 : spectre d'absorption UV-visible du métalloligand **39** dans le dichlorométhane

L'acétylure **39** cristallise dans un système monoclinique ayant un groupe d'espace  $P2_1/a$  tandis que le vinylidène correspondant **43**[PF<sub>6</sub>] cristallise dans un système monoclinique avec un groupe d'espace  $P2_1$  (Figure 2). Le ligand acétylure est quasi-linéaire avec des angles Fe-C<sub>α</sub>-C<sub>β</sub> et C<sub>α</sub>-C<sub>β</sub>-P de 178,2 ° et 167,7 °, respectivement, et une triple liaison de 1,22 Å. La fonction phosphine terminale adopte une géométrie quasi-tétraédrique avec un angle C<sub>Ph</sub>-P-C<sub>Ph</sub> de 98,31 °, inférieur aux deux autres angles C-P-C<sub>Ph</sub> (102,37 ° et 103,21 °). L'angle de cône calculé pour ce métalloligand est de 171 °,<sup>15,16</sup> ce qui confirme que le rapprochement du synthon Fe(Cp\*)(dppf) du phosphore terminal augmente l'encombrement stérique de la phosphine (l'angle calculé pour **1**, où l'espaceur est de type éthynylphényle, est de 151 °). Comme attendu, le vinylidène présente une liaison Fe-C<sub>α</sub> courte (1,74 Å), en accord avec un caractère de double liaison, contre une longueur de 1,89 Å habituelle pour l'acétylure. De même, la liaison C<sub>α</sub>-C<sub>β</sub> de **43**[PF<sub>6</sub>] (1,31 Å) est plus longue que celle de **39** (1,22 Å). Sa linéarité se traduit par un angle Fe-C<sub>α</sub>-C<sub>β</sub> de 177,7 ° (Tableau 1).

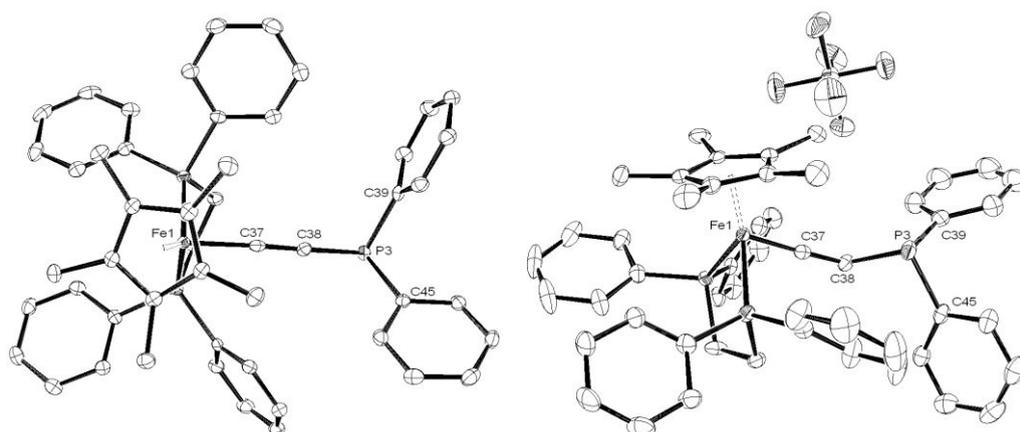


Figure 2 : structures radiocristallographiques du métalloligand **39** (gauche) et du vinylidène **43**[PF<sub>6</sub>] (droite)

La voltammétrie cyclique effectuée dans les conditions habituelles présente, en plus du signal réversible attendu vers -0,1 V pour le couple Fe(III)/Fe(II) de l'acétylure, un signal supplémentaire constitué de deux vagues chimiquement réversibles vers 0,6 V (Figure 3).

Sachant que le produit **39** était pur et que toutes les précautions avaient été prises pour éviter une contamination de l'échantillon lors de la mesure, la seule explication de ce deuxième signal implique qu'un produit d'évolution soit formé suite à l'oxydation du fer, et dont la signature est détectée à 0,6 V. Curieusement, la vague d'oxydation de **39** est réversible (-0,1 V), suggérant un éventuel équilibre entre le produit d'évolution et le produit de départ à l'état oxydé **39**<sup>+</sup>.

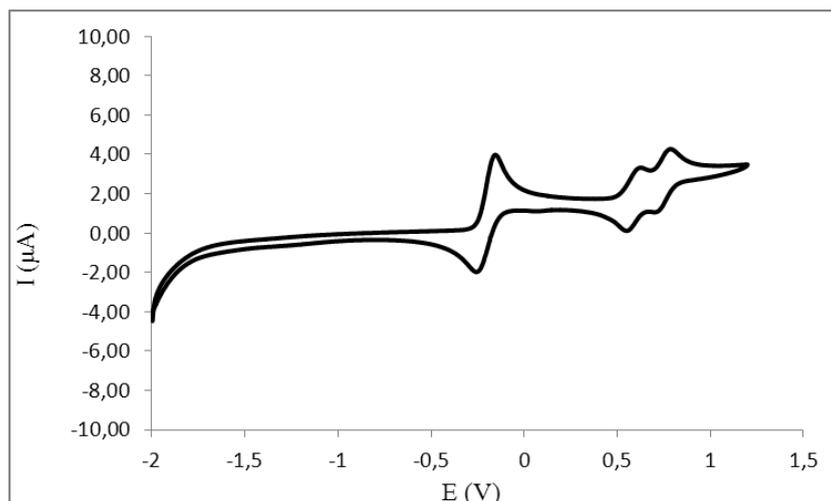


Figure 3 : voltammogramme du métalloligand **39**

En accord avec cette hypothèse, en augmentant la vitesse de balayage des mesures (Figure 4), nous avons remarqué que la vague détectée à  $-0,1$  V (qui nous semblait totalement réversible à  $100$  mV/s) perd partiellement sa réversibilité. En effet, aux grandes vitesses de balayage, le temps de la mesure n'est plus suffisant pour que le système retrouve son état initial (d'où la perte de la réversibilité), ce qui renforce davantage l'hypothèse de formation d'un produit d'évolution suite à l'oxydation électrochimique du métalloligand par l'électrode. L'apparition d'une vague de réduction vers  $-0,1$  V lors du balayage retour est également observée à ces vitesses. Nous reviendrons plus tard sur la signification de celle-ci.

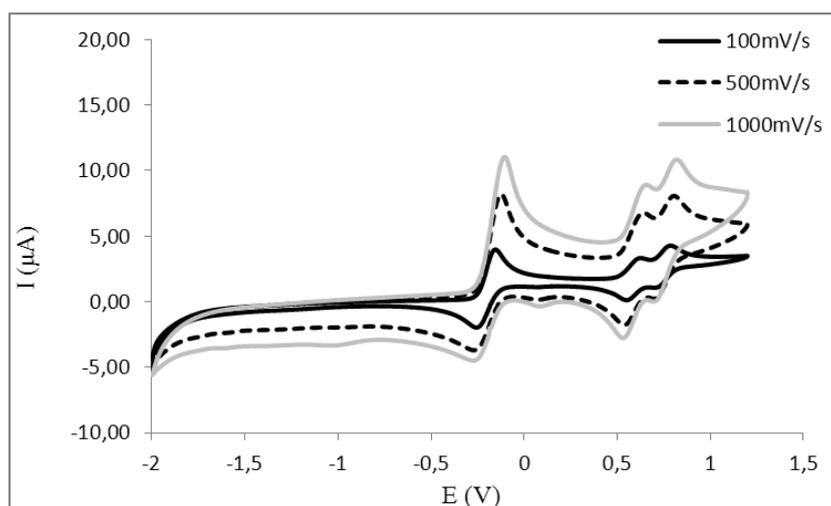


Figure 4 : voltammogramme du métalloligand **39** à différentes vitesses de balayage

Au préalable, afin de mieux comprendre ce résultat, nous avons décidé d'oxyder **39** chimiquement, et d'isoler son produit d'évolution, si possible.

### III. Oxydation chimique du métalloligand **39**

D'après les mesures électrochimiques précédentes, nous savons que le complexe  $[\text{Fe}(\text{Cp})_2][\text{PF}_6]$  sera capable d'oxyder le site  $\text{Fe}(\text{Cp}^*)(\text{dppe})$  de notre acétylure, sans interagir avec les autres espèces électroactives responsables du processus rédox prenant effet à 0,6V.

Lors de l'ajout du sel de ferricinium, le milieu réactionnel change de couleur (orange  $\rightarrow$  violet). Au terme de la purification habituelle, un produit violet est isolé (Schéma 4). Le spectre IR correspondant présente une bande d'absorption intense à  $1849\text{ cm}^{-1}$  pouvant correspondre à un mode d'élongation d'un allénylidène (ou cumulène) de fer.<sup>17,18</sup>

La RMN montre d'une manière indiscutable qu'il s'agit d'un produit diamagnétique qui présente, dans son spectre de phosphore, en addition au septuplet intense à  $-144\text{ ppm}$  indicatif de la présence d'ions  $\text{PF}_6^-$ , deux singulets (à  $95\text{ ppm}$  et  $-43\text{ ppm}$ ) dans un rapport 2/1. En RMN  $^1\text{H}$ , les signaux ne sont pas faciles à interpréter : un pic intense à  $1,25\text{ ppm}$  est apparent, ainsi qu'un autre pic – moins intense et plus large – vers  $2,4\text{ ppm}$ , et un massif complexe dans la zone aromatique. Toutefois, ces données indiquent clairement la présence du synthon  $\text{Fe}(\text{Cp}^*)(\text{dppe})$  dans ce produit.

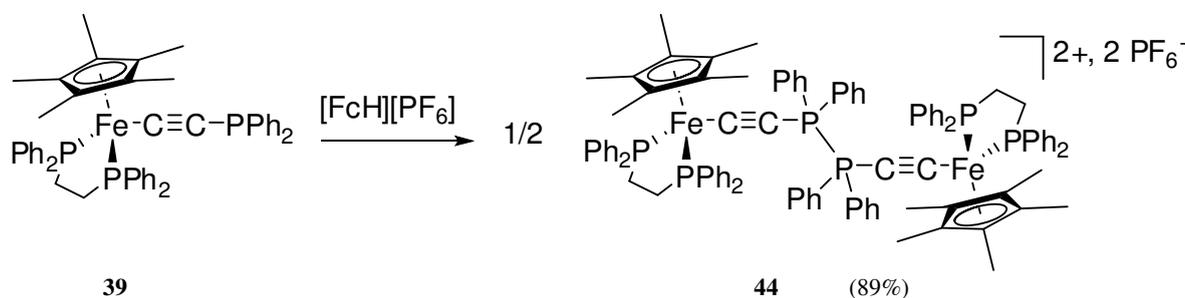


Schéma 4 : oxydation chimique du métalloligand **39**

Des monocristaux de **44** ont été obtenus par diffusion lente de *n*-pentane dans une solution de ce composé dans le dichlorométhane. La structure radiocristallographique a été obtenue par diffraction des rayons X (Figure 5). Il s'agit d'un complexe bimétallique, probablement formé par création d'une liaison P–P. Celui-ci cristallise dans un système triclinique avec un groupe d'espace P-1. Ce complexe symétrique **44** est constitué de deux unités identiques. C'est donc un dimère Fe(II) dicationique bisphosphonium diamagnétique. Le mécanisme de sa formation sera discuté plus tard d'une manière détaillée.

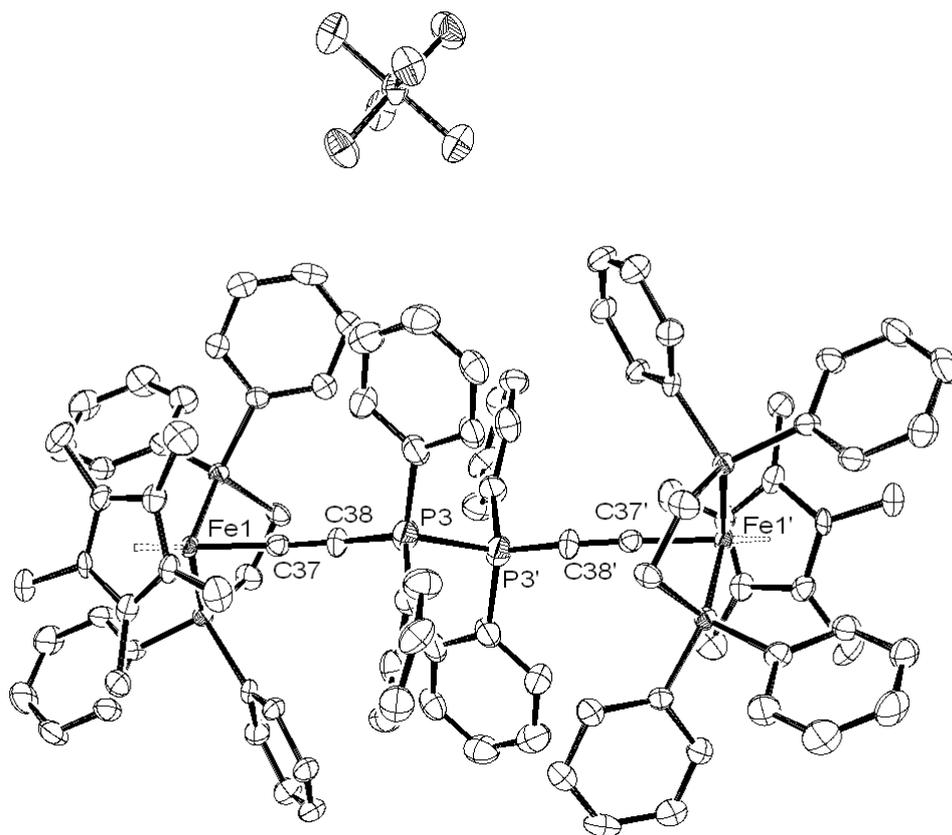


Figure 5 : structure radiocristallographique du dimère **44**

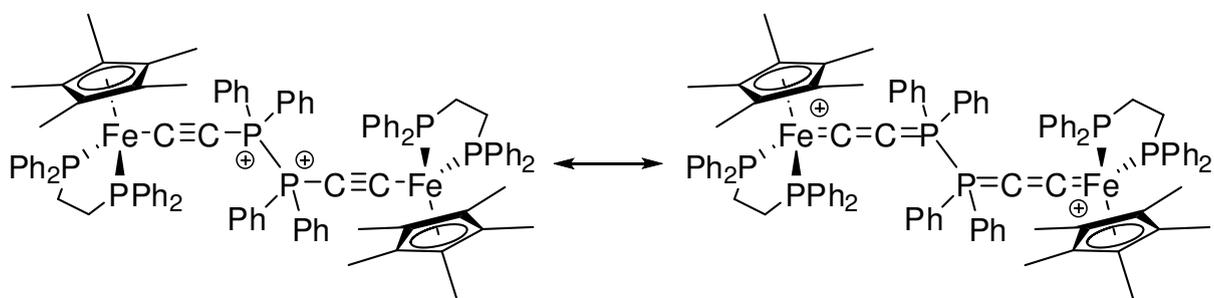


Schéma 5 : formes mésomères du dimère **44**

Malgré le caractère cumulénique prononcé que la spectroscopie IR semble indiquer, les longueurs de liaisons (que révèle la structure) indiquent que ce dimère a un caractère bis-acétylure dominant : en effet, les liaisons Fe-C<sub>α</sub> et C<sub>α</sub>-C<sub>β</sub> (1,83 Å et 1,24 Å respectivement) sont plus caractéristiques d'un acétylure qu'un cumulène.<sup>14,18-21</sup> L'angle Fe-C<sub>α</sub>-C<sub>β</sub> (175,9 °) confirme la linéarité de l'acétylure alors que la création de la liaison P-P rend l'unité symétrique de la molécule un peu plus « tendue » que son précurseur Fe(II) car une déviation significative de la linéarité de la liaison C<sub>β</sub>-P est observée (angle C<sub>α</sub>-C<sub>β</sub>-P de 157,1 °).

La comparaison entre la structure du dimère et celle du métalloligand montre tout de même que le caractère cumulénique est présent (Schéma 5) : il s'illustre par l'augmentation de la distance Fe-Cp\*, l'élongation de la liaison C<sub>α</sub>-C<sub>β</sub>, et la diminution des liaisons Fe-C<sub>α</sub> et C<sub>β</sub>-P (Tableau 1). Enfin, la distance P-P (2,26 Å) semble être supérieure aux valeurs reportées pour des composés bisphosphonium (2,20 à 2,24 Å).<sup>22-25</sup>

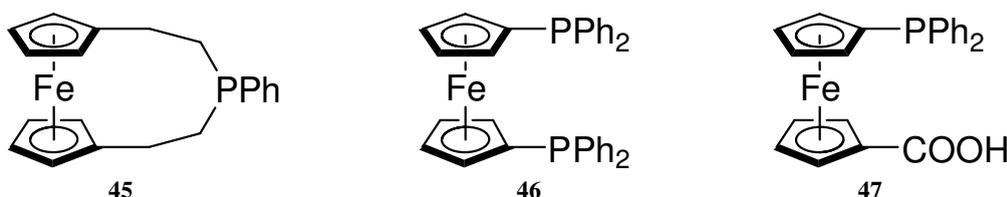


Schéma 6 : exemples de métallophosphines ferrocéniques

L'évolution chimique des phosphines organométalliques suite à leur oxydation a été souvent rapportée par les chimistes qui s'intéressent aux dérivés ferrocéniques, tels que **45–47** (Schéma 6).<sup>26-30</sup> Cette évolution est souvent chimiquement et électrochimiquement irréversible, et les produits sont en général des espèces non identifiées. Les « spécialistes » ont souvent proposés que le mécanisme implique le passage par un dimère de type P-P qui est lui-même instable.<sup>27</sup> Malheureusement, ils n'ont jamais pu l'isoler.

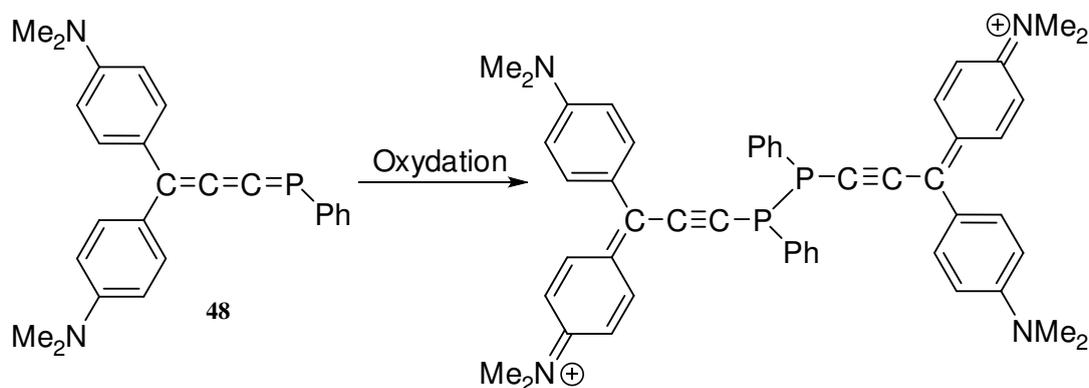


Schéma 7 : exemple d'un bis-acétylure organique obtenu par oxydation

D'un autre côté, nous avons trouvé un exemple assez semblable dans la littérature concernant des phosphines purement organiques, comme **48** (Schéma 7).<sup>31</sup> La dimérisation de celles-ci est déclenchée par oxydation d'un fragment électroactif périphérique de type amine. Il en résulte un composé organique diphosphine bis-acétylure.

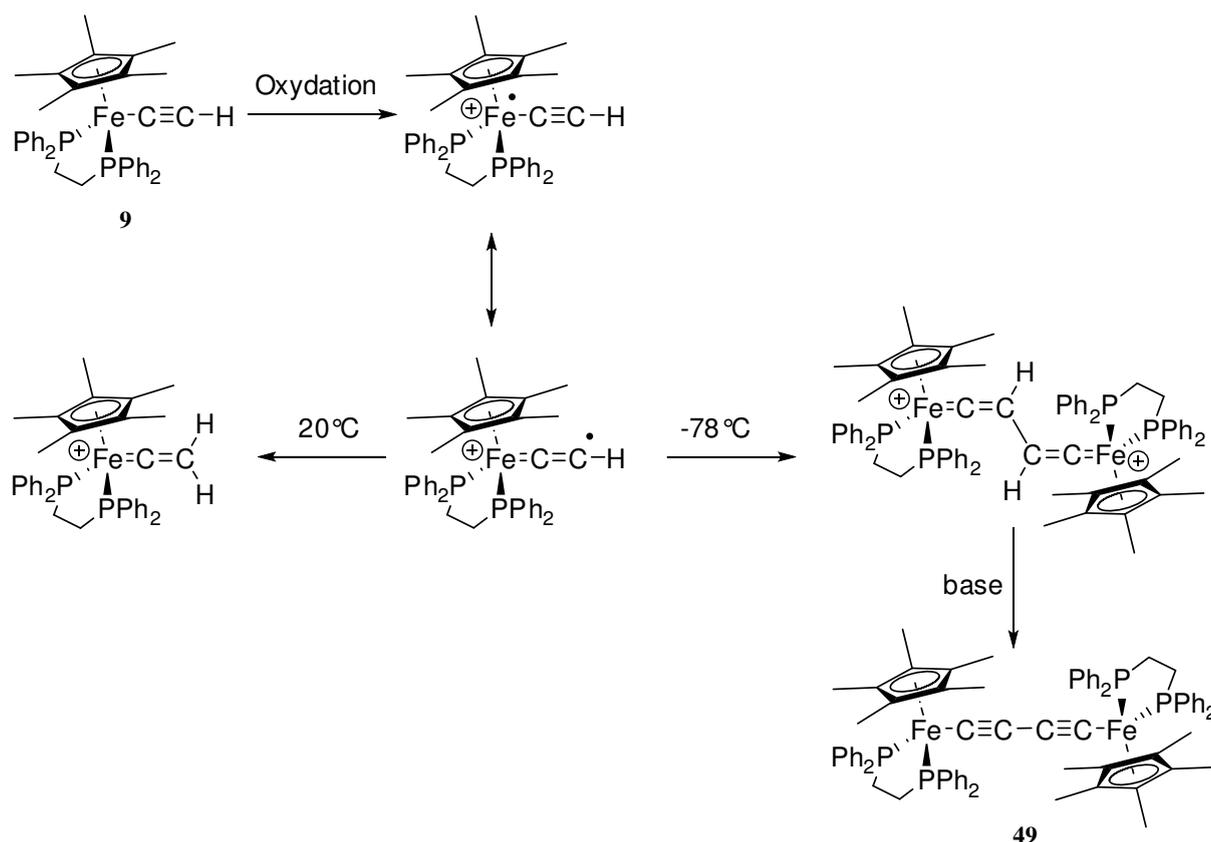


Schéma 8 : dimérisation d'un acétylure de fer après oxydation

Par ailleurs, plusieurs complexes de fer sont connus pour se dimériser après oxydation.<sup>32-36</sup> Ainsi, l'acétylure  $\text{Fe}(\text{Cp}^*)(\text{dppe})\text{C}\equiv\text{CH}$  (**9**) se dimérise irréversiblement pour donner une espèce bimétallique stable.<sup>32,33</sup> D'autres dérivés à base d'un cœur tétrathiafulvalène (TTF) fonctionnalisé par  $[\text{Fe}(\text{Cp}^*)(\text{dppe})\text{C}\equiv\text{C}]$  ont été récemment caractérisés, et ils présentent ce type de réactivité.<sup>36</sup>

Après oxydation de **9**, le radical formé  $[\text{Fe}(\text{Cp}^*)(\text{dppe})\text{C}\equiv\text{CH}]^{\oplus\bullet}$  est très réactif avec un carbone  $\beta$  accessible. Ainsi, à température ambiante, une abstraction d'hydrogène (au solvant) a lieu immédiatement sur cet atome, formant le vinylidène correspondant (Schéma 8). La dimérisation au même endroit n'est observée qu'à basse température et il en résulte, par couplage  $\text{C}_\beta\text{-C}_\beta$ , un bis-vinylidène stable qui donne, après déprotonation, le complexe  $[\text{Fe}(\text{Cp}^*)(\text{dppe})(\mu\text{-C}\equiv\text{C})]_2$  (**49**), où les deux métaux sont reliés par une chaîne butadiyne.

D'un autre côté, beaucoup d'autres acétylures de Cr, Mo et Ru présentent un comportement similaire, notamment les complexes  $\text{Ru}(\text{Cp}^*)(\text{dppe})\text{C}\equiv\text{C-R}$ .<sup>37</sup> Ce phénomène est expliqué par la délocalisation importante du spin sur la chaîne carbonée et la densité de spin importante sur le carbone  $\beta$  dans le cas du ruthénium.<sup>37-40</sup> Au contraire, la distribution de la densité de spin

est moins importante dans le complexe de fer analogue, où la densité de spin dominante est sur le métal,<sup>21</sup> expliquant ainsi la réactivité accrue du premier.

Dans tous les cas, ce processus n'est pas réversible électrochimiquement. En revanche, dans le cas de **39** la réponse électrochimique est la même avant et après oxydation. Le voltammogramme obtenu est effectivement le même, que la mesure soit effectuée sur le métalloligand Fe(II) lui-même ou bien sur le produit de l'oxydation. En effet, si la formation de ce dernier est irréversible, le signal (demi-vague) de réduction, qui a lieu à  $-0,1$  V, ne devrait pas exister. Cela suggère fort probablement que les deux composés **44** et **39<sup>+</sup>** coexistent en solution, et ils sont liés par un équilibre rapide (fortement déplacé vers la formation du dimère), permettant la réduction du cation « minoritaire » au potentiel indiqué ci-dessus, et par conséquent, le déplacement de l'équilibre dans le sens de dissociation du dimère. Cette hypothèse sera discutée en détails dans la suite de ce chapitre.

Cependant, le fait que les acétylures de fer **9** et **39**, ne possédant pas un cycle aromatique directement lié à la liaison  $C\equiv C$ , deviennent instables après oxydation nous incite à poser les questions suivantes : les composés appartenant à cette famille d'acétylures auront-ils tous le même comportement ? Est-ce que la stabilité des complexes Fe(III) résulte exclusivement de la présence du cycle aromatique en question ? Plus particulièrement, dans le cas de **39**, si le phosphore devient inaccessible, la création d'une liaison P-P par oxydation resterait-elle toujours possible, un couplage  $C_\beta-C_\beta$  serait-il plutôt favorable ou bien l'espèce formée s'avèrerait-elle stable ?

Pour répondre à ces questions, nous avons décidé de modifier chimiquement notre métallophosphine dans le but d'obtenir des complexes dérivés et étudier leur comportement.

	<b>39</b>	<b>43[PF<sub>6</sub>]</b>	<b>44</b>
Longueur des liaisons			
Fe-(Cp*) <sub>centroid</sub>	1.742	1.774	1.777
Fe-P1	2.1898(5)	2.2377(6)	2.2228(17)
Fe-P2	2.1760(5)	2.2082(7)	2.2128(17)
Fe-C37	1.892(2)	1.738(2)	1.826(6)
C37-C38	1.229(3)	1.313(3)	1.237(8)
C38-P3	1.753(2)	1.811(2)	1.706(7)
P3-C39	1.8487(19)	1.852(3)	1.823(7)
P3-C45	1.8384(19)	1.836(2)	1.829(6)
P3-P3'	/	/	2.264(4)
Valeur des angles			
P1-Fe-P2	86.30(2)	85.25(2)	84.79(6)
P1-Fe-C37	84.01(6)	87.22(8)	93.99(19)
P2-Fe-C37	85.05(6)	86.00(8)	83.83(18)
Fe-C37-C38	178.22(16)	177.7(2)	175.9(6)
C37-C38-P3	167.65(18)	119.93(19)	157.1(6)
C38-P3-C39	102.37(9)	100.69(12)	113.0(3)
C38-P3-C45	103.21(9)	104.01(11)	113.6(3)
C38-P3-P3'	/	/	109.2(3)
C39-P3-C45	98.31(8)	101.18(11)	110.9(3)

Tableau 1 : sélection de liaisons et d'angles caractéristiques des complexes **39**, **43[PF<sub>6</sub>]** et **44**

## IV. Inhibition de la dimérisation par séquestration du doublet électronique du phosphore

Dans le cadre de cette étude, nous supposons que le doublet électronique du phosphore était impliqué dans la dimérisation. Nous avons conçu trois complexes dérivés de **39** dans lesquels le doublet de l'atome P n'est plus disponible : l'oxyde de phosphine  $\text{Fe}(\text{Cp}^*)(\text{dppe})\text{C}\equiv\text{C}-\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$  (**50**), la sélénophosphine  $\text{Fe}(\text{Cp}^*)(\text{dppe})\text{C}\equiv\text{C}-\text{P}(\text{Se})\text{Ph}_2$  (**51**) et la phosphine-borane correspondante  $\text{Fe}(\text{Cp}^*)(\text{dppe})\text{C}\equiv\text{C}-\text{PPh}_2\cdot\text{BH}_3$  (**52**). Il est clair que, dans le cas du dernier composé, le doublet électronique du phosphore est engagé par une complexation à un acide de Lewis, alors qu'il s'agit formellement d'une oxydation du phosphore trivalent en un phosphore pentavalent pour les deux autres complexes.

Dans un premier temps, nous avons donc synthétisé et caractérisé ces composés à l'état Fe(II). Ensuite, nous les avons oxydés, pour étudier la stabilité thermodynamique des complexes Fe(III) correspondants.

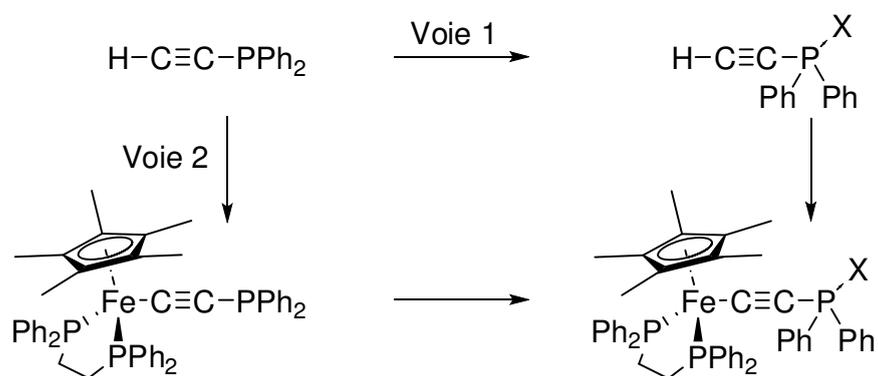


Schéma 9 : voies de synthèse possibles pour les complexes **50**, **51** et **52**

Deux voies de synthèse sont envisageables pour accéder aux complexes en question (Schéma 9) : soit par fonctionnalisation de la phosphine organique **42** suivie d'une complexation sur le fer (voie 1) ou par fonctionnalisation du métalloligand **39** lui-même (voie 2). Nous avons préféré procéder en suivant la première approche car elle nous semblait plus simple en raison (i) de la stabilité des intermédiaires organiques, surtout  $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{PPh}_2\cdot\text{BH}_3$  et  $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$  qui sont connus,<sup>41,42</sup> (ii) de la possibilité d'isoler le vinylidène correspondant à ces complexes et (iii) de la sensibilité du synthon  $\text{Fe}(\text{Cp}^*)(\text{dppe})$ , notamment vis-à-vis des oxydants. Malheureusement, tous nos essais de complexation des ligands organiques en question n'ont jamais abouti à la formation des vinylidènes correspondants. Cela est probablement dû à la

nouvelle géométrie du phosphore qui encombre l'alcyne et empêche sa complexation en mode  $\eta^2$ . Nous avons alors testé l'autre approche de fonctionnalisation (Schéma 10).

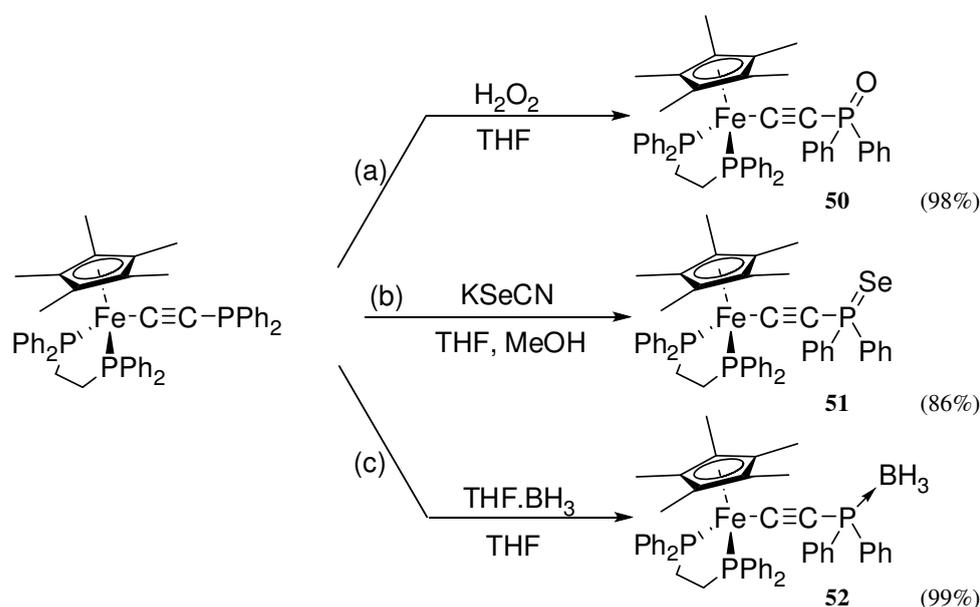


Schéma 10 : synthèse des complexes **50**, **51** et **52**

### A. Oxydation du P(III) en P(V)

La réaction de l'eau oxygénée avec le metalloligand **39** dans le THF conduit sélectivement à la formation de l'oxyde de phosphine organométallique **50** quantitativement (Schéma 10a, R = 98%). L'oxydation par le peroxyde d'hydrogène semble être complètement sélective pour la fonction phosphine car le centre métallique reste intact pendant et après la réaction.<sup>26</sup>

Par ailleurs, la sélénophosphine organométallique **51** va également nous permettre d'évaluer expérimentalement les propriétés électroniques de la phosphine **39** par la mesure du couplage  $^{31}\text{P}$ - $^{77}\text{Se}$ , similairement aux mesures faites avec les triarylphosphines. Le transfert du sélénium vers la phosphine se fait à partir du KSeCN (sélénocyanate de potassium) à température ambiante dans un mélange de solvants THF/MeOH (Schéma 10b, R = 86%).

Les données RMN  $^1\text{H}$  (Tableau 2) montrent que les modifications chimiques effectuées sur le complexe de départ n'influencent pas notablement les signatures spectroscopiques du synthon  $\text{Fe}(\text{Cp}^*)(\text{dppe})$ . En RMN  $^{31}\text{P}$ , Le signal relatif au phosphore périphérique subit un déplacement vers les champs faibles : un singulet vers -8 ppm pour le groupement P=O, et un signal P=Se plus particulier à -9,6 ppm (il s'agit d'un triplet intense entouré par deux satellites sous forme de triplets) avec un couplage caractéristique  $^1J_{\text{P-Se}} = 716 \text{ Hz}$  (Dans  $\text{C}_6\text{D}_6$ ). Le triplet est dû au couplage du phosphore de la sélénophosphine avec les deux atomes P de la

dppe ( $^4J_{PP} = 4$  Hz) et par conséquent le signal de la dppe apparaît sous la forme d'un doublet avec le même couplage. Dans  $CDCl_3$ , la valeur de  $^1J_{P-Se}$  mesurée pour ce composé est de 683 Hz. En comparaison avec des phosphines organiques, **39** est donc classé parmi les phosphines riches, comme les trialkylphosphines.<sup>43</sup>

Comme la structure radiocristallographique de cette alkynyldiphénylphosphine indique que la géométrie autour du phosphore est comparable aux dérivés triphénylphosphines, la comparaison des paramètres électroniques de l'ensemble de ces composés est donc valable. La valeur de  $^1J_{P-Se}$  trouvée est indicative d'un effet électrodonneur très important attribué à ce métalloligand (en comparaison avec les métalloligands précédents). Nous reviendrons sur ce point au chapitre suivant.

Les voltammogrammes des nouveaux complexes sont influencés par les modifications effectuées : une vague unique et parfaitement réversible est détectée à 0,14 V pour les deux composés. C'est-à-dire il y a un déplacement vers les potentiels positifs (par rapport à la première vague d'oxydation de **39**). Ceci est dû au caractère électroattracteur des fonctions P=O et P=Se. Ce même caractère est également responsable de la légère baisse de  $\nu_{C=C}$  observée pour **50** et **51** puisqu'il favorise légèrement une forme cumulénique probablement à l'origine de l'affaiblissement de la triple liaison constaté (Schéma 11).

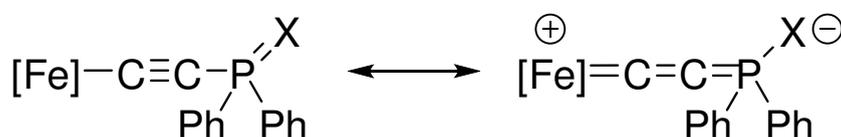


Schéma 11 : formes mésomères des complexes **50** et **51**

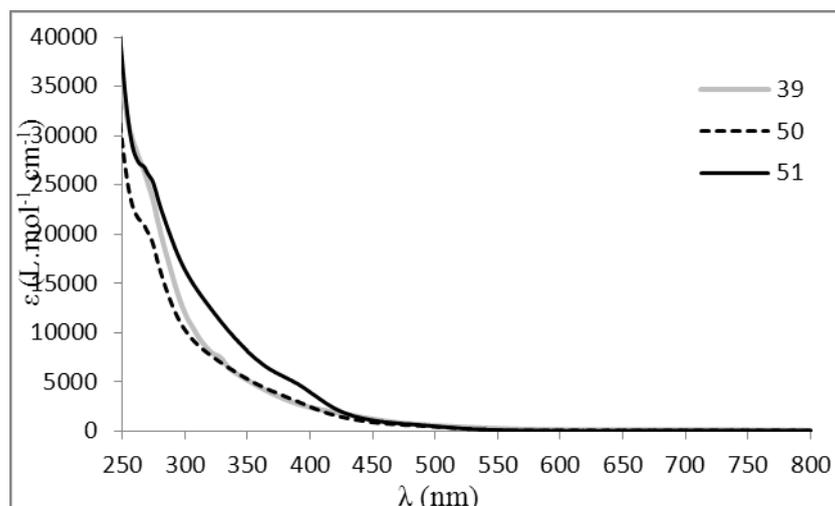


Figure 6 : spectres d'absorption UV-visible des complexes **39**, **50** et **51** dans le dichlorométhane

Comme pour le métalloligand **39**, les différents spectres UV-Visible ne présentent pas de bande d'absorption apparente dans le domaine allant de 300 à 800 nm (Figure 6).

La structure radiocristallographique du complexe **51** est présentée dans la Figure 7. La fonctionnalisation de la phosphine n'altère pas la géométrie autour du fer, ni la linéarité de la liaison C≡C (avec l'angle Fe-C<sub>α</sub>-C<sub>β</sub> = 177,6 °) mais elle induit une légère élongation de cette dernière (1,23 Å) et une diminution des distances Fe-C<sub>α</sub> (1,86 Å) et C<sub>β</sub>-P (1,71 Å), en accord avec le mésomérie envisagée ci-dessus. En revanche, la géométrie autour du phosphore présente des changements à cause de la modification apportée, à savoir un léger écartement des deux cycles aromatiques (C<sub>Ph</sub>-P-C<sub>Ph</sub> est de 104,6 °), une augmentation des deux angles C<sub>β</sub>-P-C<sub>Ph</sub> (105,9 ° et 107,8 ° respectivement) et une légère inclinaison de la liaison C<sub>β</sub>-P (Tableau 3). La distance P-Se (2,11 Å) est proche des valeurs déjà reportées pour une telle liaison.<sup>6,44-47</sup> L'angle de torsion Cp\*<sub>centroïde</sub>-Fe-P-Se est de 174 °.

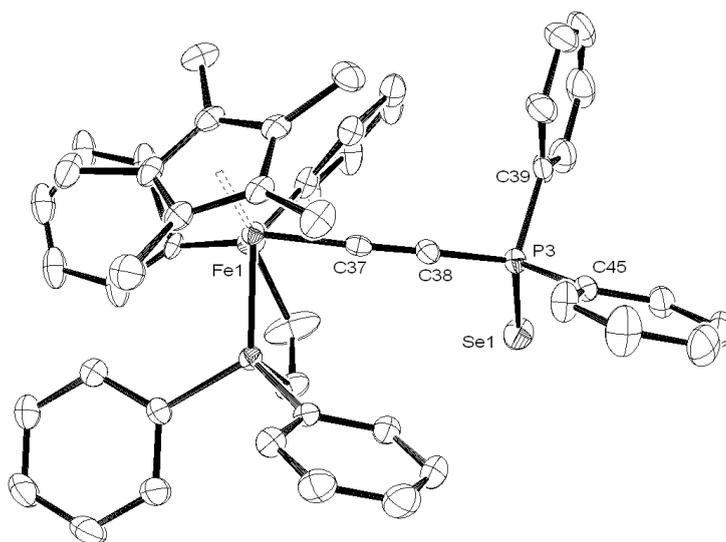


Figure 7 : structure radiocristallographique du complexe **51**

L'oxydation chimique avec [Fe(Cp)<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>] permet d'isoler les complexes **50**[PF<sub>6</sub>] et **51**[PF<sub>6</sub>], qui se sont avérés stables thermodynamiquement, avec des bons rendements. Nous constatons que, suite à l'oxydation du fer, aucune dimérisation rédox-induite n'a été observée.

Les voltammogrammes des composés obtenus sont identiques à ceux des précurseurs neutres respectifs mais en spectroscopie IR, la bande C≡C est détectée à une fréquence supérieure ( $\nu_{C\equiv C}$  est de 1990 cm<sup>-1</sup> pour **50**[PF<sub>6</sub>] et de 1975 cm<sup>-1</sup> pour **51**[PF<sub>6</sub>]), en accord avec la diminution de la participation de la forme cumulénique en raison de l'oxydation du métal (Schéma 11).

	$\delta_P(\text{dppe})$ (ppm) <sup>a</sup>	$\delta_P(\text{PPh}_2)$ (ppm) <sup>a</sup>	$\delta_H(\text{Cp}^*)$ (ppm)	$\delta_H(\text{CH}_2)^1$ (ppm)	$\delta_H(\text{CH}_2)^2$ (ppm)	$E^0$ [ΔE <sub>p</sub> ] (V) <sup>b</sup>	$\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ (cm <sup>-1</sup> ) <sup>c</sup>
<b>39</b>	99.8	-18.2	1.49	1.79	2.55		1966
<b>50</b>	99.0	-8.2	1.40	1.79	2.68	0.14 [80]	1962
<b>51</b>	99.4	-9.5	1.44	1.91	2.90	0.14 [110]	1954
<b>52</b>	99.2	-5.0	1.43	1.91	2.84	0.10 [90]	1970

	$g_1$ <sup>d</sup>	$g_2$ <sup>d</sup>	$g_3$ <sup>d</sup>	Δg	<g>	$\lambda_{\text{LF}}$ (nm) <sup>e</sup>
<b>50[PF<sub>6</sub>]</b>	1.957	2.019	2.574	0.617	2.183	1980 (30)
<b>51[PF<sub>6</sub>]</b>	1.964	2.019	2.556	0.592	2.180	2010 (40)

<sup>(a)</sup> Dans C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (± 0,2 ppm) <sup>(b)</sup> Valeur du potentiel (± 5 mV) <sup>(c)</sup> Pastille KBr (± 2 cm<sup>-1</sup>) <sup>(d)</sup> Mesure avec une solution du produit dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/1,2-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> (50/50) gelée à 77 K <sup>(e)</sup> (Coefficient d'extinction molaire ε en M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>)

Tableau 2 : tableau récapitulatif des données expérimentales

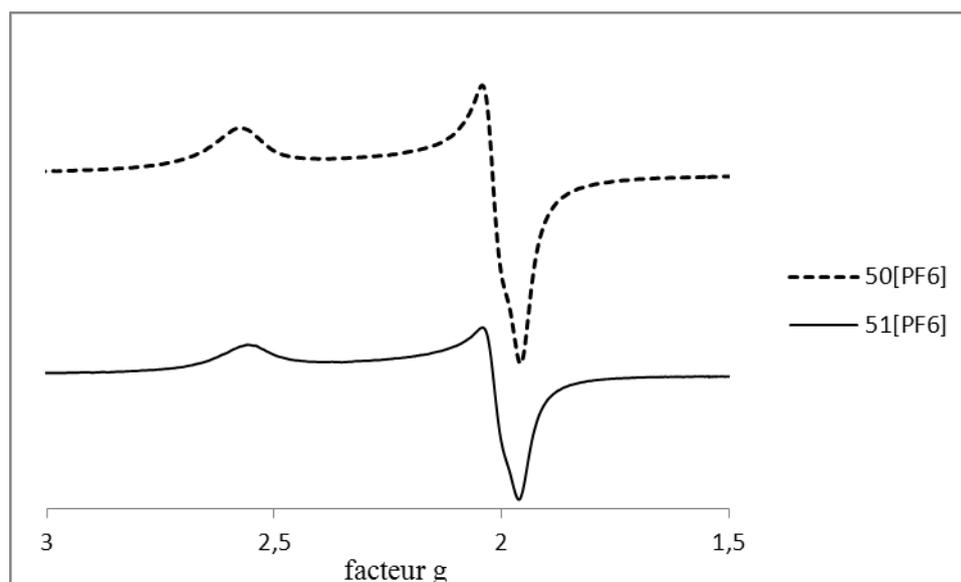


Figure 8 : spectres RPE des complexes **50[PF<sub>6</sub>]** et **51[PF<sub>6</sub>]** à 77 K

Les spectres RMN montrent que ces deux composés sont paramagnétiques. L'attribution des différents signaux RMN paramagnétiques de **50[PF<sub>6</sub>]** a été possible grâce à des expériences de polarisation de spin (voir annexe). Le spectre RPE de ces composés a également été enregistré à 77 K. Les signaux (Figure 8) montrent que les deux composants  $g_1$  et  $g_2$  du tenseur  $g$  sont presque confondus. Les valeurs de  $\Delta g$  et  $\langle g \rangle$  correspondants sont relativement élevées (Tableau 2). Nous constatons que le radical présente un spectre de symétrie

rhombique, révélant qu'il est très localisé sur le métal dans un environnement fortement anisotrope.

Les spectres UV-Visible correspondants (Figure 9) ressemblent aux spectres classiques des complexes  $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Cp}^*)(\text{dppe})$ .<sup>21</sup> En spectroscopie PIR, une bande de faible intensité caractérise la transition LF des cations **50**[PF<sub>6</sub>] ( $\lambda = 1980 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 30 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) et **51**[PF<sub>6</sub>] ( $\lambda = 2010 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 40 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ).

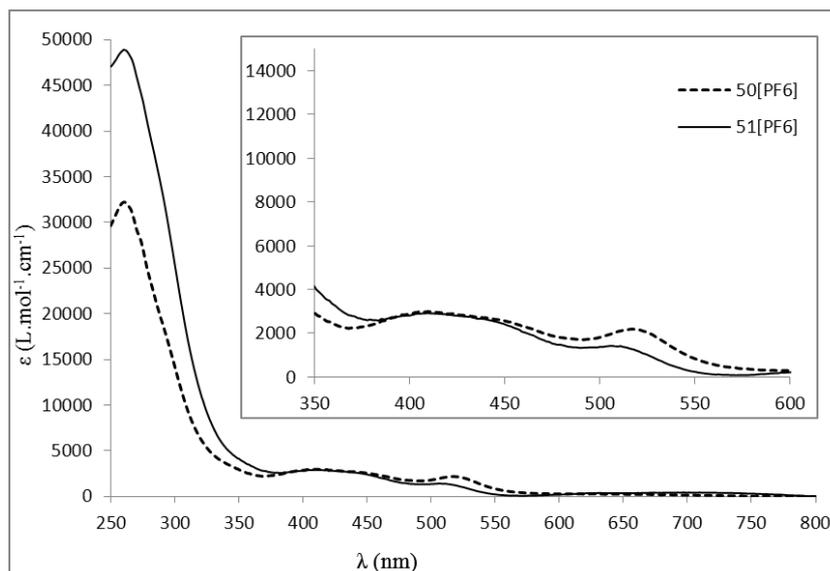


Figure 9 : spectres d'absorption UV-Visible des complexes **50**[PF<sub>6</sub>] et **51**[PF<sub>6</sub>] dans le dichlorométhane

Les structures radiocristallographiques des deux cations ont été résolues par diffraction des rayons X sur monocristaux (Figure 10). Celle de **51**[PF<sub>6</sub>] présente un désordre au niveau du fragment  $[\text{C}\equiv\text{CP}(\text{Se})\text{Ph}_2]$ . Ainsi, la comparaison avec celle du précurseur neutre **51** ne peut pas être faite pour l'ensemble des éléments structuraux de cette molécule. Cette structure montre tout de même les changements habituels liés à l'oxydation du fer : un rétrécissement de la liaison Fe-C<sub>α</sub> (-0,06 Å) et une élongation des deux liaisons Fe-P (+0,07 Å et +0,08 Å), ainsi qu'une augmentation de la distance Fe-Cp\* (+0,04 Å).<sup>21</sup> La structure de l'autre composé **50**[PF<sub>6</sub>] montre qu'il s'agit bien d'un complexe Fe(III) tout à fait classique avec une distance Fe-Cp\* de 1,779 Å, une liaison Fe-C<sub>α</sub> de 1,886(2) Å et des liaisons Fe-P de 2,2851(7) Å et 2,2584(7) Å. Le ligand acétylure est linéaire avec des angles Fe-C<sub>α</sub>-C<sub>β</sub> et C<sub>α</sub>-C<sub>β</sub>-P de 173,1(2) ° et 165,7(2) ° respectivement, et une liaison C≡C de 1,226(3). La longueur de la liaison P-O est comparable aux valeurs trouvées pour des composés semblables.<sup>7,45</sup>

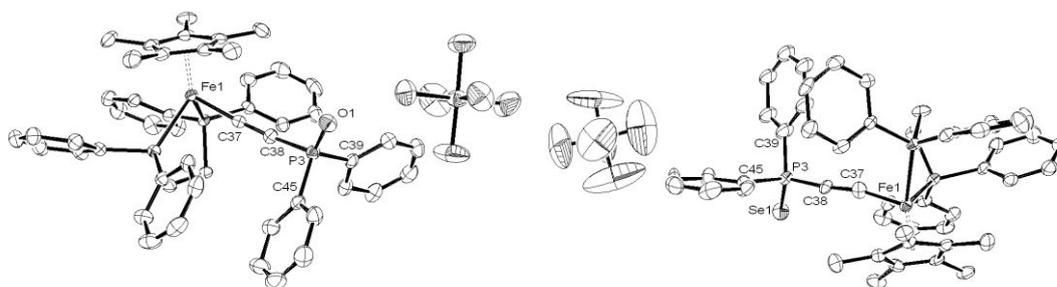


Figure 10 : structures radiocristallographiques des complexes **50**[PF<sub>6</sub>] (gauche) et **51**[PF<sub>6</sub>] (droite)

Les données structurales, en addition à la RPE, révèlent que la lacune électronique de ces complexes est essentiellement localisée sur le fer, en accord avec leur formulation comme complexes Fe(III). Nous avons montré ainsi que « l'oxydation » du phosphore conduit à la formation de complexes Fe(II) qui peuvent être oxydés sans qu'une dimérisation prenne effet. Les complexes Fe(III) correspondants sont des radicaux métallo-centrés stables du point de vue cinétique et thermodynamique. Cela révèle que le doublet électronique de l'atome P de **39** est impliqué dans la dimérisation, conformément à notre supposition.

## B. Complexation à un acide de Lewis

Le complexe **52** est obtenu quantitativement suite à la réaction du métalloligand **39** avec un léger excès de borane dans le THF (Schéma 10c).

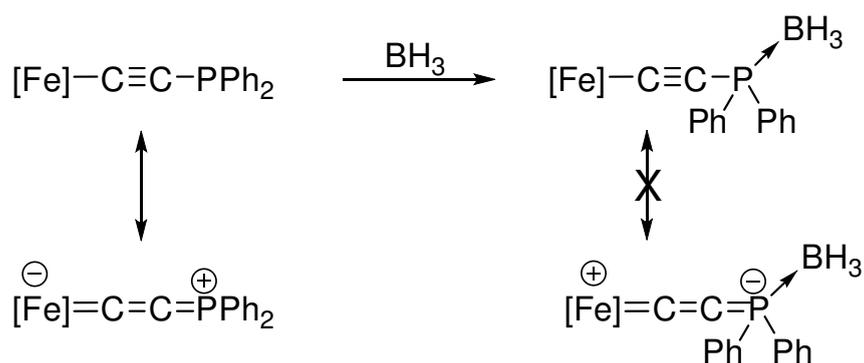


Schéma 12 : formes mésomères des complexes **39** et **52**

Le spectre RMN <sup>1</sup>H ne présente aucune particularité. En RMN <sup>31</sup>P, la fonction phosphine-borane apparaît sous la forme d'un multiplet peu intense, détecté vers -5 ppm. Contrairement aux deux complexes précédents, nous n'avons pas observé une baisse de ν<sub>C≡C</sub> mais plutôt une

légère augmentation (de  $4 \text{ cm}^{-1}$ ) par rapport à la phosphine. Dans ce cas, la fonction phosphine-borane ne joue clairement pas un rôle direct dans le mécanisme de la mésomérie (Schéma 12). A notre sens,  $\text{BH}_3$  est un acide de Lewis plus faible que « O » ou « Se ». de ce fait, il inhibe la participation de la forme cumulénique présente dans le ligand libre, mais n'induit pas une forme cumulénique analogue à celle de **50** et **51**. Le résultat net est une augmentation de  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  par rapport au ligand libre.

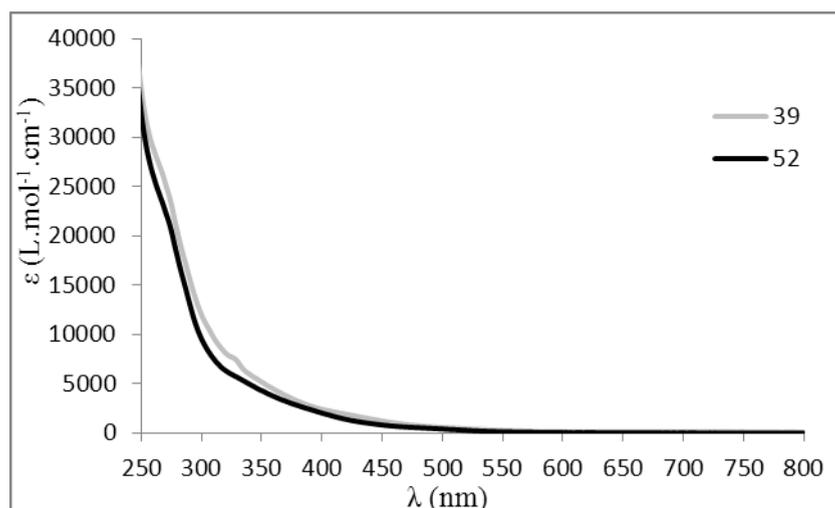


Figure 11 : spectres d'absorption UV-Visible des complexes **39** et **52** dans le dichlorométhane

Le spectre d'absorption UV-Visible de ce complexe (Figure 11) est semblable aux spectres précédents. Le voltammogramme correspondant présente une vague unique et parfaitement réversible à un potentiel de 0,1 V caractéristique d'un effet électroattracteur attribué à la substitution. Celui-ci est plus faible que pour les complexes précédents. La stabilité du produit d'oxydation est indicative de l'absence de la dimérisation rédox-induite.

En dépit de nos efforts, l'oxydation chimique de **52** par  $[\text{Fe}(\text{Cp})_2][\text{PF}_6]$  n'a jamais permis d'isoler le composé visé : le brut réactionnel, de couleur jaune-marron, s'est révélé difficile à manipuler (très collant et insoluble). La caractérisation de celui-ci par voltammétrie cyclique indique l'absence de tout signal électrochimique, en particulier à 0,1 V où la signature du composé en question est attendue. Cela suggère que ce dernier n'existe pas dans le brut réactionnel, et la question se pose ainsi sur sa stabilité thermodynamique alors qu'il s'est avéré stable à l'échelle de temps de la mesure électrochimique (d'après le voltammogramme du précurseur Fe(II) neutre) !

Toutefois, nous avons démontré que des acétylures Fe(III) comme **50** $[\text{PF}_6]$  et **51** $[\text{PF}_6]$  sont thermodynamiquement stables. Par conséquent, la dimérisation de **39** après oxydation provient possiblement de l'accessibilité du doublet électronique de l'atome P.

Par ailleurs, il est clair que le radical cation  $39^+$ , formé par oxydation, est instable et il se dimérise pour donner une espèce stable  $44$  mais la réversibilité électrochimique du processus le rend extrêmement particulier : admettons que les deux vagues réversibles observées vers 0,6 V soient relatives à l'activité électrochimique du dimère, la demi-vague de réduction qui a lieu vers  $-0,1$  V (qui est très probablement due à la réduction de  $39^+$  en  $39$ ) ne devrait être observée dans le cas d'un processus irréversible.

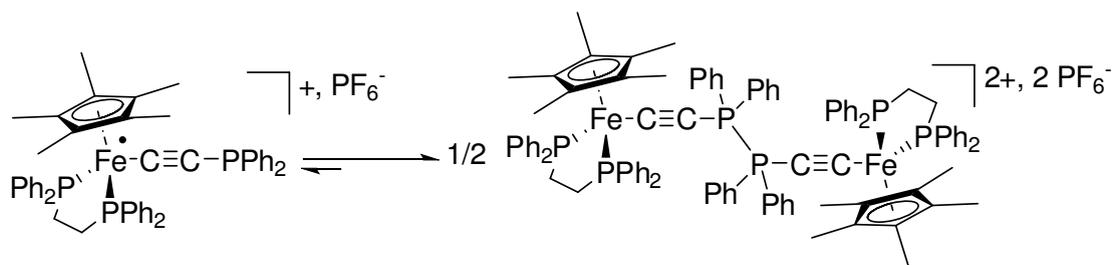


Schéma 13 : équilibre proposé entre  $39[PF_6]$  et  $44$

Cette réversibilité nous conduit à supposer que suite à l'oxydation, il y a effectivement une très majoritaire formation du dimère  $44$  par combinaison de deux unités du radical cation  $39[PF_6]$  comme nous l'observons en RMN, mais que les deux composés sont en équilibre rapide dans le milieu. En d'autres mots, il s'agit d'un équilibre rapide entre le monomère Fe(III) et le dimère Fe(II), très déplacé vers la formation de ce dernier (Schéma 13). Quand on augmente la vitesse de balayage, l'équilibre n'a plus le temps de s'établir et la réversibilité de la première vague est alors perdue.

	$50[PF_6]$	<b>51</b>	$51[PF_6]$
Longueur des liaisons			
Fe-(Cp*) <sub>centroid</sub>	1.779	1.745	1.782
Fe-P1	2.2851(7)	2.1851(7)	2.2651(16)
Fe-P2	2.2584(7)	2.1784(7)	2.2480(16)
Fe-C37	1.886(2)	1.859(2)	1.794(6)
C37-C38	1.226(3)	1.231(3)	désordre
C38-P3	1.745(2)	1.712(3)	désordre
P3-C39	1.806(3)	1.826(3)	désordre
P3-C45	1.812(2)	1.823(2)	désordre

P3-O1	1.4873(18)	/	/
P3-Se1	/	2.1143(7)	désordre
Valeur des angles			
P1-Fe-P2	84.19(2)	85.61(3)	83.40(6)
P1-Fe-C37	92.26(7)	84.47(7)	87.1(2)
P2-Fe-C37	83.81(7)	85.53(7)	91.37(19)
Fe-C37-C38	173.1(2)	177.6(2)	désordre
C37-C38-P3	165.7(2)	163.9(2)	désordre
C38-P3-C39	106.32(11)	105.99(12)	désordre
C38-P3-C45	103.71(12)	107.80(12)	désordre
C38-P3-O1	114.51(11)	/	/
C38-P3-Se1	/	115.04(9)	désordre
C39-P3-C45	107.47(11)	104.63(11)	désordre
C39-P3-O1	111.29(11)	/	/
C39-P3-Se1	/	112.08(9)	désordre
C45-P3-O1	112.93(11)	/	/
C45-P3-Se1	/	110.66(8)	désordre

Tableau 3 : sélection de liaisons et d'angles caractéristiques des complexes **50**[PF<sub>6</sub>], **51** et **51**[PF<sub>6</sub>]

## V. Synthèse et caractérisation du métalloligand **53**

Pour mieux comprendre le comportement des alkynylphosphines organométalliques lors de cette réaction de dimérisation, et étendre le champ de notre investigation, nous avons décidé de synthétiser un métalloligand semblable mais possédant des cycles aromatiques différentes sur la phosphine libre. Ainsi, en remplaçant les phényles par des cycles de type *p*-Tolyl, rien ne devrait changer au niveau stérique autour du phosphore, mais au niveau électronique, une légère influence provoquée par les groupements méthyles en *para* du phosphore est à prévoir. Celle-ci ne sera peut-être pas très significative puisqu'ils ne sont pas considérés comme des électrodonneurs forts.

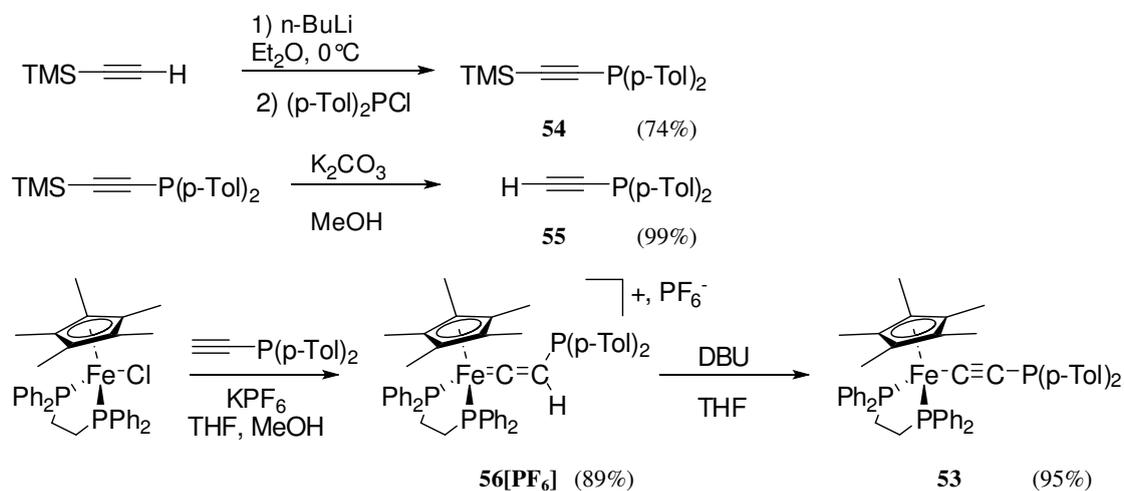


Schéma 14 : synthèse du métalloligand **53**

Le nouveau métalloligand ainsi obtenu est donc  $\text{Fe}(\text{Cp}^*)(\text{dppe})\text{C}\equiv\text{C}-\text{P}(\text{p-Tol})_2$  (**53**), sa synthèse (Schéma 14) se déroule exactement comme celle de **39** : synthèse de la phosphine organique comportant un alcyne protégé  $\text{TMS}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{P}(\text{p-Tol})_2$  (**54**) suivie d'une désilylation pour donner l'alcyne vrai correspondant  $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{P}(\text{p-Tol})_2$  (**55**). La complexation de ce dernier sur le fer conduit à la formation du vinylidène **56**[ $\text{PF}_6$ ] dont la signature IR est la bande  $\text{Fe}=\text{C}=\text{C}$  à  $1604 \text{ cm}^{-1}$ . Le spectre RMN  $^1\text{H}$  du nouveau vinylidène est semblable à celui de **43**[ $\text{PF}_6$ ] mais il présente un pic supplémentaire à 2,3 ppm correspondant aux méthyles des cycles aromatiques. En RMN  $^{31}\text{P}$ , le phosphore de la phosphine libre est observé à  $-28 \text{ ppm}$  sous la forme d'un triplet également et la dppe donne un doublet à 89 ppm ( $J_{\text{PP}} = 7 \text{ Hz}$ ). La structure radiocristallographique (Figure 12) de ce composé ne présente aucune particularité en comparaison avec celle du vinylidène précédent.

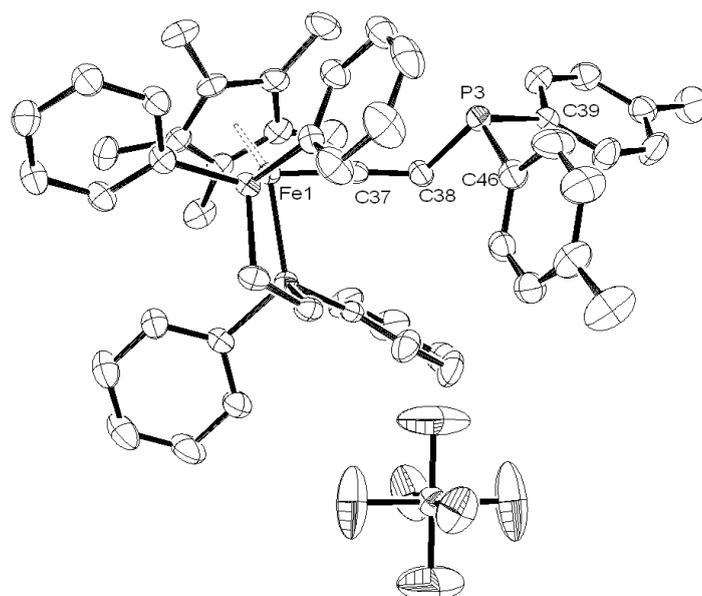


Figure 12 : structure radiocristallographique du vinylidène **56**[PF<sub>6</sub>]

Après déprotonation et purification, le métalloligand **53** est obtenu avec un rendement de 95%. Il a été complètement caractérisé. Les données spectroscopiques montrent une grande ressemblance entre les deux métalloligands : il y a deux singulets dans un rapport d'intensité 2/1 en RMN <sup>31</sup>P (à 100 ppm pour la dppe et à -20 ppm pour la phosphine libre). En comparaison avec celui de **39**, le spectre des protons présente un singulet supplémentaire vers 2,1 ppm correspondant aux groupements CH<sub>3</sub> des cycles *p*-tolyles.

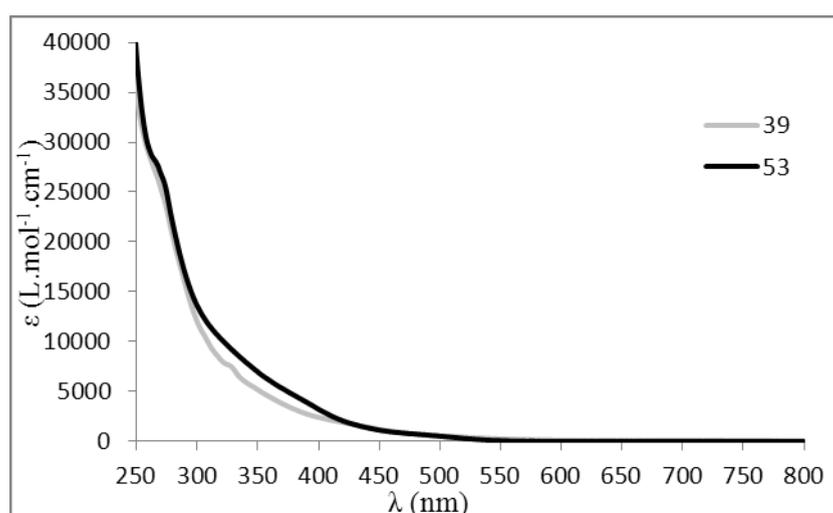


Figure 13 : spectre d'absorption UV-visible des métalloligands **39** et **53** dans le dichlorométhane

La bande de la triple liaison est détectée à  $1964\text{ cm}^{-1}$  en spectroscopie IR. Elle révèle le faible effet électronique induit par la substitution des cycles aromatiques sur la vibration d'élongation  $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ . Le spectre d'absorption UV-Visible ne présente aucune bande apparente à plus basse énergie (Figure 13).

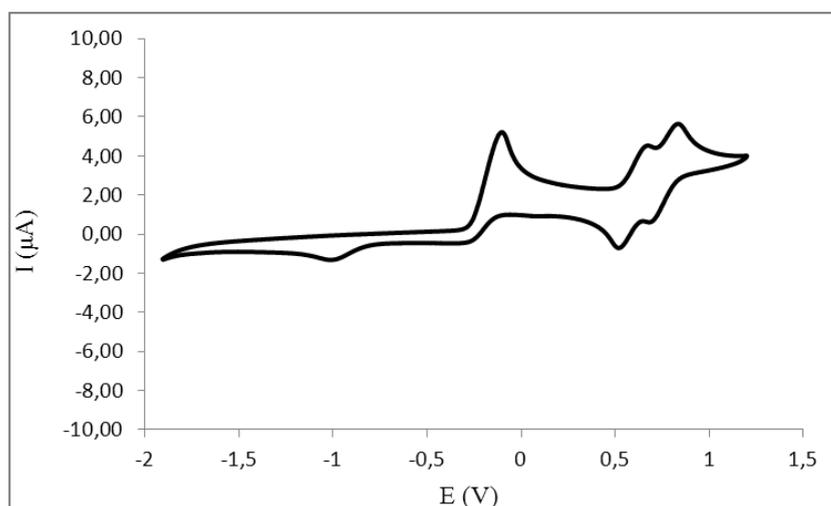


Figure 14 : voltammogramme du métalloligand **53**

Le voltammogramme (Figure 14) présente le signal constitué de deux vagues réversibles vers 0,6 V attribuables au dimère correspondant, il y a donc formation du dimère à la surface de l'électrode suite à l'oxydation du métalloligand. En revanche, le signal observé vers  $-0,1\text{ V}$  est irréversible (la demi vague d'oxydation du Fe(II) en Fe(III) est uniquement observable à ce potentiel), une demi-vague de réduction est cette fois-ci clairement détectée à potentiel plus cathodique ( $-1\text{ V}$ ). Cela suggère soit que la vitesse d'équilibre est plus lente, soit que le dimère formé ici est relativement plus stable que le dimère **44**. Il faut noter que les mesures électrochimiques montrent que la demi-vague qui a lieu à  $-1\text{ V}$  est effectivement liée à la réduction du dimère.

## VI. Oxydation chimique du métalloligand **53**

L'oxydation chimique de **53** avec  $[\text{FcH}][\text{PF}_6]$  (Schéma 15) donne elle-aussi un produit violet **57** dont les spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{31}\text{P}$  sont très proches de ceux de **44** : les atomes P des groupements dppe sont détectés à 95 ppm et ceux de la liaison P-P à  $-41\text{ ppm}$ . Une bande de type « allénylidène » a également été retrouvée dans le spectre IR à  $1849\text{ cm}^{-1}$ .

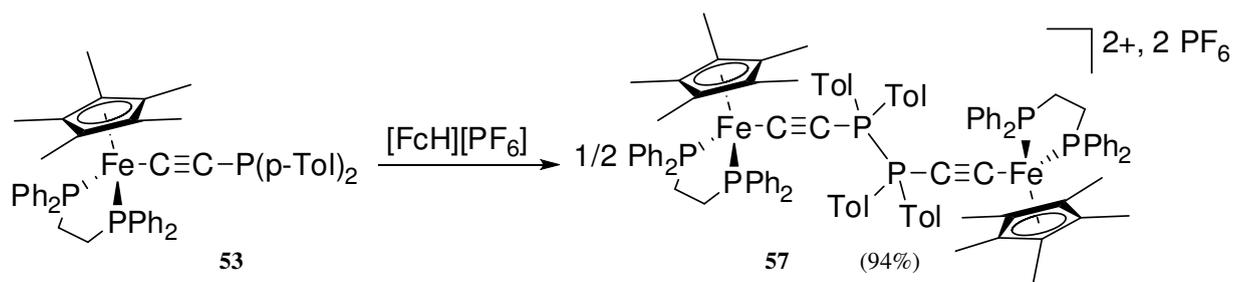


Schéma 15 : oxydation chimique du métalloligand **53**

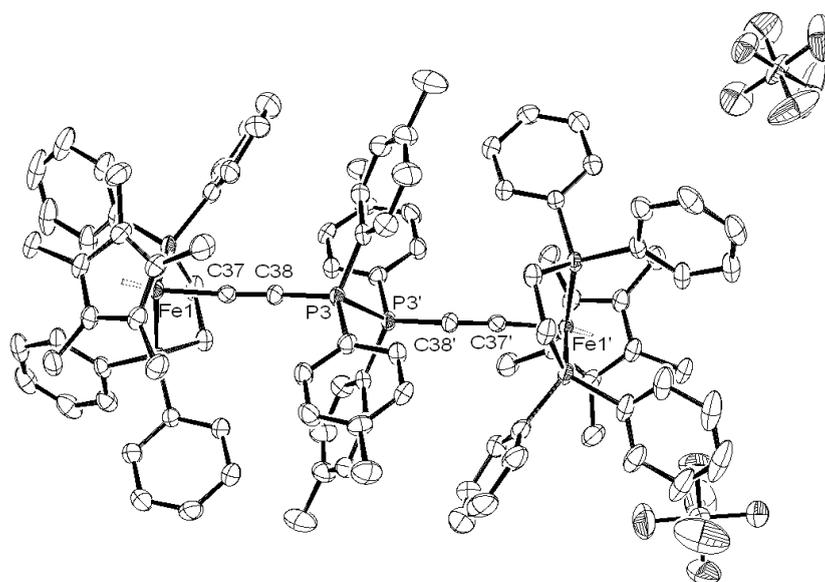


Figure 15 : structure radiocristallographique du dimère **57**

La structure radiocristallographique de ce complexe est représentée par la Figure 15. Elle présente une grande ressemblance avec celle du dimère précédent (Tableau 4), tout en ayant une triple liaison un peu plus longue (1,24 Å) et une liaison C<sub>β</sub>-P plus courte (1,68 Å).

L'analyse par voltammétrie cyclique de **57** pur montre que, même sans le réduire à -1 V, une demi-vague d'oxydation de **53** en **53**<sup>+</sup> est toujours observable vers -0,1 V (Figure 16). Or, **53** n'existait pas dans le milieu au départ et ne provenait certainement pas de la réduction de **57**. La seule explication est donc, qu'à l'échelle de temps de la mesure, il y a dissociation partielle de **57** en **53**<sup>+</sup> et réduction lente de ce dernier en **53** sans que ce processus ne soit détecté au balayage cathodique.

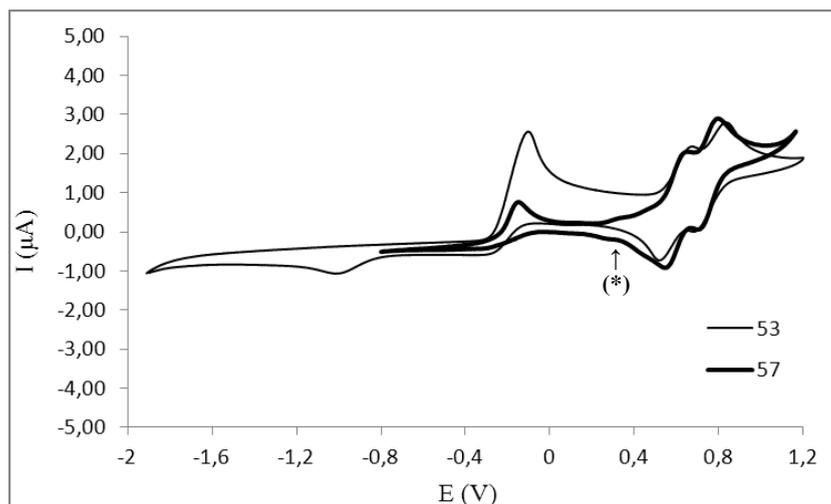


Figure 16 : voltammogramme du dimère **57**. (\*) Signal correspondant à l'oxydant  $[\text{Fe}(\text{Cp})_2][\text{PF}_6]$ , présent en faible quantité dans l'échantillon mesuré

## VII. Inhibition de la dimérisation par voie stérique

Dans cette approche, nous avons envisagé de synthétiser l'isomère *ortho* de **53**,  $\text{Fe}(\text{Cp}^*)(\text{dppe})\text{C}\equiv\text{C}-\text{P}(\text{o-Tol})_2$  (**58**). Cette modification ressemble à la précédente d'un point de vue électronique mais résulte en l'encombrement des cycles aromatiques de la fonction phosphine. Si le radical devenait ainsi moins accessible, le couplage P-P (après oxydation du noyau Fe) devrait devenir plus difficile, voire impossible, en raison de la gêne stérique.

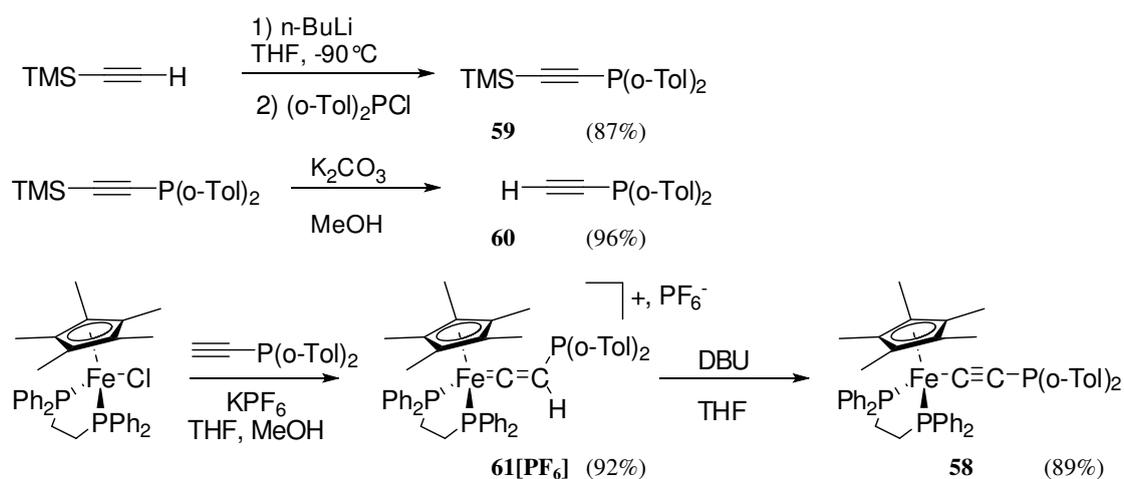


Schéma 16 : synthèse du métalloligand **58**

La stratégie de synthèse de **58** est identique à celle des métalloligands précédents (Schéma 16), à savoir synthèse des phosphines TMS-C≡C-P(*o*-Tol)<sub>2</sub> **59** et HC≡C-P(*o*-Tol)<sub>2</sub> **60**,<sup>48</sup> et du vinylidène **61**[PF<sub>6</sub>]. Ce dernier possède un spectre RMN <sup>1</sup>H semblable à celui de son isomère **56**[PF<sub>6</sub>], mais le pic correspondant aux méthyles des cycles aromatiques est détecté à 2,1 ppm cette fois-ci. Sur le spectre RMN <sup>31</sup>P, le phosphore de la phosphine libre est observé à -45 ppm sous la forme d'un triplet alors que la dppe donne un doublet à 89 ppm (*J*<sub>PP</sub> = 7 Hz). La structure radiocristallographique de ce complexe (Figure 17) a été résolue et ne présente aucune particularité en comparaison de celles des vinylidènes précédents.

La déprotonation effectuée en utilisant toujours la même méthode permet d'obtenir l'acétylure **58** avec un bon rendement, et sa structure radiocristallographique a été également résolue. Du point de vue RMN <sup>1</sup>H, ce métalloligand ressemble à son isomère **53**. En RMN du phosphore, la fonction phosphine est détectée à -35 ppm. En spectroscopie IR, la triple liaison est observée à 1966 cm<sup>-1</sup>. D'après sa structure radiocristallographique (Figure 17), ce métalloligand est tout à fait comparable à **39** en termes d'angles et de longueurs de liaisons (Tableau 4).

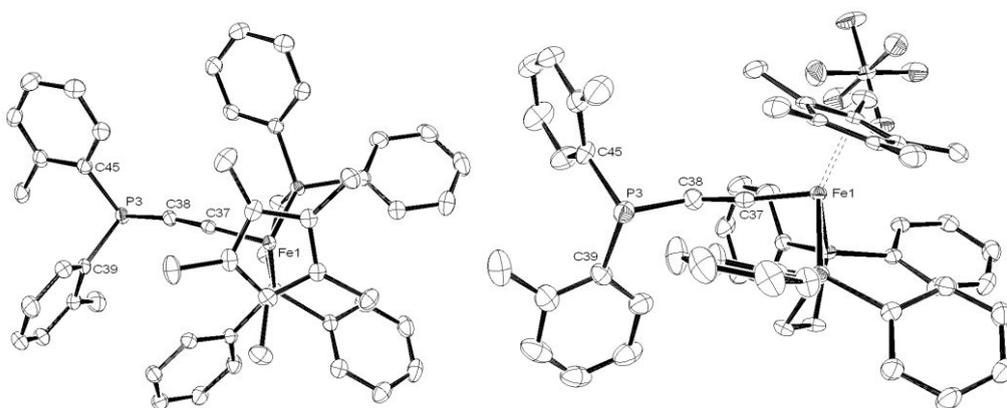


Figure 17 : structures radiocristallographiques des complexes **58** (gauche) et **61**[PF<sub>6</sub>] (droite)

En revanche, l'étude électrochimique de **58** est décevante : l'espèce formée à la surface de l'électrode suite à l'oxydation du fer s'est révélée tellement réactive que les mesures sont peu reproductibles. Nous supposons donc que le radical réagit instantanément avec son entourage (solvant, impureté, etc...) sans pouvoir se dimériser en raison de la gêne stérique qui interdit une telle évolution. Cela explique l'absence de tout signal vers 0,6 V attribuable à un dimère. L'espèce obtenue par oxydation chimique du métalloligand **58**, supposée être le complexe Fe(III) correspondant, possède une bande C≡C à 1898 cm<sup>-1</sup>. Cette baisse de *ν*<sub>C≡C</sub> suite à l'oxydation est indicative qu'il s'agit probablement du composé attendu **58**[PF<sub>6</sub>]. La RMN <sup>1</sup>H

présente un produit paramagnétique majoritaire (voir annexe). Toutefois, l'attribution des signaux n'a pas été possible.

Ce radical s'est avéré également très réactif à l'état solide ! L'exposition de celui-ci à l'air ambiant provoque une évolution rapide qui se traduit par un changement de couleur (le produit, initialement vert, devient violet). En spectroscopie IR, une disparition de la bande  $C\equiv C$  est alors observée ainsi que l'apparition d'une bande large à  $2060\text{ cm}^{-1}$ . Sa décomposition partielle en  $[Fe(Cp^*)(dppe)(CO)][PF_6]$  (identifié par RMN  $^{31}P$  et IR) est mise en évidence.<sup>49</sup> Le solide violet **62**, résultant après exposition à l'air, s'est avéré paramagnétique également (voir annexe) mais nous ne sommes pas arrivés à l'identifier. Considérant leur instabilité, nous n'avons pas pu aller plus loin dans la caractérisation de ces composés.

Cependant, nous avons voulu vérifier si le produit vert **58** $[PF_6]$ , supposé être  $[Fe(Cp^*)(dppe)C\equiv C-P(o-Tol)_2][PF_6]$ , ne réagissait pas avec l'oxygène de l'air pour donner l'oxyde de phosphine Fe(III) correspondant,  $[Fe(Cp^*)(dppe)C\equiv C-P(O)(o-Tol)_2][PF_6]$ , et si **62** ne correspondait pas à ce dernier (Schéma 17).

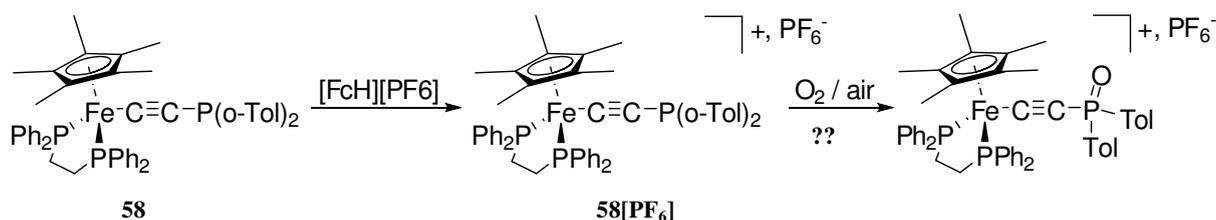


Schéma 17 : évolution proposée pour le métalloligand **58** après oxydation

Dans ce cadre, nous avons donc synthétisé l'oxyde de phosphine neutre  $[Fe(Cp^*)(dppe)C\equiv C-P(O)(o-Tol)_2]$  (**63**), par réaction de la phosphine **58** avec l'eau oxygénée comme décrit auparavant (Schéma 18).

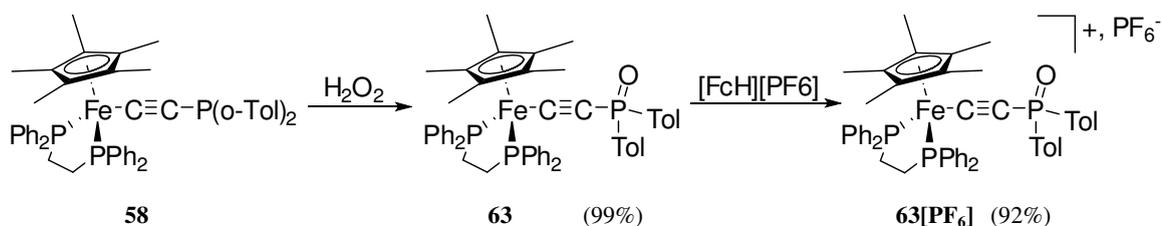


Schéma 18 : synthèse des complexes **63** et **63** $[PF_6]$

Ce complexe a été caractérisé par spectroscopie RMN (le phosphore du P=O est détecté vers  $-5$  ppm sous la forme d'un singulet), par spectroscopie IR ( $\nu_{C\equiv C}$  est de  $1965\text{ cm}^{-1}$ ) et par voltammétrie cyclique (une vague unique réversible avec  $E^0 = 0,11\text{ V}$ ). Comme pour les autres complexes, nous n'avons pas observé de bandes d'absorption à plus basse énergie dans le spectre UV-Visible de ce composé (Figure 18).

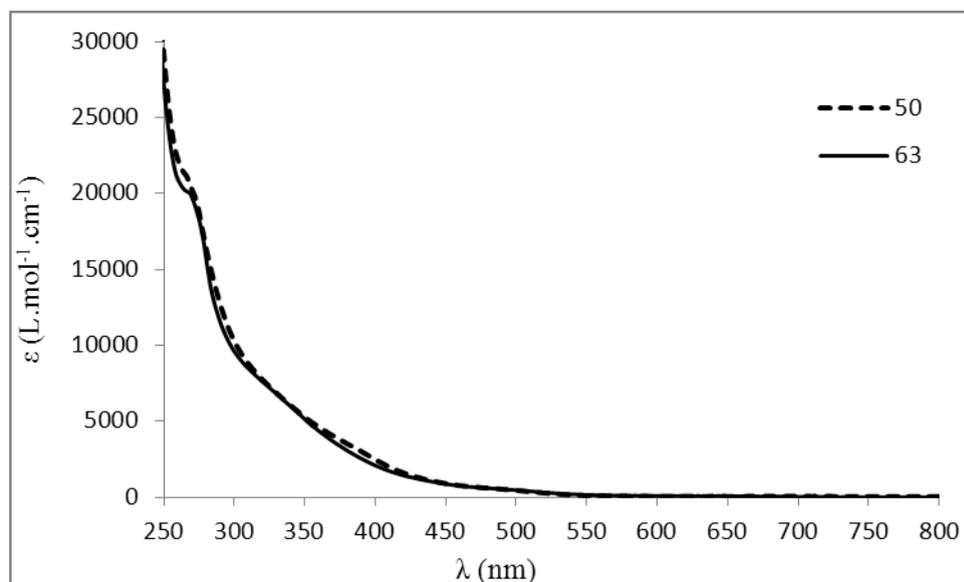


Figure 18 : spectres d'absorption UV-visible des complexes **50** et **63** dans le dichlorométhane

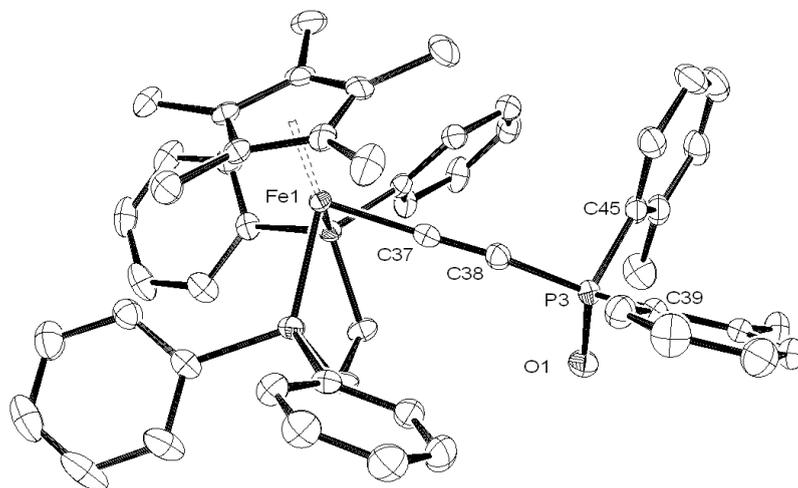


Figure 19 : structure radiocristallographique du complexe **63**

La structure radiocristallographique de ce complexe a pu être obtenue (Figure 19). Elle montre, comme dans le cas de **51**, que la fonctionnalisation de la phosphine induit une légère élongation de la triple liaison ( $1,23\text{ \AA}$ ) et une diminution des distances Fe- $C_\alpha$  ( $1,86\text{ \AA}$ ) et  $C_\beta$ -P

(1,72 Å). De même, il y a un léger écartement des cycles aromatiques liés au phosphore et un rétrécissement des liaisons C<sub>ph</sub>-P (Tableau 4).

L'oxydation chimique de **63** donne un produit marron dont le voltammogramme ressemble à celui de l'analogue neutre et la valeur de  $\nu_{C\equiv C}$  est de 1984 cm<sup>-1</sup>. Le spectre RPE de **63**[PF<sub>6</sub>] (Figure 20) présente une grande ressemblance avec celui des cations **50**[PF<sub>6</sub>] et **51**[PF<sub>6</sub>], il est formé d'un tenseur  $g$  à trois composants ( $g_1 = 1,959$ ,  $g_2 = 2,020$  et  $g_3 = 2,579$ ) avec  $\Delta g$  et  $\langle g \rangle$  de 0,620 et 2,186 respectivement. Ces valeurs indiquent que le radical est dans un environnement fortement anisotrope (comme pour les deux autres complexes oxydés précédemment caractérisés **50**[PF<sub>6</sub>] et **51**[PF<sub>6</sub>]).

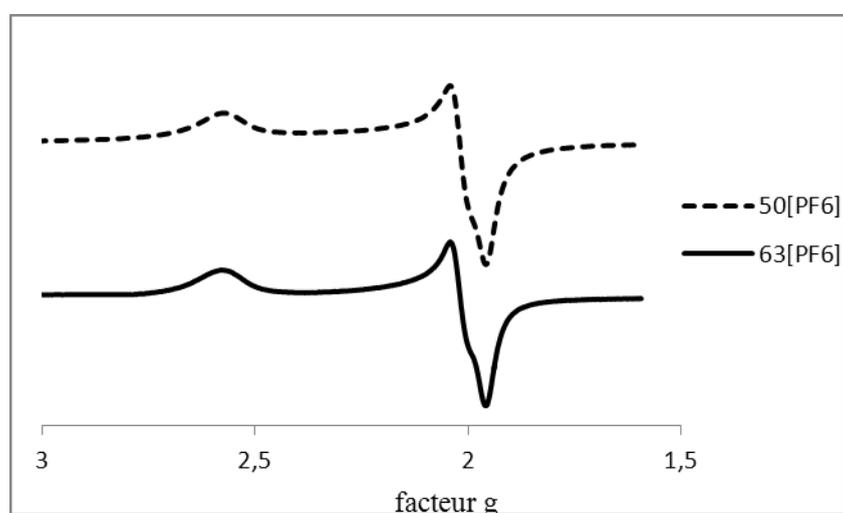


Figure 20 : spectre RPE du complexe **63**[PF<sub>6</sub>]

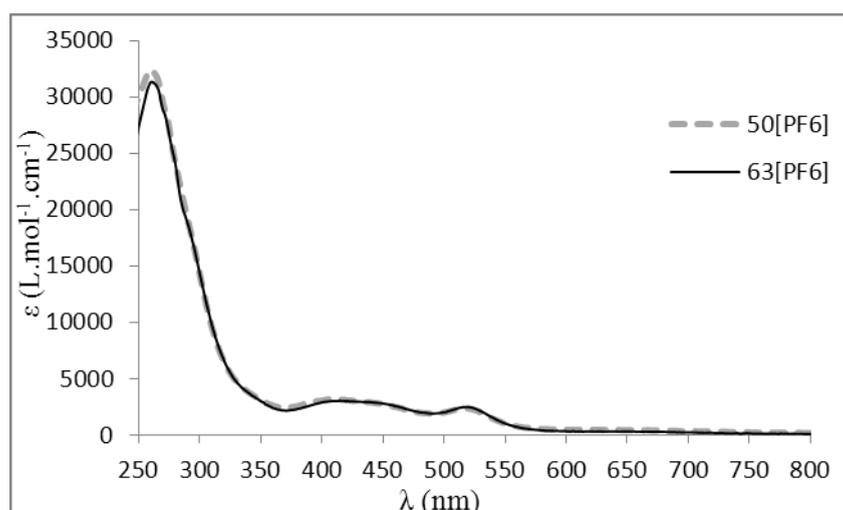


Figure 21 : spectres d'absorption UV-visible des complexes **50**[PF<sub>6</sub>] et **63**[PF<sub>6</sub>] dans le dichlorométhane

En comparaison avec le complexe **50**[PF<sub>6</sub>], nous avons trouvé que la bande LF du nouveau composé est de la même intensité (1990 nm, 30 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>), et que le spectre UV-Visible correspondant est fortement similaire à celui de l'autre (Figure 21).

Le spectre RMN de **63**[PF<sub>6</sub>] montre qu'il s'agit d'un produit paramagnétique. L'attribution des différents signaux a été possible grâce à des expériences de polarisation de spin (voir annexe).

La comparaison de ces données expérimentales avec celles du produit violet inconnu **62** montre clairement que les deux composés en question sont complètement différents. Cela veut dire que l'action de l'air sur **58**[PF<sub>6</sub>] ne conduit pas à l'oxydation du phosphore de la phosphine terminale en P=O.

	<b>56[PF<sub>6</sub>]</b>	<b>57</b>	<b>58</b>	<b>61[PF<sub>6</sub>]</b>	<b>63</b>
Longueur des liaisons					
Fe-(Cp*) <sub>centroid</sub>	1.777	1.768	1.748	1.784	1.748
Fe-P1	2.2366(6)	2.1953(13)	2.1712(5)	2.2334(8)	2.1822(5)
Fe-P2	2.2430(6)	2.1982(13)	2.1769(5)	2.2190(7)	2.1725(5)
Fe-C37	1.750(2)	1.829(4)	1.8857(19)	1.755(3)	1.8584(18)
C37-C38	1.311(3)	1.245(6)	1.227(3)	1.310(4)	1.233(2)
C38-P3	1.831(2)	1.681(4)	1.754(2)	1.817(3)	1.7207(19)
P3-C39	1.838(2)	1.799(4)	1.8581(19)	1.833(3)	1.8207(19)
P3-C45	1.836(2)	1.799(4)	1.844(2)	1.850(3)	1.8315(19)
P3-P3'	/	2.276(2)	/	/	/
P3-O1	/	/	/	/	1.4891(14)
Longueur des liaisons					
P1-Fe-P2	85.96(2)	84.43(5)	85.45(2)	84.54(3)	85.37(2)
P1-Fe-C37	82.24(7)	89.11(14)	83.48(6)	85.67(10)	84.28(6)
P2-Fe-C37	92.51(7)	85.70(13)	84.30(6)	92.57(9)	84.67(5)
Fe-C37-C38	172.77(18)	177.4(4)	177.69(16)	169.5(3)	178.42(17)
C37-C38-P3	125.86(18)	162.7(4)	165.43(19)	129.7(3)	162.69(17)
C38-P3-C39	98.68(10)	111.5(2)	102.09(9)	101.36(14)	107.07(9)
C38-P3-C45	102.54(10)	114.3(2)	104.20(9)	98.57(14)	104.89(9)
C38-P3-P3'	/	111.09(17)	/	/	/
C38-P3-O1	/	/	/	/	114.55(9)
C39-P3-C45	101.97(10)	110.2(2)	99.93(9)	104.67(14)	103.18(8)
C39-P3-O	/	/	/	/	111.43(8)
C45-P3-O	/	/	/	/	114.77(9)

Tableau 4 : sélection de liaisons et d'angles caractéristiques des composés **56[PF<sub>6</sub>]**, **57**, **58**, **61[PF<sub>6</sub>]** et **63**

## VIII. Mise en évidence de l'équilibre

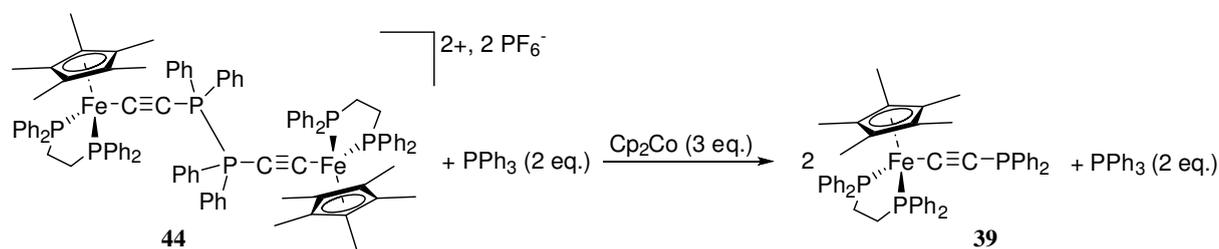
Pour vérifier expérimentalement l'hypothèse d'un équilibre rapide entre le dimère et le complexe Fe(III) correspondant, nous avons essayé de déplacer l'équilibre dans le sens de dissociation du dimère en diluant des solutions du dimère. Ainsi, l'étude par RMN paramagnétique à différentes concentrations a été effectuée dans le but de détecter en la signature du monomère Fe(III). En dépit de nos efforts, le dimère a toujours été observé comme produit principal dans le domaine de concentration de la RMN. Même si des signaux paramagnétiques ont pu être observés, l'identification claire du produit à leur origine s'est avérée très difficile, voire impossible. Il est néanmoins possible qu'il s'agisse du complexe Fe(III) attendu. En accord avec notre hypothèse, sa concentration augmente avec la dilution. Cependant, ces signaux restent très peu intenses, et considérant la fragilité des composés impliqués, ne constituent pas des données fiables.

Nous avons donc cherché une expérience appropriée capable de prouver l'existence d'un tel équilibre. En effet, comme mentionné ci-dessus, nos complexes sont sensibles et tout particulièrement le dimère qui semble être extrêmement fragile en solution.

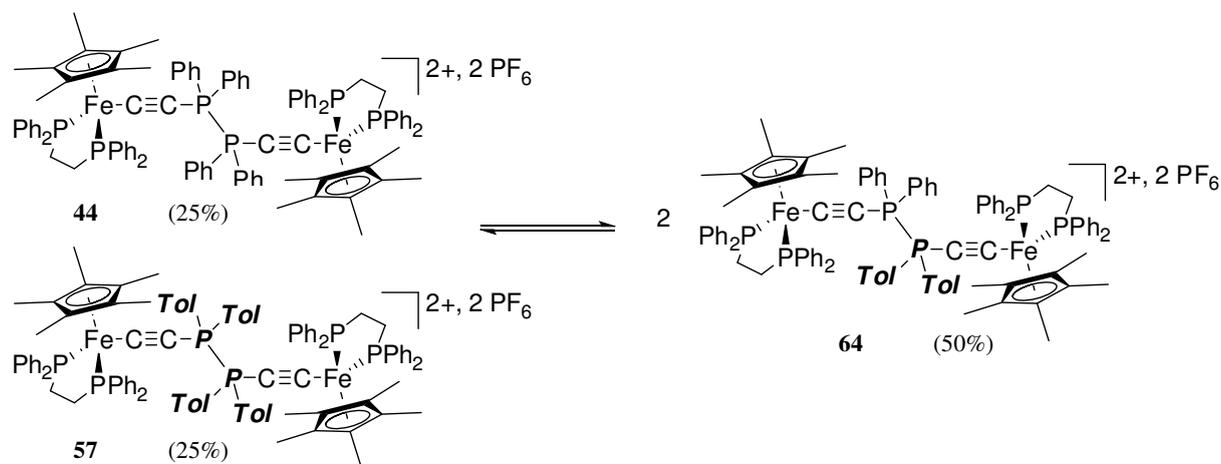
La première manipulation réalisée a donc été la réduction chimique du dimère **44** en **39**. Bien qu'indispensable pour valider notre hypothèse, cette expérience ne prouve cependant pas l'existence de l'équilibre : dans le cas d'un équilibre, en utilisant un réducteur convenable, le complexe Fe(III) **39**<sup>+</sup> présent dans le milieu sera réduit, ce qui déplacera l'équilibre dans le sens de dissociation de **44** jusqu'à conversion totale des deux composés en **39**. Pourtant, cela ne signifie pas que la réduction du dimère se déroule exclusivement selon ce mécanisme, même s'il semble être le plus probable (d'après l'étude électrochimique). Il se peut également que la dimérisation soit irréversible et qu'il y ait réduction du dimère **44** lui-même reformant le cation Fe(III), dont le signal coïncide avec ce qui a été obtenu par voltammétrie cyclique. D'où le fait que cette expérience ne met pas en évidence l'existence de l'équilibre en question. Elle mettra juste en évidence la réversibilité chimique du processus global. Par contre, si la réduction n'a pas lieu, l'hypothèse de l'équilibre sera tout de suite éliminée parce que ce résultat indiquera que **39**<sup>+</sup> ne se forme pas du tout dans le milieu et ne peut pas donc être en équilibre avec le dimère.

Pour réaliser cette réaction, le complexe [Co(Cp)<sub>2</sub>] a été utilisé comme réducteur (dans nos conditions électrochimique, ce complexe a un potentiel E<sup>0</sup> de -0,69 V par rapport à l'ECS).<sup>50</sup> La réaction de celui-ci, en excès, avec **44** dans le dichlorométhane a été effectuée à petite échelle et suivie par RMN du phosphore. Pour pouvoir quantifier les différents produits, PPh<sub>3</sub>

a été utilisé comme référence interne. Une conversion totale a été confirmée par RMN après 1 h de temps réactionnel (Schéma 19).



Nous avons ensuite conçu une expérience qui met en jeu les dimères **44** et **57**. Ce dernier peut être considéré comme un analogue « marqué » de **44**. Ainsi, si chacun d'eux est en équilibre en solution avec son radical Fe(III) respectif, le mélange des deux en solution finira par créer un dimère mixte **64** formé par combinaison de deux radicaux différents. Contrairement à la précédente, cette expérience permet d'établir clairement l'existence d'un équilibre.



Le mélange équimolaire des deux composés dans le dichlorométhane a été suivi par RMN  $^{31}\text{P}$  pour mettre en évidence la formation de l'espèce mixte sans l'isoler nécessairement. Un équilibre est atteint au bout de 2 h (Schéma 20) : il s'agit d'une distribution statistique entre les différents composés (25% de chacun des dimères de départ et 50% du dimère mixte) quantifiés grâce à l'intégration des pics RMN correspondants. Cette distribution statistique indique de plus que la stabilité relative des dimères mixte et symétriques est proche, en accord avec des effets de substituant (méthyles) faibles. Le nouveau complexe **64** possède une signature différente de celles des autres dimères. Il est donc facilement identifiable : comme

ses deux groupements dppe ne sont pas équivalents, deux nouveaux singulets apparaissent vers 95 ppm pour ceux-ci (Figure 22).

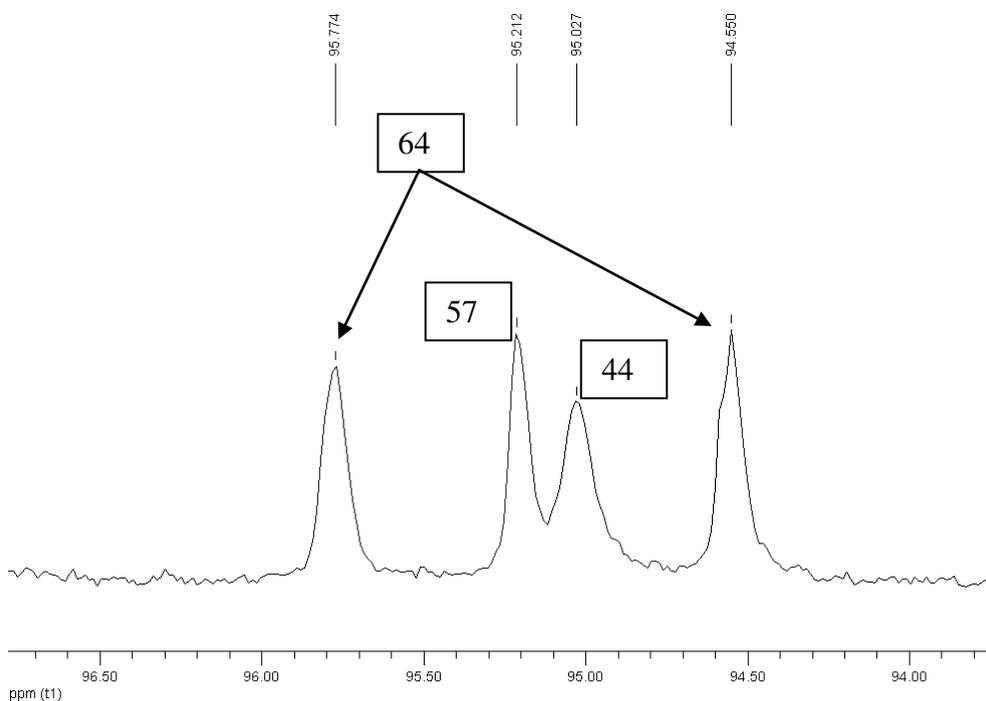


Figure 22 : partie du spectre RMN  $^{31}\text{P}$  indiquant les signaux des différents groupements dppe

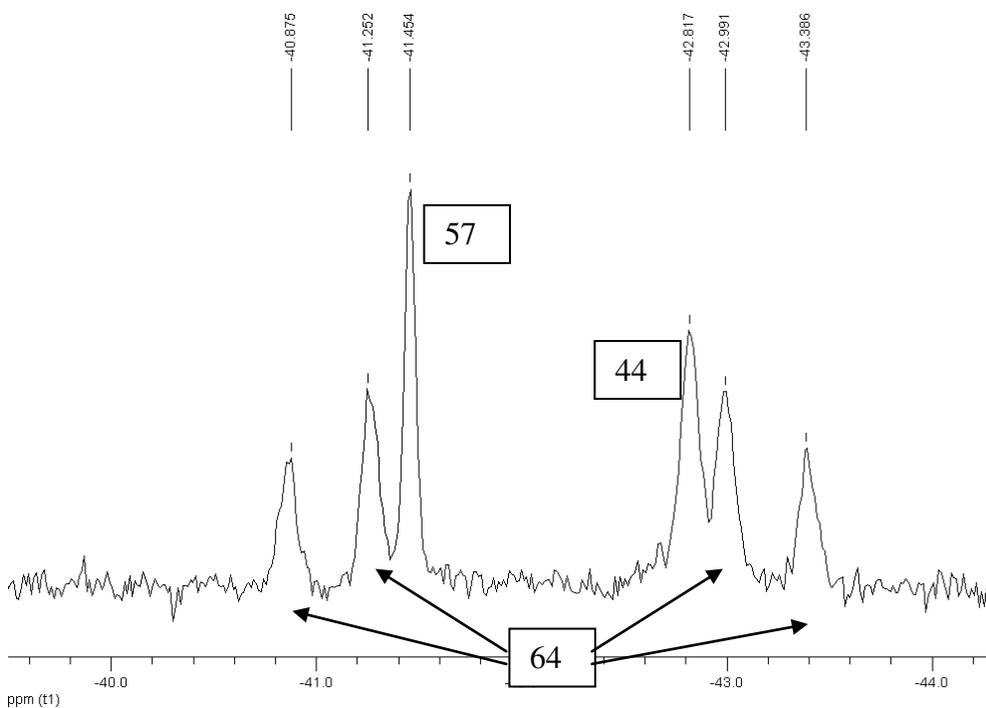


Figure 23 : partie du spectre RMN  $^{31}\text{P}$  indiquant les signaux des différentes liaisons P-P

La liaison P–P correspondante est elle-aussi particulière puisque les atomes P, couplés entre eux, ne sont pas équivalents. Il en résulte un signal sous la forme d'un système AB entourant les signaux des autres liaisons P–P (Figure 23).

Ce résultat est exactement celui que nous avons espéré. La création de la nouvelle espèce mixte **64** et l'obtention d'un mélange statistique sont en accord avec le mécanisme radicalaire proposé. En effet, une cycloaddition [2+2] entre **44** et **57** constituerait la seule alternative pour aboutir à cette fin. Or considérant l'encombrement stérique des différents composés, cette voie nous semble très improbable.

A ce stade, il nous semblait très important de trouver un moyen pour caractériser le monomère Fe(III) **39**[PF<sub>6</sub>]. Pour faire cela, des solutions de **44** à différentes concentrations (10<sup>-3</sup> M, 10<sup>-4</sup> M et 10<sup>-5</sup> M) ont été préparées et mesurées par absorption UV-Visible et PIR dans le but de comprendre l'effet de la concentration sur la réponse.

A 10<sup>-3</sup> M (le domaine de concentration est le plus utilisé pour détecter les transitions LF), aucune bande d'absorption n'a été détectée en PIR, cela signifie que : (i) il n'y a pas d'espèces Fe(III) dans les différentes solutions, ou (ii) la concentration des solutions mesurées n'est pas assez élevée, ou bien (iii) ces espèces Fe(III) n'ont pas de signature dans le PIR similaire à celle des composés triarylphosphines précédemment développés. Or, cette troisième option nous semble improbable car nous avons observé la bande en question pour **50**[PF<sub>6</sub>] et **51**[PF<sub>6</sub>].

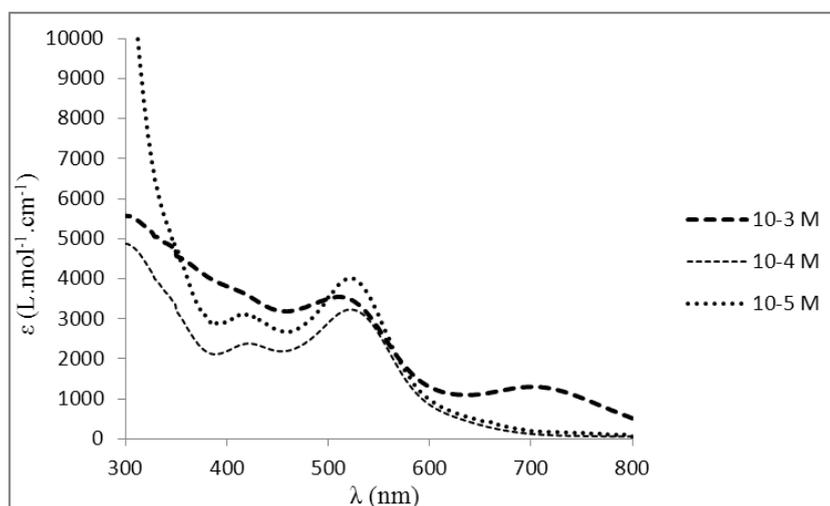


Figure 24 : spectres d'absorption UV-visible du dimère **44** à différentes concentrations dans le dichlorométhane

En revanche, les spectres UV-Visible montrent que la dilution induit la disparition de certaines bandes et l'apparition d'autres (Figure 19). Ainsi, celui de la solution à 10<sup>-5</sup> M, qui présente des bandes remarquables (420 nm, 6300 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup> et 522 nm, 7400 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>), nous

semble remarquablement proche de spectre UV-Visible classique d'un complexe Fe(III), tel que **8-X[PF<sub>6</sub>]**.<sup>21</sup> Néanmoins, cela n'est pas une preuve directe sur l'existence de **39[PF<sub>6</sub>]** comme espèce unique dans le milieu. Cependant, en rapport avec les expériences précédentes, une proportion non négligeable de ce complexe est probablement présente. Malheureusement, à cette concentration aussi faible, il est impossible de détecter une signature en PIR, car la bande de la transition d-d correspondante, étant interdite, doit avoir un très faible coefficient d'extinction molaire.

D'un autre côté, à 10<sup>-3</sup> M il y a majoritairement le complexe **44** diamagnétique, d'où l'absence de tout signal en PIR. Sa signature en UV-Visible est un peu particulière parce qu'il y a absorption tout au long de la gamme indiquée avec saturation dans le domaine UV et une bande large vers 700 nm. La disparition de cette dernière après dilution est en accord avec la dissociation du dimère.

Les deux composés coexistent dans la solution 10<sup>-4</sup> M, ce qui se traduit par un spectre UV-Visible composé des différentes bandes des deux spectres précédents (curieusement, la large bande à 700 nm a l'air de disparaître complètement). Toutefois, la concentration du monomère Fe(III) ne semble pas être suffisante pour que le signal de la transition LF soit détectée.

Dans le même esprit, nous avons récemment tenté une mesure RPE à basse température (77 K) afin de déterminer la signature de **39[PF<sub>6</sub>]** en préparant une solution très diluée du dimère **44** pour qu'une dissociation significative de ce dernier prenne effet.

La réponse s'agit d'un tenseur  $g$  à trois composants ( $g_1 = 1,982$ ,  $g_2 = 2,038$  et  $g_3 = 2,427$ ). La valeur de  $\Delta g$  et  $\langle g \rangle$  (0,438 et 2,149 respectivement) montre que l'environnement du radical est relativement plus isotrope que pour les deux cations **50[PF<sub>6</sub>]** et **51[PF<sub>6</sub>]** (ce qui est normal en raison de l'effet électroattracteur attendu pour des groupements P=O et P=Se). Le même constat avait été fait pour certains complexes renfermant la chaîne phényléthynyle, tels que **1[PF<sub>6</sub>]** et **5-H[PF<sub>6</sub>]**.<sup>21</sup>

Bien que **39[PF<sub>6</sub>]** n'ait pas été isolé et caractérisé de manière définitive, ces signatures spectroscopiques sont des preuves de son existence et valident notre hypothèse de l'équilibre. Les solutions diluées de **44** ont donc permis, par dissociation de celui-ci, d'expliquer les différentes observations expérimentales faites, notamment la voltammétrie cyclique.

## IX. Mécanisme de la dimérisation

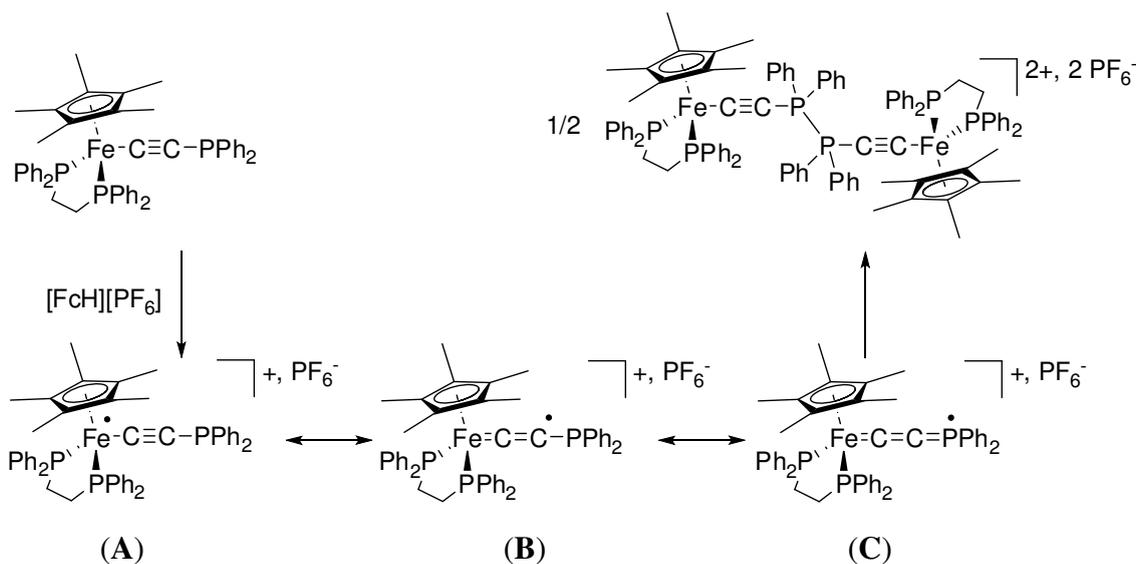


Schéma 21 : mécanisme proposé pour la formation du dimère **44**

Par analogie avec ce qui a été établi concernant la dimérisation des acétylures,<sup>32,33,37,38</sup> le mécanisme proposé pour la formation **44** est représenté dans le Schéma 21. Suite à l'oxydation, le radical formé est capable de se délocaliser tout au long de la chaîne carbonée, comme indiqué par les différentes formes mésomères.

En collaboration avec Dr Carmichael et Dr Labouille (Ecole polytechnique), des calculs théoriques ont été réalisés (voir annexe). Selon la distribution de la densité de spin calculée, la forme mésomère dominante est (A), suivie de (B). La forme (C), où le radical est localisé sur le phosphore, est celle qui présente le caractère le moins élevée. C'est pourtant la combinaison de deux radicaux sous cette forme qui conduit à la formation du produit principal. Comme préalablement mentionné, cela est possiblement dû aux contraintes stériques qui limitent le couplage sur l'autre position C<sub>β</sub> (malgré la densité de spin plus importante sur cette dernière). Ainsi, il en résulte une dimérisation en position γ, qui entraîne une forte réorganisation au sein de chaque monomère. Ce « coût énergétique » limite le gain lié à la formation de la liaison P–P, et celle-ci reste donc réversible.

En accord avec ce mécanisme, la distribution de charge calculée pour le dimère montre que le caractère cationique est majoritairement localisé sur les atomes P. Cela veut dire donc que le composé obtenu par dimérisation est un bis-phosphonium, ce qui explique la prédominance de la forme bis-acétylure sur la forme cumulénique (dans cette dernière, la charge est

formellement localisée sur le fer et le phosphore est plutôt pentavalent). D'un point de vue énergétique, le dimère s'est avéré légèrement plus stable que la forme radicalaire, ce qui explique l'existence d'un équilibre entre les deux formes avec une formation majoritaire du dimère, favorisé thermodynamiquement.

Une preuve expérimentale de la délocalisation de spin sur les autres atomes C de la chaîne est la détection du vinylidène **43**[PF<sub>6</sub>] dans le milieu, suite à l'évolution du dimère en solution pendant une durée relativement étendue (quelques heures). Effectivement, c'est la forme mésomère (**B**), où le radical est localisé sur le carbone β qui forme le vinylidène par abstraction d'hydrogène au solvant.

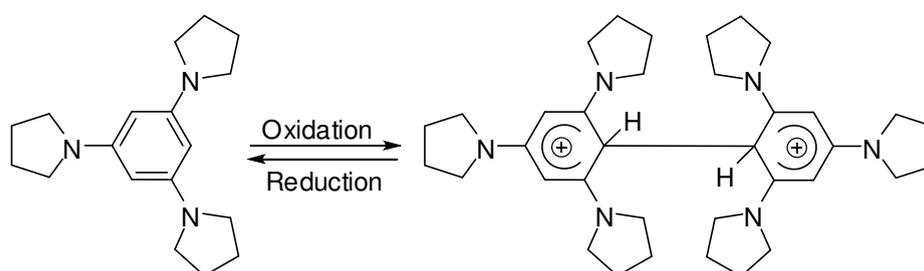


Schéma 22 : formation/rupture d'une liaison C–C par activité rédox

De tels exemples de réduction/oxydation conduisant **réversiblement** à un produit de dimérisation sont rares ; il existe un exemple formellement proche dans la littérature, où il y a création/dissociation d'une liaison C–C, contrôlée par activité rédox. Il s'agit d'une molécule purement organique (tris-aminobenzène) qui se dimérise par couplage C<sub>Ph</sub>-C<sub>Ph</sub> après oxydation (Schéma 22),<sup>51</sup> mais à notre connaissance, il n'existe pas de précédent organométallique.

D'un autre côté, nous avons trouvé quelques composés organiques radicalaires qui coexistent avec leurs dimères non symétriques correspondants. C'est le cas du radical triphénylméthyle, qui est toujours en équilibre avec son dimère (Schéma 23). Ce dernier, étant sensiblement plus stable, est souvent utilisé comme précurseur pour générer le radical en solution.<sup>52</sup>

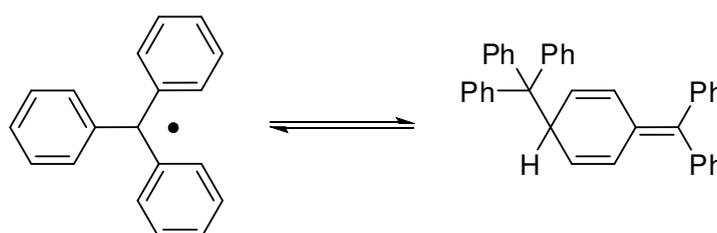


Schéma 23 : radical triphénylméthyle en équilibre avec son dimère correspondant

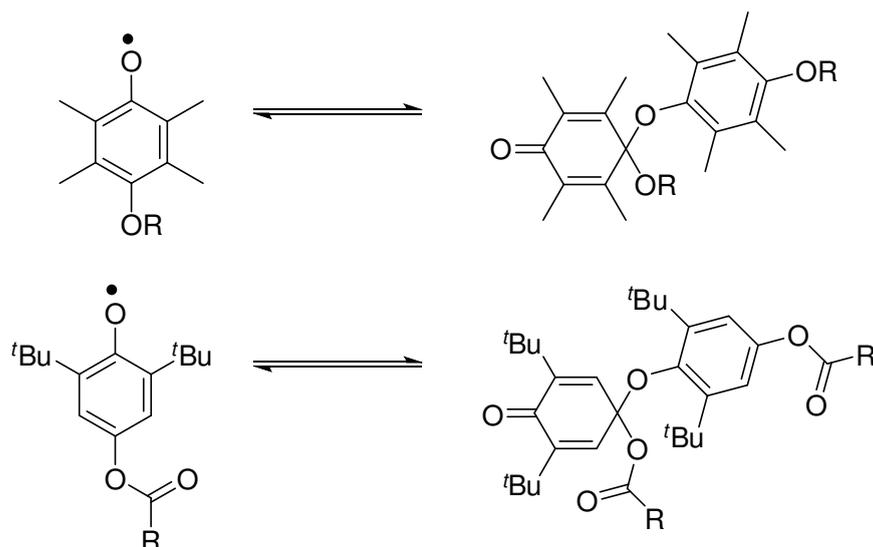


Schéma 24 : équilibre entre les radicaux phénoxy et les dimères correspondants

Egalement, de nombreux radicaux phénoxy coexistent avec leurs dimères correspondants (Schéma 24).<sup>53</sup> Cependant, dans certains cas, il ne s'agit pas d'un équilibre classique, mais plutôt d'un équilibre complexe impliquant plusieurs espèces. En raison de la réactivité de ces radicaux, la durée de vie de l'équilibre est en général relativement courte. La dismutation irréversible des radicaux dans le milieu est souvent observée (Schéma 25).<sup>53</sup>

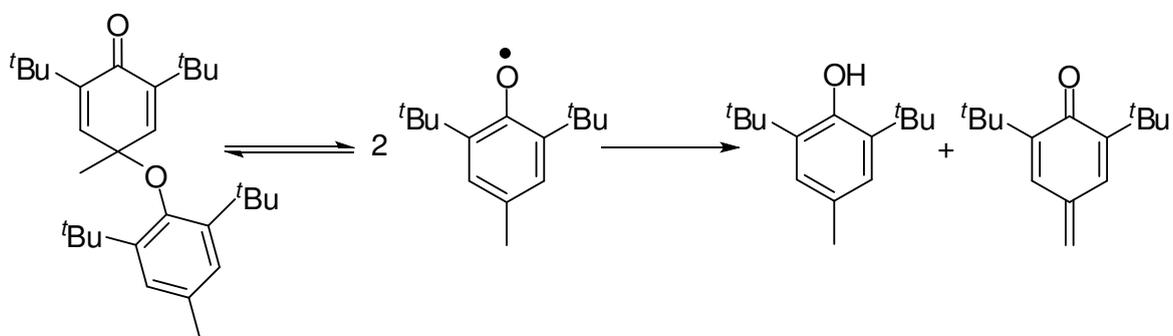


Schéma 25 : dismutation irréversible des radicaux phénoxy

## X. Conclusion

Nous avons rapporté dans ce chapitre la synthèse et la caractérisation de quelques dérivés Fe(II) alkynyldiarylphosphines, de leurs analogues Fe(III) et de dimères correspondant à leur couplage, qui sont des composés bisphosphonium organométalliques stables. Ces derniers sont obtenus – suite à l'oxydation du fragment  $[\text{Fe}(\text{Cp}^*)(\text{dppe})]$  des métalloligands neutres – par création d'une liaison P–P pour former des complexes bis-acétylure Fe(II) diamagnétiques. L'équilibre entre le dimère **44** et le monomère Fe(III) correspondant **39**[PF<sub>6</sub>] a été mis en évidence expérimentalement par réduction chimique du premier, et par création d'une espèce mixte en faisant réagir deux dimères différents. Par ailleurs, la dilution d'une solution de **44** déplace l'équilibre et permet la détection de **39**[PF<sub>6</sub>], qui a été mis en évidence par plusieurs méthodes spectroscopiques différentes. Un mécanisme détaillé, en accord avec des calculs théoriques et rationalisant les observations expérimentales, a pu être proposé pour cette dimérisation.

Le rôle prépondérant des paramètres stériques autour du phosphore est mis en évidence par les études centrées autour du dérivés  $\text{Fe}(\text{Cp}^*)(\text{dppe})\text{C}\equiv\text{C}-\text{P}(\textit{o}\text{-Tol})_2$  (**58**). Dans le cas où ce site est encombré, la formation d'un dimère après oxydation n'est pas observée, mais d'un radical Fe(III) très réactif.

L'inhibition de la dimérisation a été possible par séquestration du doublet électronique du phosphore, plus précisément par oxydation du P(III) en P(V). Celle-ci rend les complexe Fe(III) correspondants thermodynamiquement stables vis-à-vis de la dimérisation.

Finalement, l'ensemble des résultats obtenus au cours de ce chapitre montrent que ce métalloligand original semble avoir des propriétés remarquables: en comparaison avec les métalloligands triarylphosphines, celui-ci révèle des paramètres électroniques beaucoup plus importants. D'un autre côté, la dimérisation observée suite à l'oxydation est indicative d'une bonne communication électronique au sein du métalloligand, entre le centre rédox et la phosphine terminale. Dans ce cadre, la sélénophosphine organométallique **51** a été synthétisée, et elle a permis d'évaluer plus précisément les paramètres électroniques de la phosphine correspondante **39**, qui s'est avérée comparable à des trialkylphosphines. Il nous reste maintenant à nous intéresser aux propriétés de ces dérivés en tant que métalloligands.

## XI. Références bibliographiques

- (1) Dahlenburg, L.; Weiß, A.; Bock, M.; Zahl, A. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *541*, 465–471.
- (2) Dahlenburg, L.; Weiß, A.; Moll, M. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *535*, 195–200.
- (3) Baumgartner, T.; Fiege, M.; Pontzen, F.; Arteaga-Müller, R. *Organometallics* **2006**, *25*, 5657–5664.
- (4) Li, B.; Xu, S.; Song, H.; Wang, B. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *2008*, 5494–5504.
- (5) Díez, Á.; Lalinde, E.; Moreno, M. T.; Sánchez, S. *Dalton Trans.* **2009**, 3434–3446.
- (6) Jakob, A.; Milde, B.; Ecorchard, P.; Schreiner, C.; Lang, H. *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 3821–3830.
- (7) Jakob, A.; Ecorchard, P.; Linseis, M.; Winter, R. F.; Lang, H. *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 655–666.
- (8) Berenguer, J.; Bernechea, M.; Fernández, J.; Gil, B.; Lalinde, E.; Moreno, M. T.; Ruiz, S.; Sánchez, S. *Organometallics* **2011**, *30*, 4665–4677.
- (9) Milde, B.; Rüffer, T.; Lang, H. *Inorg. Chim. Acta* **2012**, *387*, 338–345.
- (10) Milde, B.; Schaarschmidt, D.; Ecorchard, P.; Lang, H. *J. Organomet. Chem.* **2012**, *706–707*, 52–65.
- (11) Paul, F.; Lapinte, C. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178–180, Part 1*, 431–509.
- (12) Kondoh, A.; Yorimitsu, H.; Oshima, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4099–4104.
- (13) Bernoud, E.; Veillard, R.; Alayrac, C.; Gaumont, A.-C. *Molecules* **2012**, *17*, 14573–14587.
- (14) Costuas, K.; Paul, F.; Toupet, L.; Halet, J.-F.; Lapinte, C. *Organometallics* **2004**, *23*, 2053–2068.
- (15) Tolman, C. A. *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313–348.
- (16) Müller, T. E.; Mingos, D. M. P. *Transition Met. Chem.* **1995**, *20*, 533–539.
- (17) Bruce, M. I. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2797–2858.
- (18) Argouarch, G.; Thominet, P.; Paul, F.; Toupet, L.; Lapinte, C. *C. R. Chimie* **2003**, *6*, 209–222.
- (19) Denis, R.; Toupet, L.; Paul, F.; Lapinte, C. *Organometallics* **2000**, *19*, 4240–4251.
- (20) Courmarcel, J.; Le Gland, G.; Toupet, L.; Paul, F.; Lapinte, C. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *670*, 108–122.
- (21) Paul, F.; Toupet, L.; Thépot, J.-Y.; Costuas, K.; Halet, J.-F.; Lapinte, C. *Organometallics* **2005**, *24*, 5464–5478.
- (22) Weigand, J. J.; Riegel, S. D.; Burford, N.; Decken, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7969–7976.
- (23) Wolstenholme, D. J.; Weigand, J. J.; Davidson, R. J.; Pearson, J. K.; Cameron, T. S. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 3424–3431.
- (24) Somisara, D. M. U. K.; Bühl, M.; Lebl, T.; Richardson, N. V.; Slawin, A. M. Z.; Woollins, J. D.; Kilian, P. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 2666–2677.
- (25) Chitnis, S. S.; MacDonald, E.; Burford, N.; Werner-Zwanziger, U.; McDonald, R. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 7359–7361.
- (26) Podlaha, J.; Štěpnička, P.; Ludvík, J.; Čísařová, I. *Organometallics* **1996**, *15*, 543–550.
- (27) Adams, J. J.; Curnow, O. J.; Huttner, G.; Smail, S. J.; Turnbull, M. M. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *577*, 44–57.
- (28) Swartz, B. D.; Nataro, C. *Organometallics* **2005**, *24*, 2447–2451.
- (29) Kahn, S. L.; Breheney, M. K.; Martinak, S. L.; Fosbenner, S. M.; Seibert, A. R.; Kassel, W. S.; Dougherty, W. G.; Nataro, C. *Organometallics* **2009**, *28*, 2119–2126.

- (30) Labande, A.; Debono, N.; Sournia-Saquet, A.; Daran, J.-C.; Poli, R. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 6531–6537.
- (31) Märkl, G.; Kreitmeier, P.; Daffner, R. *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 7045–7048.
- (32) Narvor, N. L.; Lapinte, C. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 357–359.
- (33) Le Narvor, N.; Toupet, L.; Lapinte, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7129–7138.
- (34) Mahias, V.; Cron, S.; Toupet, L.; Lapinte, C. *Organometallics* **1996**, *15*, 5399–5408.
- (35) Guillaume, V.; Mahias, V.; Lapinte, C. *J. Organomet. Chem.* **1998**, *554*, 203–205.
- (36) Justaud, F.; Gendron, F.; Ogyu, Y.; Kumamoto, Y.; Miyazaki, A.; Ouahab, L.; Costuas, K.; Halet, J.-F.; Lapinte, C. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 5742–5757.
- (37) Schauer, P. A.; Low, P. J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 390–411.
- (38) Bruce, M. I.; Ellis, B. G.; Low, P. J.; Skelton, B. W.; White, A. H. *Organometallics* **2003**, *22*, 3184–3198.
- (39) Paul, F.; Ellis, B. G.; Bruce, M. I.; Toupet, L.; Roisnel, T.; Costuas, K.; Halet, J.-F.; Lapinte, C. *Organometallics* **2006**, *25*, 649–665.
- (40) Gauthier, N.; Tchouar, N.; Justaud, F.; Argouarch, G.; Cifuentes, M. P.; Toupet, L.; Touchard, D.; Halet, J.-F.; Rigaut, S.; Humphrey, M. G.; Costuas, K.; Paul, F. *Organometallics* **2009**, *28*, 2253–2266.
- (41) Van Assema, S. G. A.; Tazelaar, C. G. J.; de Jong, G. B.; van Maarseveen, J. H.; Schakel, M.; Lutz, M.; Spek, A. L.; Slootweg, J. C.; Lammertsma, K. *Organometallics* **2008**, *27*, 3210–3215.
- (42) Ortial, S.; Montchamp, J.-L. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 3134–3137.
- (43) Muller, A.; Otto, S.; Roodt, A. *Dalton Trans.* **2008**, 650–657.
- (44) Coddling, P. W.; Kerr, K. A. *Acta Cryst. Section B* **1979**, *35*, 1261–1263.
- (45) Allen, F. H.; Kennard, O.; Watson, D. G.; Brammer, L.; Orpen, A. G.; Taylor, R. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, S1–S19.
- (46) Milde, B.; Lohan, M.; Schreiner, C.; Ruffer, T.; Lang, H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 5437–5449.
- (47) Lohan, M.; Milde, B.; Heider, S.; Speck, J. M.; Krauß, S.; Schaarschmidt, D.; Ruffer, T.; Lang, H. *Organometallics* **2012**, *31*, 2310–2326.
- (48) Liedtke, R.; Kehr, G.; Fröhlich, R.; Daniliuc, C. G.; Wibbeling, B.; Petersen, J. L.; Erker, G. *Helv. Chim. Acta* **2012**, *95*, 2515–2527.
- (49) Paul, F.; Toupet, L.; Roisnel, T.; Hamon, P.; Lapinte, C. *C. R. Chimie* **2005**, *8*, 1174–1185.
- (50) Connelly, N. G.; Geiger, W. E. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877–910.
- (51) Heinze, J.; Willmann, C.; Bäuerle, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2861–2864.
- (52) Plater, M. J.; Kemp, S.; Lattmann, E. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2000**, 971–979. and *lit. cit.*
- (53) Altwicker, E. R. *Chem. Rev.* **1967**, *67*, 475–531.
- (54) Shriver, D. F.; Drezdson, M. A. *The Manipulation of Air-Sensitive Compounds*; Wiley and sons: New-York, **1986**.
- (55) Fulmer, G. R.; Miller, A. J. M.; Sherden, N. H.; Gottlieb, H. E.; Nudelman, A.; Stoltz, B. M.; Bercaw, J. E.; Goldberg, K. I. *Organometallics* **2010**, *29*, 2176–2179.
- (56) Paul, F.; da Costa, G.; Bondon, A.; Gauthier, N.; Sinbandhit, S.; Toupet, L.; Costuas, K.; Halet, J.-F.; Lapinte, C. *Organometallics* **2007**, *26*, 874–896.
- (57) Paul, F.; Malvolti, F.; da Costa, G.; Le Stang, S.; Justaud, F.; Argouarch, G.; Bondon, A.; Sinbandhit, S.; Costuas, K.; Toupet, L.; Lapinte, C. *Organometallics* **2010**, *29*, 2491–2502.
- (58) Roger, C.; Hamon, P.; Toupet, L.; Rabaa, H.; Saillard, J. Y.; Hamon, J. R.; Lapinte, C. *Organometallics* **1991**, *10*, 1045–1054.

## XII. Experimental Section

**General.** All reactions and workup procedures were carried out under dry, high purity argon using standard Schlenk techniques.<sup>54</sup> All solvents were freshly distilled and purged with argon before use. Infrared spectra were obtained on a Bruker IFS28 FT-IR spectrometer (400–4000  $\text{cm}^{-1}$ ). Raman spectra of the solid samples were obtained by diffuse scattering on the same apparatus and recorded in the 100–3300  $\text{cm}^{-1}$  range (Stokes emission) with a laser excitation source at 1064 nm (25 mW) and a quartz separator with a FRA 106 detector. NMR spectra were acquired at 298 K on a Bruker AV300P (300 MHz) or on a Bruker AVANCE 500, equipped with a 5 mm broadband observe probe equipped and a z-gradient coil. Chemical shifts are given in parts per million (ppm) and referenced to the residual non-deuterated solvent signal<sup>55</sup> for  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  and external  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (0.0 ppm) for  $^{31}\text{P}$  NMR spectra. Experimental details regarding measurements on paramagnetic Fe(III) complexes can be found elsewhere.<sup>56,57</sup> Cyclic voltammograms were recorded in dry  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  solutions (containing 0.10 M  $[(n\text{Bu})_4\text{N}][\text{PF}_6]$ , purged with argon and maintained under argon atmosphere) using a EG&G-PAR model 263 potentiostat/galvanostat. The working electrode was a Pt disk, the counter electrode a Pt wire and the reference electrode a saturated calomel electrode. The  $\text{FeCp}_2^{0/1+}$  couple ( $E_{1/2}$ : 0.46 V,  $\Delta E_p = 0.09$  V;  $I_p^a/I_p^c = 1$ ) was used as an internal calibrant for the potential measurements.<sup>50</sup> Near-IR and UV-visible spectra were recorded as  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  solutions, using a 1 cm long quartz cell on a Cary 5000 spectrometer. EPR spectra were recorded on a Bruker EMX-8/2.7 (X-band) spectrometer, at 77K (liquid nitrogen). Elemental analysis and high resolution mass spectra were performed at the “*Centre Regional de Mesures Physiques de l’Ouest*” (CRMPO), Université de Rennes 1.

The complexes  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2][\text{PF}_6]$ ,<sup>50</sup>  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{dppe})\text{Cl}$  (**10**),<sup>58</sup> the phosphines **41–42**<sup>12,13</sup> and **59–60**,<sup>48</sup> and the compounds  $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ <sup>41</sup> and  $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{PPh}_2\cdot\text{BH}_3$ <sup>42</sup> were prepared

as described. Other chemicals were purchased from commercial suppliers and used as received. When pacified silica gel was needed, Merck kieselgel 60 (0.063–0.200 mm) was deactivated by stirring in a mixture of dichloromethane and triethylamine (10/1), then packed in a column, washed with dichloromethane and dried *in vacuo*.

### Synthesis of complex $\text{Fe}(\text{Cp}^*)(\text{dppe})\text{C}\equiv\text{C}-\text{PPh}_2$ (**39**)

Complex  $\text{Fe}(\text{Cp}^*)(\text{dppe})\text{Cl}$  (**10**) (625 mg, 1 mmol),  $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{PPh}_2$  (**42**) (252 mg, 1.2 mmol), and  $\text{KPF}_6$  (184 mg, 1 mmol) were dissolved in THF (15 mL) and MeOH (15 mL) and stirred overnight at room temperature. After removal of the solvents, the residue was extracted with dichloromethane, concentrated and precipitated by addition of *n*-pentane. Filtration and drying *in vacuo* gave the corresponding vinylidene **43**[ $\text{PF}_6$ ] as an orange solid (0.85 g, 90%). X-ray-quality crystals were grown by slow diffusion of *n*-pentane into a dichloromethane solution of the complex.

IR (KBr,  $\nu$  in  $\text{cm}^{-1}$ ): 1605 (m,  $\text{Fe}=\text{C}=\text{C}$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (121 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  in ppm): 88.8 (d, 2P,  $^4J_{\text{PP}} = 8$  Hz, dppe), -26.7 (t, 1P,  $^4J_{\text{PP}} = 8$  Hz,  $\text{PPh}_2$ ), -144.3 (sept, 1P,  $^1J_{\text{PF}} = 712$  Hz,  $\text{PF}_6$ ).  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  in ppm): 7.60–7.05 (m, 30H,  $H_{\text{Ar}}$ ), 4.50 (m, 1H,  $\text{C}=\text{CH}-\text{P}$ ), 2.77 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.49 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.51 (s, 15H,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ).

The vinylidene complex **43**[ $\text{PF}_6$ ] (0.85 g, 0.9 mmol) was dissolved in THF (20 mL), and DBU (0.2 mL, 1.3 mmol) was added dropwise. After 2 h of stirring, the solvent was removed and the residue was taken up with toluene and purified on pacified silica gel. After removal of the toluene, the red-orange solid was washed with *n*-pentane and dried *in vacuo* (0.56 g, 78%). X-ray-quality crystals were grown by slow diffusion of MeOH into a dichloromethane solution of the complex.

IR ( $\nu$ , KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1966 (s,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (121 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  in ppm): 99.8 (s, 2P, dppe), -18.2 (s, 1P,  $\text{PPh}_2$ ).  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  in ppm): 7.96 (t, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 7$  Hz,  $H_{\text{Ar}}$ ), 7.72

(t, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 7$  Hz,  $H_{\text{Ar}}$ ), 7.18–6.99 (m, 22H,  $H_{\text{Ar}}$ ), 2.55 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.79 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.49 (s, 15H,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ). UV–vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\lambda_{\text{max}}$  in nm,  $[10^{-3}\cdot\epsilon$  in  $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ): 262 [28.2].

### Chemical oxidation of complex $\text{Fe}(\text{Cp}^*)(\text{dppe})\text{C}\equiv\text{C}-\text{PPh}_2$ (**39**)

Complex  $\text{Fe}(\text{Cp}^*)(\text{dppe})\text{C}\equiv\text{C}-\text{PPh}_2$  (**39**) (200 mg, 0.25 mmol) and  $[\text{FcH}][\text{PF}_6]$  (78 mg, 0.23 mmol) were dissolved in dichloromethane (20 mL) and stirred for 1 h. After concentration of the solution to ca 5 mL, the product was precipitated by addition of *n*-pentane, filtrated and dried *in vacuo* to afford **44** as a purple solid (210 mg, 89%). X-ray quality crystals were grown by slow diffusion of *n*-pentane into a dichloromethane solution of the complex.

IR (KBr,  $\nu$  in  $\text{cm}^{-1}$ ): 1852 (vs,  $\text{C}\equiv\text{C}-\text{P}$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (121 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$  in ppm): 95.0 (s, 4P, dppe),  $-42.8$  (s, 2P, P–P),  $-144.4$  (sept,  $^1J_{\text{PF}} = 710$  Hz,  $\text{PF}_6$ ).  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  in ppm): 7.76–6.90 (m, 60H,  $H_{\text{Ar}}$ ), 2.40 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 1.25 (s, 30H,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ). UV–vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\lambda_{\text{max}}$  in nm,  $[10^{-3}\cdot\epsilon$  in  $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ): 406 [3.7], 511 [3.5], 702 [1.3].

### Chemical reduction of complex **44**

A solution of complex **44** (20 mg, 0.01 mmol) and triphenylphosphine (5 mg, 0.02 mmol) in dichloromethane was added under argon to cobaltocene (6 mg, 0.03 mmol) and stirred for 1h. The reaction was monitored by NMR spectroscopy.

### Synthesis of complex $\text{Fe}(\text{Cp}^*)(\text{dppe})\text{C}\equiv\text{C}-\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ (**50**)

Complex  $\text{Fe}(\text{Cp}^*)(\text{dppe})\text{C}\equiv\text{C}-\text{PPh}_2$  (**39**) (200 mg, 0.25 mmol) was dissolved in THF (20 mL) and solution of  $\text{H}_2\text{O}_2$  35% wt. in water (30  $\mu\text{L}$ ) was added dropwise at room temperature. The mixture was stirred overnight and the solvent was removed. The residue was washed with *n*-pentane and dried *in vacuo* to give the product as a yellow solid (200 mg, 98%).

HRMS: calc. for  $\text{C}_{50}\text{H}_{49}\text{FeOP}_3$ : 814.23402  $[\text{M}]^+$ , found 814.2337. IR (KBr,  $\nu$  in  $\text{cm}^{-1}$ ): 1962 (s,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 1175 (s,  $\text{P}=\text{O}$ ). CV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 0.1 M *n*- $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ ,  $\text{E}^0$  in V,  $[\Delta\text{Ep}$  in V]): 0.14 [0.08].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (121 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  in ppm): 99.0 (s, 2P, dppe), -8.2 (s, 1P,  $\text{P}=\text{O}$ ).  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  in ppm): 8.60–7.96 (m, 8H,  $H_{\text{Ar}}$ ), 7.28–6.94 (m, 22H,  $H_{\text{Ar}}$ ), 2.68 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.79 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.40 (s, 15H,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ). UV-vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\lambda_{\text{max}}$  in nm, [ $10^{-3}\epsilon$  in  $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ]): 264 [21.4].

### Synthesis of complex $\text{Fe}(\text{Cp}^*)(\text{dppe})\text{C}\equiv\text{C}-\text{P}(\text{Se})\text{Ph}_2$ (**51**)

Complex  $\text{Fe}(\text{Cp}^*)(\text{dppe})\text{C}\equiv\text{C}-\text{PPh}_2$  (**39**) (200 mg, 0.25 mmol) was dissolved with potassium selenocyanate (36 mg, 0.25 mmol) in THF (15 mL) and MeOH (15 mL) and the mixture was stirred overnight at room temperature then the solvent was removed. The product was extracted with dichloromethane and precipitated by addition of either *n*-pentane or MeOH. Filtration and drying *in vacuo* gave the product as a yellow powder (190 mg, 86%). X-ray quality crystals were grown by slow diffusion of either *n*-pentane or methanol into a dichloromethane solution of the complex.

HRMS: calc. for  $\text{C}_{50}\text{H}_{49}\text{FeP}_3\text{Se}$ : 878.1556 [ $\text{M}$ ] $^+$ , found 878.1561. IR (KBr,  $\nu$  in  $\text{cm}^{-1}$ ): 1954 (s,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 549 (m,  $\text{P}=\text{Se}$ ). CV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 0.1 M *n*- $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ ,  $\text{E}^0$  in V, [ $\Delta\text{Ep}$  in V]): 0.14 [0.11].  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (121 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  in ppm): 99.4 (d, 2P,  $^4J_{\text{PP}} = 4$  Hz, dppe), -9.5 (t w/ satellites, 1P,  $^1J_{\text{PSe}} = 716$  Hz,  $^4J_{\text{PP}} = 4$  Hz,  $\text{P}=\text{Se}$ ).  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  in ppm): 8.27–8.19 (m, 4H,  $H_{\text{Ar}}$ ), 7.94–7.87 (m, 4H,  $H_{\text{Ar}}$ ), 7.15–6.91 (m, 22H,  $H_{\text{Ar}}$ ), 2.9 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.91 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.44 (s, 15H,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ). UV-vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\lambda_{\text{max}}$  in nm, [ $10^{-3}\epsilon$  in  $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ]): 268 [26.7], 384 [5.2].

### Synthesis of complex $\text{Fe}(\text{Cp}^*)(\text{dppe})\text{C}\equiv\text{C}-\text{PPh}_2\cdot\text{BH}_3$ (**52**)

Complex  $\text{Fe}(\text{Cp}^*)(\text{dppe})\text{C}\equiv\text{C}-\text{PPh}_2$  (**39**) (200 mg, 0.25 mmol) was dissolved in THF (20 mL) and a solution of borane 1 M in THF (0.3 mL, 1.2 eq.) was added dropwise at room temperature. The mixture was stirred for 1 hour then the solvent was removed. The product, a yellow solid, was washed with *n*-pentane with and dried *in vacuo* (203 mg, 99%).

HRMS: calc. for  $C_{50}H_{52}BFeP_3$ : 812.2719  $[M]^+$ , found 812.2724. IR (KBr,  $\nu$  in  $cm^{-1}$ ): 1970 (C≡C). CV ( $CH_2Cl_2$ , 0.1 M  $n-Bu_4NPF_6$ ,  $E^0$  in V,  $[\Delta E_p]$  in V): 0.10 [0.09].  $^{31}P\{^1H\}$  NMR (121 MHz,  $C_6D_6$ ,  $\delta$  in ppm): 99.2 (s, 2P, dppe), -5.0 (m, 1P,  $PPh_2.BH_3$ ).  $^1H$  NMR (300 MHz,  $C_6D_6$ ,  $\delta$  in ppm): 8.02–7.86 (m, 8H,  $H_{Ar}$ ), 7.15–6.93 (m, 22H,  $H_{Ar}$ ), 2.84 (m, 2H,  $CH_2$ ), 1.91 (m, 2H,  $CH_2$ ), 1.43 (s, 15H,  $C_5(CH_3)_5$ ), 1.40–1.00 (m, 3H,  $BH_3$ ). UV–vis ( $CH_2Cl_2$ ,  $\lambda_{max}$  in nm,  $[10^{-3}\cdot\epsilon]$  in  $M^{-1}cm^{-1}$ ): 267 [23.6], 332 [5.5].

### Chemical oxidation of complexes **50** and **51**

**General procedure:** complexes **50–51** (0.11 mmol) and  $[FcH][PF_6]$  (33 mg, 0.1 mmol) were dissolved in dichloromethane (5 mL) and stirred for 1 hour. The product was precipitated by addition of *n*-pentane then filtered and dried *in vacuo*.

**$[Fe(Cp^*)(dppe)C\equiv C-P(O)Ph_2][PF_6]$  (**50** $[PF_6]$ )** (93 mg, 97%). X-ray quality crystals were grown by slow diffusion of *n*-pentane into a dichloromethane solution of the complex.

IR (KBr,  $\nu$  in  $cm^{-1}$ ): 1990 (s, C≡C).  $^1H$  NMR (300 MHz,  $CD_2Cl_2$ ,  $\delta$  in ppm): 16.8, 8.1, 7.6, 7.3, 6.7, 6.3, 3.4, 1.6, -0.6, -7.8. CV ( $CH_2Cl_2$ , 0.1 M  $n-Bu_4NPF_6$ ,  $E^0$  in V,  $[\Delta E_p]$  in V): 0.14 [0.08]. UV–vis–near–IR ( $CH_2Cl_2$ ,  $\lambda_{max}$  in nm,  $[10^{-3}\cdot\epsilon]$  in  $M^{-1}cm^{-1}$ ): 262 [32.1], 409 [3.0], 445 [2.6], 517 [2.2], 1980 [0.03]. ESR ( $CH_2Cl_2/1,2-C_2H_4Cl_2$ , 77 K, g factor):  $g_1 = 1.957$ ,  $g_2 = 2.019$ ,  $g_3 = 2.574$ .

**$[Fe(Cp^*)(dppe)C\equiv C-P(Se)Ph_2][PF_6]$  (**51** $[PF_6]$ )** (95 mg, 93%). X-ray quality crystals were grown by slow diffusion of *n*-pentane into a dichloromethane solution of the complex.

IR (KBr,  $\nu$  in  $cm^{-1}$ ): 1975 (m, C≡C).  $^1H$  NMR (300 MHz,  $CD_2Cl_2$ ,  $\delta$  in ppm): 14.2, 8.4, 7.3, 7.2, 6.8, 6.1, 5.6, 3.2, 2.4, -0.9, -2.1, -8.5. CV ( $CH_2Cl_2$ , 0.1 M  $n-Bu_4NPF_6$ ,  $E^0$  in V,  $[\Delta E_p]$  in V): 0.14 [0.11]. UV–vis–near–IR ( $CH_2Cl_2$ ,  $\lambda_{max}$  in nm,  $[10^{-3}\cdot\epsilon]$  in  $M^{-1}cm^{-1}$ ): 265 [48.2], 410

[2.9], 439 [2.6], 507 [1.4], 2010 [0.04]. ESR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ , 77 K, g factor):  $g_1 = 1.964$ ,  $g_2 = 2.019$ ,  $g_3 = 2.556$ .

### Synthesis of compound $\text{TMS-C}\equiv\text{C-P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2$ (**54**)

A solution of TMSA (0.7 mL, 4.66 mmol) in diethyl ether (20 mL) was cooled to 0 °C and a solution of *n*-BuLi (2.9 mL, 4.64 mmol, 1.6 M in hexanes) was added dropwise. The solution was stirred for 30 min at 0 °C and chlorodi(*p*-tolyl)phosphine (1 mL, 4.64 mmol) was added. After 2 h of stirring at room temperature, the reaction was quenched with water and the product was extracted with diethyl ether. The combined organic phases were washed twice with water and dried over anhydrous magnesium sulfate. Purification by column chromatography (silica gel, hexane / dichloromethane 4:1) afforded the product as a white solid (1.07 g, 74%).

HRMS: calc. for  $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{NaPSi}$ : 333.1204  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ , found 333.1203. IR (KBr,  $\nu$  in  $\text{cm}^{-1}$ ): 2093 (m,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ). Anal Calcd for  $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{SiP}$ : C 73.51, H 7.47, found: C 73.29, H 7.37.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (121 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  in ppm): -34.9 (s, 1P).  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  in ppm): 7.51 (t, 4H,  $J = 7$  Hz,  $H_{\text{Ar}}$ ), 7.17 (d, 4H,  $J = 7$  Hz,  $H_{\text{Ar}}$ ), 2.35 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 0.26 (s, 9H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

### Synthesis of compound $\text{HC}\equiv\text{C-P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2$ (**55**)

A mixture of potassium carbonate (0.71 g, 5.16 mmol) and  $\text{TMS-C}\equiv\text{C-P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2$  (**54**) (0.8 g, 2.58 mmol) in methanol (30 mL) was stirred for 4 h at room temperature. After removal of the solvent, the product was extracted with dichloromethane and filtered through a plug of silica. After removal of the solvent, the product was obtained as yellow oil (0.61 g, 99%).

HRMS: calc. for  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{P}$ : 239.0989  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , found 239.0990. IR (KBr,  $\nu$  in  $\text{cm}^{-1}$ ): 3273 (s,  $\equiv\text{C-H}$ ), 2032 (m,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (121 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  in ppm): -36.0 (s, 1P).  $^1\text{H}$  NMR

(300 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  in ppm): 7.53 (t, 4H,  $J = 8$  Hz,  $H_{Ar}$ ), 7.20 (d, 4H,  $J = 7$  Hz,  $H_{Ar}$ ), 3.21 (s, 1H, C $\equiv$ CH), 2.36 (s, 6H, CH<sub>3</sub>).

### Synthesis of complex Fe(Cp\*)(dppe)C $\equiv$ C–P(*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**53**)

Complex Fe(Cp\*)(dppe)Cl (625 mg, 1 mmol), HC $\equiv$ C–P(*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**55**) (286 mg, 1.2 mmol), and KPF<sub>6</sub> (184 mg, 1 mmol) were dissolved in THF (15 mL) and MeOH (15 mL) and stirred overnight at room temperature. After removal of the solvents, the residue was extracted with dichloromethane, concentrated and precipitated by addition of *n*-pentane. Filtration and drying *in vacuo* gave the corresponding vinylidene **56**[PF<sub>6</sub>] as an orange solid (0.87 g, 89%). X-ray quality crystals were grown by slow diffusion of *n*-pentane into a dichloromethane solution of the complex.

IR (KBr,  $\nu$  in cm<sup>-1</sup>): 1604 (m, Fe=C=C). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (121 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  in ppm): 89.0 (d, 2P, <sup>4</sup> $J_{PP} = 7$  Hz, dppe), -28.0 (t, 1P, <sup>4</sup> $J_{PP} = 7$  Hz, P(*p*-tolyl)<sub>2</sub>) -144.3 (sept, 1P, <sup>1</sup> $J_{PF} = 713$  Hz, PF<sub>6</sub>). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  in ppm): 7.61–6.84 (m, 28H,  $H_{Ar}$ ), 4.52 (m, 1H, C=CH–P), 2.74 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.44 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.33 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.48 (s, 15H, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>).

This vinylidene complex **56**[PF<sub>6</sub>] (0.87 g, 0.89 mmol) was dissolved in THF (20 mL), and DBU (0.2 mL, 1.3 mmol) was added dropwise. After 2 h of stirring, the solvent was removed and the residue was taken up with toluene and purified on pacified silica gel. After removal of the toluene, the red solid **53** was washed with *n*-pentane and dried *in vacuo* (0.7 g, 95%).

IR (KBr,  $\nu$  in cm<sup>-1</sup>): 1964 (s, C $\equiv$ C). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (121 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>,  $\delta$  in ppm): 100.0 (s, 2P, dppe), -20.1 (s, 1P, P(*p*-tolyl)<sub>2</sub>). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  in ppm): 7.96 (t, 4H,  $J = 8$  Hz,  $H_{Ar}$ ), 7.63 (t, 4H,  $J = 8$  Hz,  $H_{Ar}$ ), 7.21–6.93 (m, 20H,  $H_{Ar}$ ), 2.56 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.07 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.78 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.47 (s, 15H, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>). UV–vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $\lambda_{max}$  in nm, [ $10^{-3}$ · $\epsilon$  in M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>): 270 [26.8].

### Chemical oxidation of complex $\text{Fe}(\text{Cp}^*)(\text{dppe})\text{C}\equiv\text{C}-\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2$ (**53**)

Complex  $\text{Fe}(\text{Cp}^*)(\text{dppe})\text{C}\equiv\text{C}-\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2$  **53** (200 mg, 0.24 mmol) and  $[\text{FcH}][\text{PF}_6]$  (78 mg, 0.23 mmol) were dissolved in dichloromethane (20 mL) and stirred for 1 h. After concentration of the solution to ca 5 mL, the product was precipitated by addition of *n*-pentane, filtrated and dried *in vacuo* to afford **57** as a purple solid (210 mg, 94%). X-ray quality crystals were grown by slow diffusion of *n*-pentane into a dichloromethane solution of the complex.

IR (KBr,  $\nu$  in  $\text{cm}^{-1}$ ): 1849 (vs,  $\text{C}\equiv\text{C}-\text{P}$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (121 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  in ppm): 95.2 (s, 4P, dppe), -41.4 (s, 2P, P-P), -144.5 (sept, 2P,  $^1J_{\text{PF}_6} = 710$  Hz,  $\text{PF}_6$ ).  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  in ppm): 7.59–6.86 (m, 56H,  $H_{\text{Ar}}$ ), 2.46 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 2.38 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 1.24 (s, 30H,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ).

### Synthesis of compound $\text{TMS}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{P}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2$ (**59**)

A solution of TMSA (0.28 mL, 2 mmol) in THF (20 mL) was cooled to  $-90^\circ\text{C}$  and a solution of *n*-BuLi (1.25 mL, 2 mmol, 1.6 M in hexanes) was added dropwise. The solution was stirred for 30 min at  $-90^\circ\text{C}$  and a solution of chlorodi(*o*-tolyl)phosphine (500 mg, 2 mmol) in THF (10 mL) was added under argon. The reaction was stirred overnight and left to reach slowly the room temperature then quenched with water and the product was extracted with diethyl ether. The combined organic phases were washed twice with water and dried over anhydrous magnesium sulfate. Purification by column chromatography (silica gel, 4:1 hexane / dichloromethane) afforded the product as transparent oil (0.54 g, 87%).

HRMS: calc. for  $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{NaPSi}$ : 333.12044  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ , found 333.1203. IR (KBr,  $\nu$  in  $\text{cm}^{-1}$ ): 2096 (m,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (121 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  in ppm): -46.3 (s, 1P).  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  in ppm): 7.54–7.50 (m, 2H,  $H_{\text{Ar}}$ ), 7.33–7.19 (m, 6H,  $H_{\text{Ar}}$ ), 2.47 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 0.24 (s, 9H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

### Synthesis of compound $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{P}(\text{o}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2$ (**60**)

A mixture of potassium carbonate (0.72 g, 5.22 mmol) and  $\text{TMS}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{P}(\text{o}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2$  (**59**) (0.54 g, 1.74 mmol) in methanol (30 mL) was stirred for 4 h at room temperature. After removal of the solvent, the product was extracted with dichloromethane and filtered through a plug of silica. After removal of the solvent, the product was obtained as a white solid (0.4 g, 96%).

HRMS: calc. for  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{P}$ : 239.09896  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , found 239.0988. IR (KBr,  $\nu$  in  $\text{cm}^{-1}$ ): 3261 (s,  $\equiv\text{C}-\text{H}$ ), 2032 (w,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (121 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  in ppm): -47.9 (s, 1P).  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  in ppm): 7.55 (t, 2H,  $J = 6$  Hz,  $H_{\text{Ar}}$ ), 7.33–7.20 (m, 6H,  $J = 7$  Hz,  $H_{\text{Ar}}$ ), 3.23 (s, 1H,  $\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 2.48 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

### Synthesis of complex $\text{Fe}(\text{Cp}^*)(\text{dppe})\text{C}\equiv\text{C}-\text{P}(\text{o}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2$ (**58**)

Complex  $\text{Fe}(\text{Cp}^*)(\text{dppe})\text{Cl}$  (625 mg, 1 mmol),  $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{P}(\text{o}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2$  (**60**) (286 mg, 1.2 mmol), and  $\text{KPF}_6$  (184 mg, 1 mmol) were dissolved in THF (15 mL) and MeOH (15 mL) and stirred overnight at room temperature. After removal of the solvents, the residue was extracted with dichloromethane, concentrated and precipitated by addition of *n*-pentane. Filtration and drying *in vacuo* gave the corresponding vinylidene **61** $[\text{PF}_6]$  as an orange solid (0.90 g, 92%). X-ray quality crystals were grown by slow diffusion of *n*-pentane into a dichloromethane solution of the complex.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (121 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  in ppm): 89.3 (d, 2P,  $^4J_{\text{PP}} = 7$  Hz, dppe), -44.6 (t, 1P,  $^4J_{\text{PP}} = 7$  Hz,  $\text{P}(\text{o}-\text{tolyl})_2$ ) -144.3 (sept, 1P,  $^1J_{\text{PF}} = 713$  Hz,  $\text{PF}_6$ ).  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  in ppm): 7.61–6.98 (m, 28H,  $H_{\text{Ar}}$ ), 4.36 (m, 1H,  $\text{C}=\text{CH}-\text{P}$ ), 2.80 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.50 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.08 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.52 (s, 15H,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ).

This vinylidene complex **61** $[\text{PF}_6]$  (0.90 g, 0.92 mmol) was dissolved in THF (20 mL), and DBU (0.2 mL, 1.3 mmol) was added dropwise. After 2 h of stirring, the solvent was removed and the residue was taken up with toluene and purified on pacified silica gel. After removal of

the toluene, the orange solid **58** was washed with *n*-pentane and dried *in vacuo* (0.68 g, 89%). X-ray quality crystals were grown by slow diffusion of methanol into a dichloromethane solution of the complex.

HRMS: calc. for  $C_{52}H_{53}FeP_3$ : 826.27041  $[M]^+$ , found 826.2705. IR (KBr,  $\nu$  in  $cm^{-1}$ ): 1966 (s,  $C\equiv C$ ).  $^{31}P\{^1H\}$  NMR (121 MHz,  $CDCl_3$ ,  $\delta$  in ppm): 100.0 (s, 2P, dppe), -35.7 (s, 1P, *P*(*o*-tolyl) $_2$ ).  $^1H$  NMR (300 MHz,  $C_6D_6$ ,  $\delta$  in ppm): 7.94–7.84 (m, 6H,  $H_{Ar}$ ), 7.19–6.97 (m, 22H,  $H_{Ar}$ ), 2.54 (m, 2H,  $CH_2$ ), 2.34 (s, 6H,  $CH_3$ ), 1.79 (m, 2H,  $CH_2$ ), 1.46 (s, 15H,  $C_5(CH_3)_5$ ).

### Chemical oxidation of complex $Fe(Cp^*)(dppe)C\equiv C-P(o-C_6H_4CH_3)_2$ (**58**)

Complex  $Fe(Cp^*)(dppe)C\equiv C-P(p-C_6H_4CH_3)_2$  (**58**) (200 mg, 0.24 mmol) and  $[FcH][PF_6]$  (78 mg, 0.23 mmol) were dissolved in dichloromethane (20 mL) and stirred for 15 min. After was cooling to  $-90^\circ C$  and concentration of the solution to ca 5 mL, the product was precipitated by addition of *n*-pentane, filtrated and dried *in vacuo* to afford a green solid (0.19 g, 81%).

IR (Nujol,  $\nu$  in  $cm^{-1}$ ): 1898 (s,  $C\equiv C$ ).  $^1H$  NMR (300 MHz,  $CD_2Cl_2$ ,  $\delta$  in ppm): 19.1, 8.5, 8.1, 6.9, 6.8, 6.5, 5.9, 4.1, -3.6, -9.4.

### Synthesis of complex $Fe(Cp^*)(dppe)C\equiv C-P(O)(o-C_6H_4CH_3)_2$ (**63**)

Complex  $Fe(Cp^*)(dppe)C\equiv C-P(p-C_6H_4CH_3)_2$  (**58**) (200 mg, 0.24 mmol) was dissolved in THF (20 mL) and solution of  $H_2O_2$  35% wt. in water (30  $\mu L$ ) was added dropwise at room temperature. The mixture was stirred overnight then the solvent was removed. The residue was washed with *n*-pentane and dried *in vacuo* to give the product as an orange solid (200 mg, 99%). X-ray quality crystals were grown by slow diffusion of methanol into a dichloromethane solution of the complex.

HRMS: calc. for  $C_{52}H_{53}FeOP_3$ : 842.26532  $[M]^+$ , found 842.2657. IR (KBr,  $\nu$  in  $cm^{-1}$ ): 1965 (s,  $C\equiv C$ ), 1172 (s,  $P=O$ ). CV ( $CH_2Cl_2$ , 0.1 M *n*- $Bu_4NPF_6$ ,  $E^0$  in V,  $[\Delta E_p]$  in V): 0.11 [0.09].  $^{31}P\{^1H\}$  NMR (121 MHz,  $C_6D_6$ ,  $\delta$  in ppm): 99.4 (s, 2P, dppe) -5.2 (s, 1P,  $P=O$ ).  $^1H$  NMR

(300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>,  $\delta$  in ppm): 8.27–8.19 (m, 2H,  $H_{Ar}$ ), 7.99 (t, 4H,  $J = 8$  Hz,  $H_{Ar}$ ), 7.21–6.95 (m, 22H,  $H_{Ar}$ ), 2.85 (m, 2H,  $CH_2$ ), 2.50 (s, 6H,  $CH_3$ ), 1.87 (m, 2H,  $CH_2$ ), 1.40 (s, 15H, C<sub>5</sub>( $CH_3$ )<sub>5</sub>). UV–vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $\lambda_{max}$  in nm, [ $10^{-3}\epsilon$  in M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>]): 264 [20.2], 345 [5.1].

### Chemical oxidation of complex Fe(Cp\*)(dppe)C $\equiv$ C–P(O)(*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**63**)

Complex Fe(Cp\*)(dppe)C $\equiv$ C–P(O)(*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**63**) (93 mg, 0.11 mmol) and [FcH][PF<sub>6</sub>] (33 mg, 0.1 mmol) were dissolved in dichloromethane (5 mL) and stirred for 1 hour. The product was then precipitated by addition of *n*-pentane. Filtration and drying *in vacuo* afforded a brown solid (91 mg, 92%).

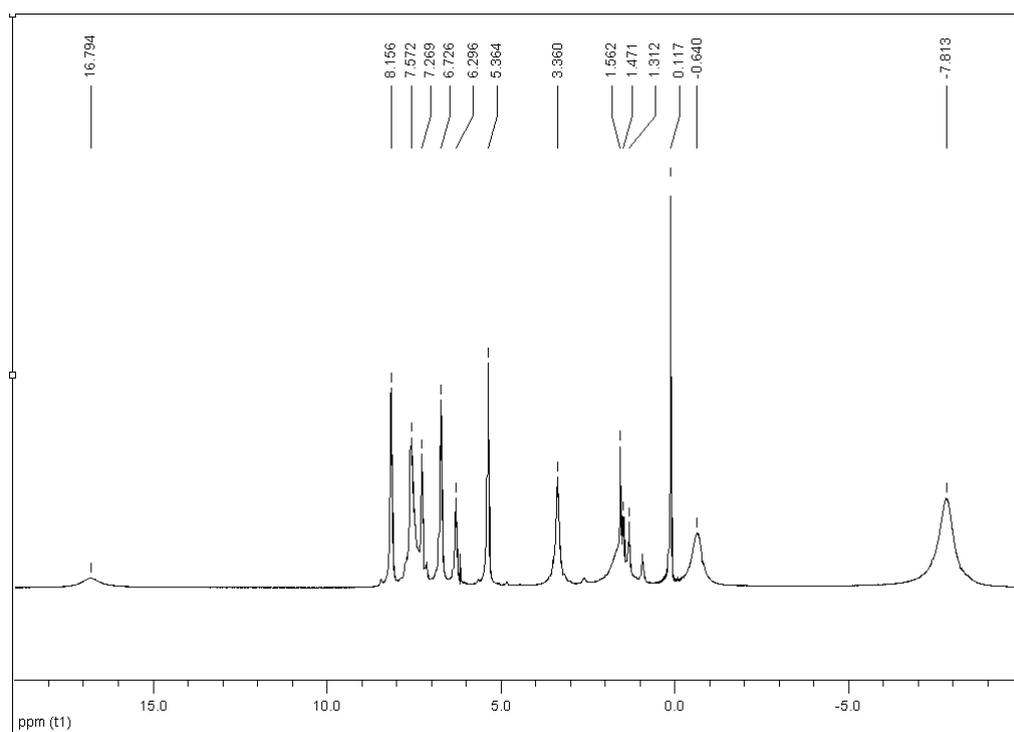
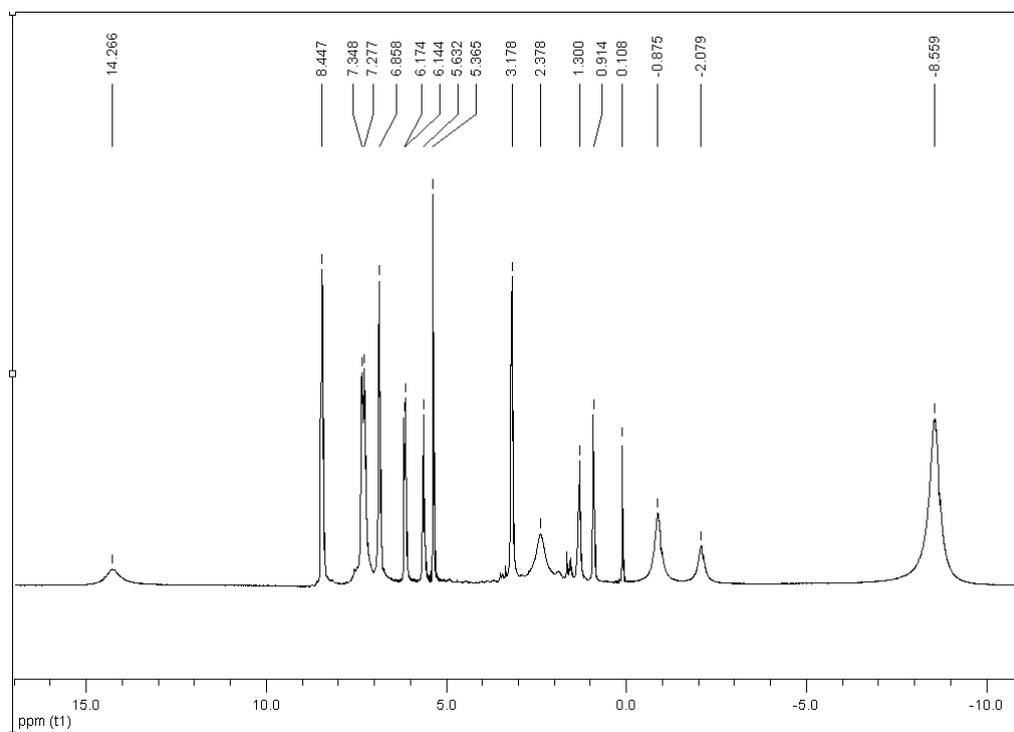
IR ( $\nu$ , KBr, cm<sup>-1</sup>): 1984 (s, C $\equiv$ C). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $\delta$  in ppm): 15.5, 8.4, 8.1, 7.3, 7.0, 6.7, 6.3, 3.3, 3.2, –0.4, –0.6, –8.5. CV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 0.1 M *n*-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>, E<sup>0</sup> in V, [ $\Delta E_p$  in V]): 0.11 [0.09]. UV–vis–near–IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $\lambda_{max}$  in nm, [ $10^{-3}\epsilon$  in M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>]): 261 [31.3], 286 (sh) [20.1], 409 [3.0], 447 [2.8], 519 [2.5], 1990 [0.03]. ESR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/1,2-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>, 77 K,  $g$  factor):  $g_1 = 1.959$ ,  $g_2 = 2.020$ ,  $g_3 = 2.579$ .

### Reaction of complexes **44** and **57**

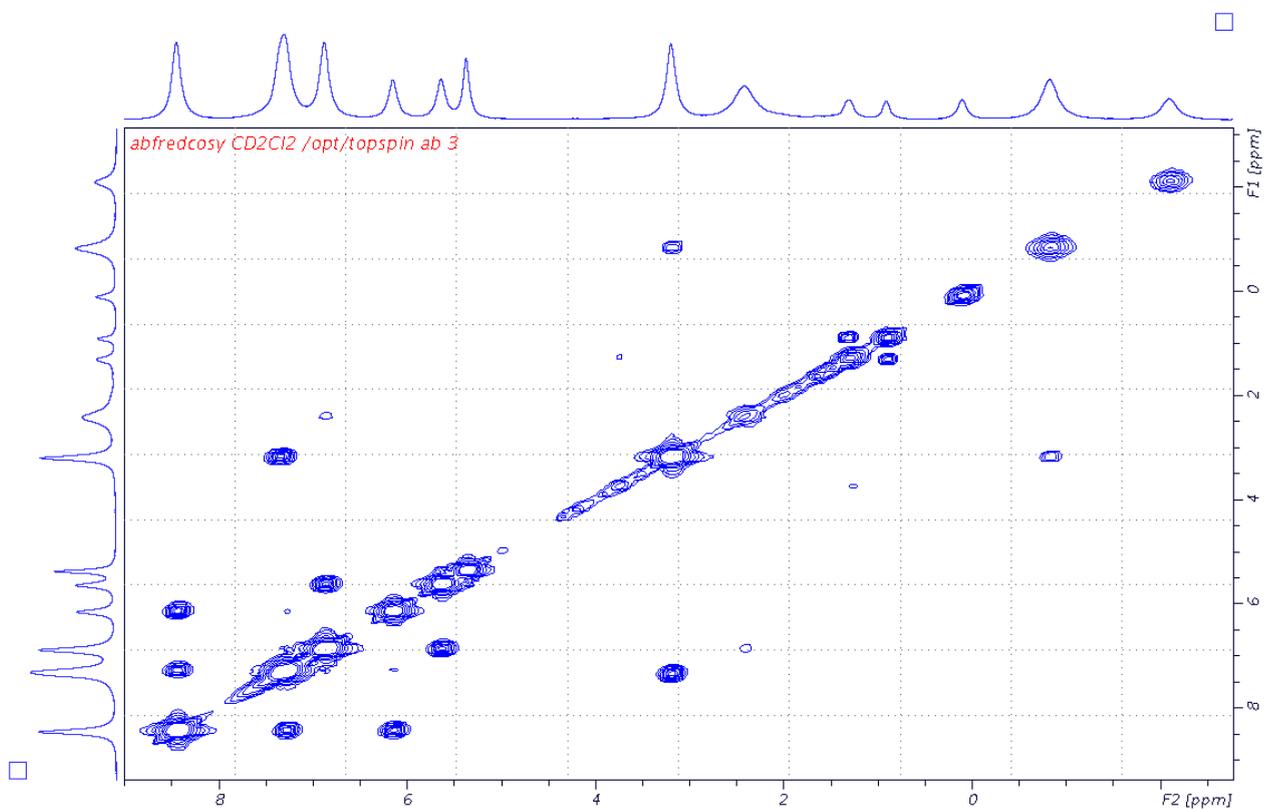
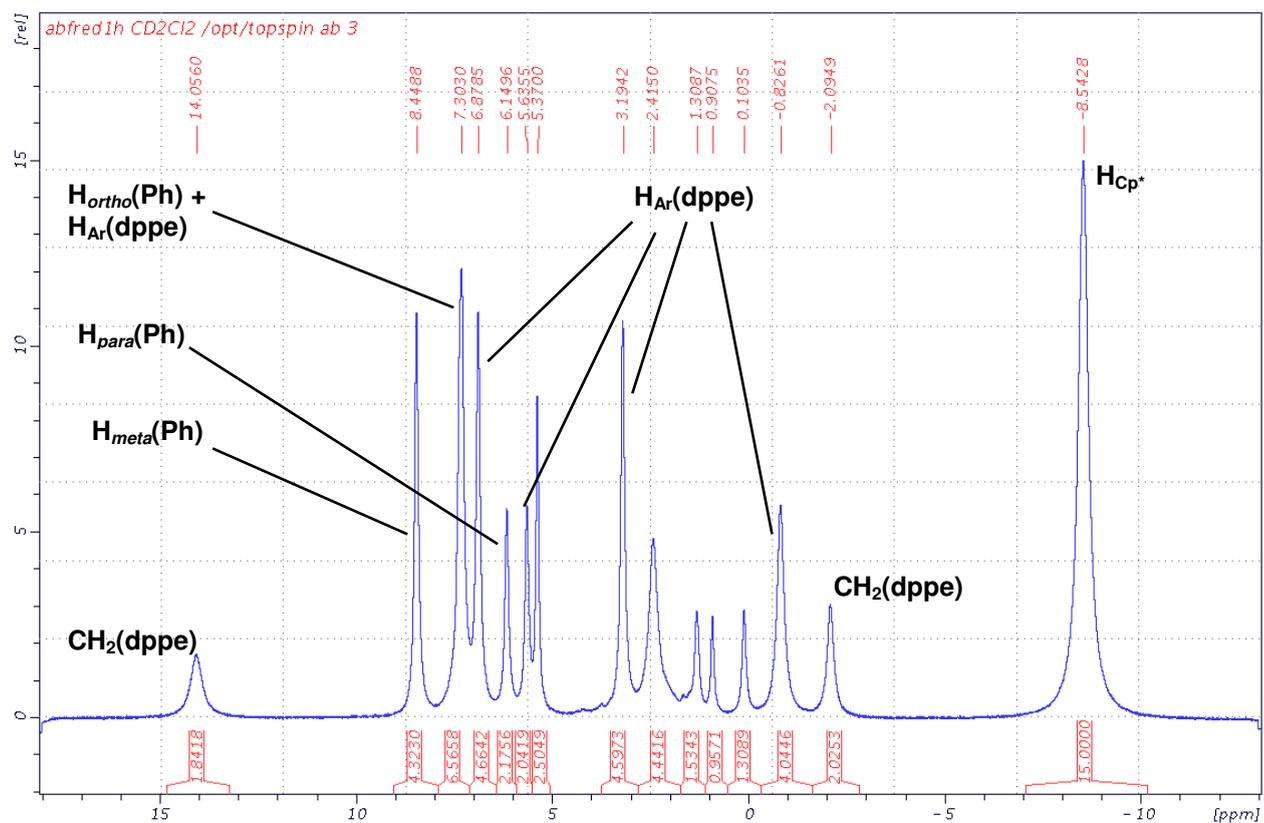
A solution of complex **44** (20 mg, 0.01 mmol) in dry CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.5 mL) was added under argon to a solution of complex **57** (20 mg, 0.01 mmol) in dry CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.5 mL) and the mixture was left to react for 2h and checked by NMR spectroscopy.

### XIII. Annexes

#### A. Paramagnetic $^1\text{H}$ NMR spectra of complexes $50[\text{PF}_6]$ and $51[\text{PF}_6]$

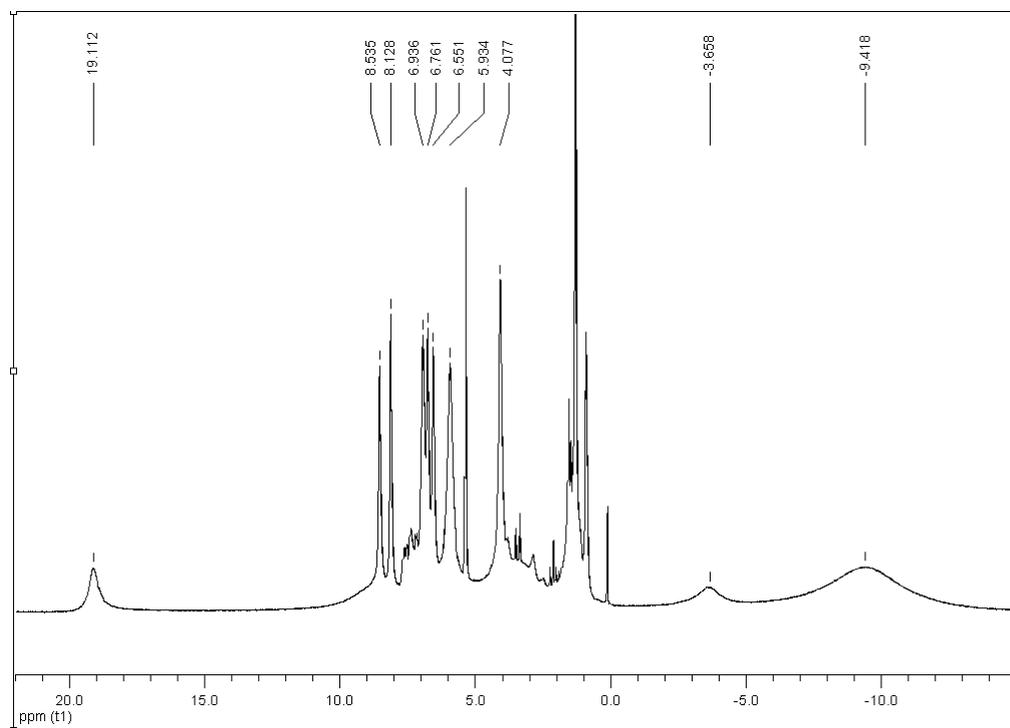


## B. 2D NMR spectrum of complex 50[PF<sub>6</sub>]

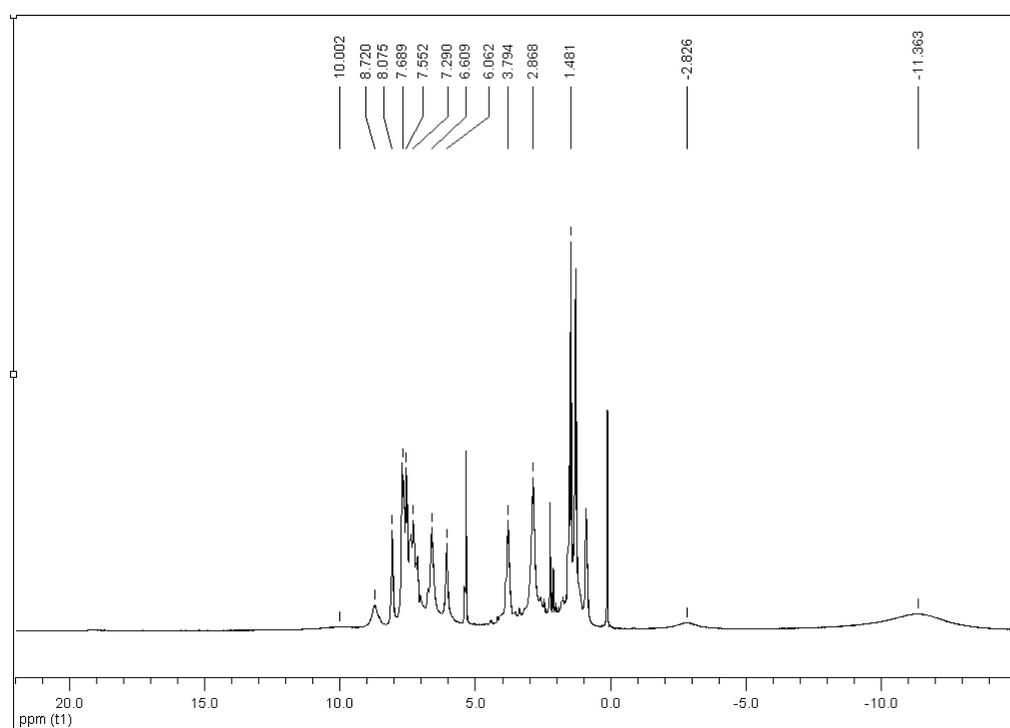


### C. Paramagnetic $^1\text{H}$ NMR spectra of complexes **58**[PF<sub>6</sub>] and **62**

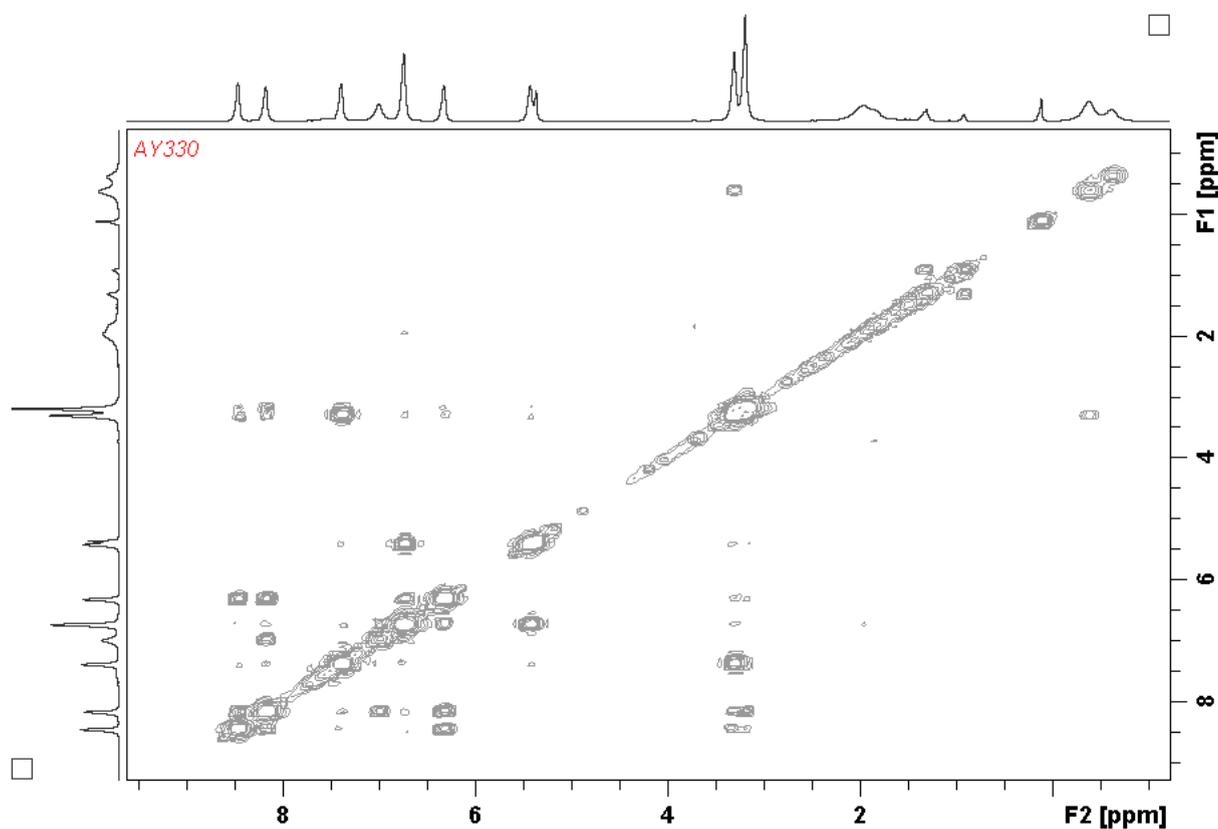
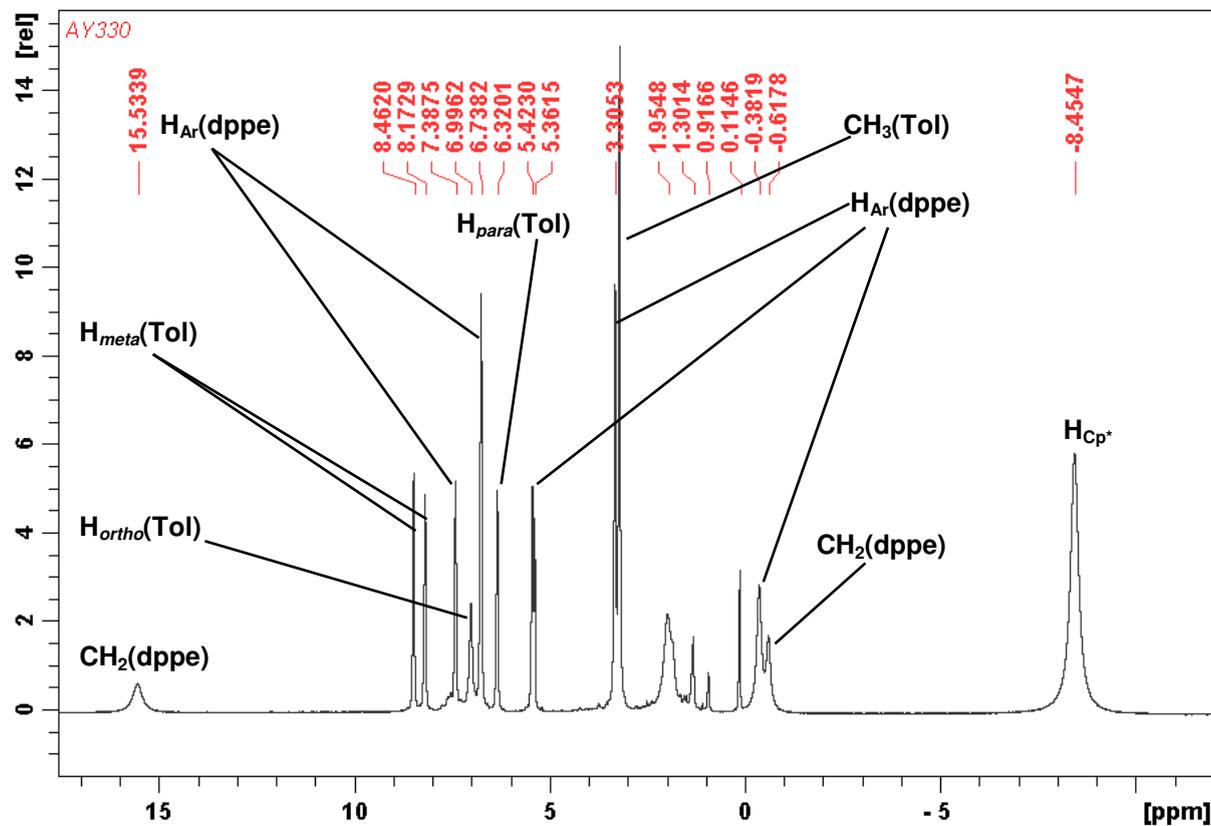
Spectrum of compound **58**[PF<sub>6</sub>]:



Spectrum of compound **62**:

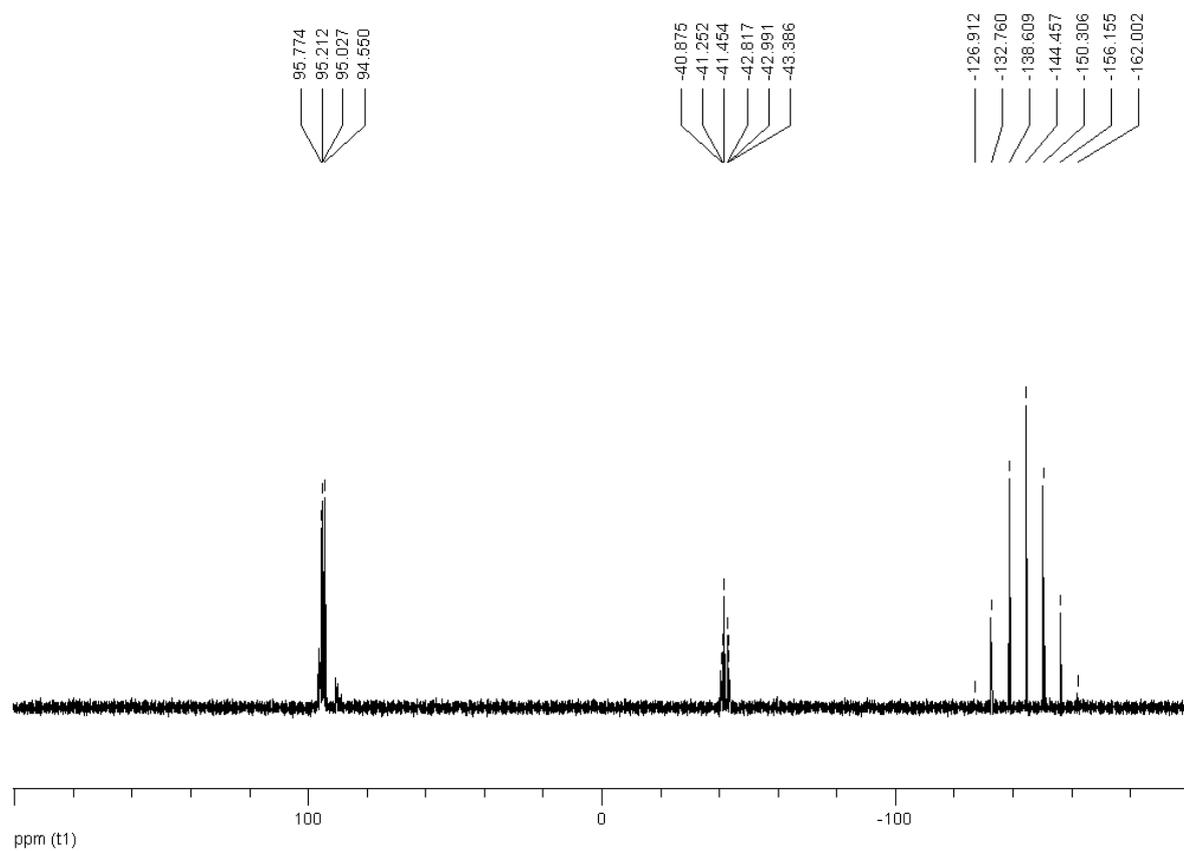


### D. $^1\text{H}$ and 2D NMR spectra of complex 63[PF<sub>6</sub>]



## E. $^{31}\text{P}$ NMR spectrum of the dimers mixture

Full width spectrum:



## F. DFT Calculations

**Computational details.** Calculations were performed with the GAUSSIAN 09 series of programs.<sup>1</sup> Density Functional Theory (DFT) was applied using B3PW91 functional.<sup>2</sup> The Stuttgart-Dresden pseudo-potentials, in combination with their optimized valence basis set, were employed for iron<sup>3</sup> and phosphorus<sup>4</sup> centers (supplemented by a d polarization function in the latter case),<sup>5</sup> associated with the 6-31G(d,p) basis set on all other atoms.<sup>6</sup> The minima were characterized by full vibration frequencies calculations. Enthalpies and Gibbs free energies, including zero-point and thermal corrections, were obtained from single point calculations on optimized structures using standard statistical procedures. Finally, solvent effects (dichloromethane) were included by means of SMD single point calculations<sup>7</sup> on the gas-phase optimized structures. The electronic structure was analyzed using the Natural Bond Orbital (NBO 5.9) technique.<sup>8</sup> Two series of complexes were considered. For computational economy purposes, we first replaced Cp\* rings by Cp and substituted dppe aryl groups by hydrogen atoms, leading to the so-called dhpe ligands. These simplified ligands gave geometric parameters in reasonable agreement with experimental data and enabled us to compute NPA charges for all structures, even the dimer **44**<sup>2+</sup>. For this reason, we based our discussion of charges and spin densities on these model structures. The experimental ligands were also explicitly considered. The optimized structures are closer to the available crystal geometries but the influence of the ligands on the electronic structure appears to be rather small (therefore allowing us to discuss its evolution from the model complexes).

---

<sup>1</sup> Gaussian 09, Revision B.01: M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2010**.

<sup>2</sup> (a) A. D. Becke *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098-3100. (b) J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 6671-6687. (c) J. P. Perdew, K. Burke, Y. Wang *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 16533-16539. (d) A. D. Becke *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652.

<sup>3</sup> (a) M. Dolg, U. Wedig, H. Stoll, H. Preuss *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 866-872. (b) J.M.L. Martin, A. Sundermann *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 3408-3420.

<sup>4</sup> A. Bergner, M. Dolg, W. Küchle, H. Stoll, H. Preuß *Mol. Phys.* **1993**, *80*, 1431-1441.

<sup>5</sup> A. Höllwarth, M. Böhme, S. Dapprich, A. W. Ehlers, A. Gobbi, V. Jonas, K. F. Köhler, R. Stegmann, A. Veldkamp, G. Frenking *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *208*, 237-240.

<sup>6</sup> (a) R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 724-728. (b) W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257-2261. (c) P. C. Hariharan, J. A. Pople *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213-222. (d) M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. DeFrees, J. A. Pople *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3654-3665

<sup>7</sup> A. V. Marenich, C. J. Cramer, D. G. Truhlar *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 6378-6396.

<sup>8</sup> NBO 5.9: E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, F. Weinhold **2009**, <http://www.chem.wisc.edu/~nbo5>.

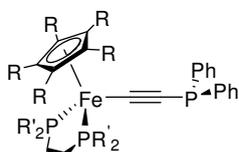
### Energies (kcal/mol) and three lower frequencies.

	<i>E</i>	<i>H</i>	<i>G</i>	<i>E</i> <sup>SMD</sup>	<i>Frequencies (cm<sup>-1</sup>)</i>		
					1	2	3
<b><i>Simplified ligands (R=R'=H)</i></b>							
<b>39</b>	-957,388083	-956,987196	-957,073254	-957,421344	7.9902	18.3186	24.2788
<b>39<sup>+</sup></b>	-957,183745	-956,781774	-956,870708	-957,269698	3.2845	15.2415	19.0745
<b>44<sup>2+</sup></b>	-1914,342707	-1913,534996	-1913,683004	-1914,541646	8.4222	14.8774	15.8518
<b><i>Real ligands (R=Me and R'=Ph)</i></b>							
<b>39</b>	-2077,778683	-2076,879352	-2077,021582	-2077,832333	11.1503	19.3189	22.0913
<b>39<sup>+</sup></b>	-2077,601544	-2076,701377	-2076,846597	-2077,694947	9.8996	16.0052	18.3263
<b>44<sup>2+</sup></b>	-4155,135082	-4153,330151	-4153,586569	-4155,348106	6.6811	9.4038	13.7534

### Spin multiplicity and spin contamination.

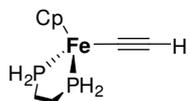
	<i>2S+1</i>	<i>&lt;S<sup>2</sup>&gt;</i>	
		<i>Before annihilation</i>	<i>After annihilation</i>
<b><i>Simplified ligands (R=R'=H)</i></b>			
<b>39<sup>+</sup></b>	2	0.7933	0.7514
<b><i>Real ligands (R=Me and R'=Ph)</i></b>			
<b>39<sup>+</sup></b>	2	0.8186	0.7535

### Optimized geometries of 39.

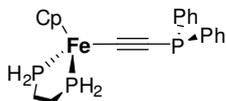


	<b>X-Ray (1a)</b>	<b>Simplified Ligands</b>	<b>Real Ligands</b>
		<i>R=R'=H</i>	<i>R=Me and R'=Ph</i>
<b>Fe1-(centroid)</b>	1.742	1.716	1.758
<b>Fe1-P1</b>	2.1898(5)	2.188	2.245
<b>Fe1-P2</b>	2.1760(5)	2.188	2.237
<b>Fe1-C37</b>	1.892(2)	1.888	1.889
<b>C37-C38</b>	1.229(3)	1.239	1.243
<b>C38-P3</b>	1.753(2)	1.770	1.771

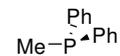
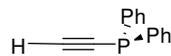
<b>P1-Fe1-P2</b>	86.30(2)	86.49	85.73
<b>Fe1-C37-C38</b>	178.22(16)	176.88	177.63
<b>C37-C38-P3</b>	167.65(18)	175.08	168.21



(simplified ligands)



(simplified ligands)



Distances (Å)

Fe-C37	1.90
C37-C38	1.23

Fe-C37	1.89
C37-C38	1.24
C38-P3	1.77

C37-C38	1.22
C38-P3	1.79

C38-P3	1.87
--------	------

NPA Charges

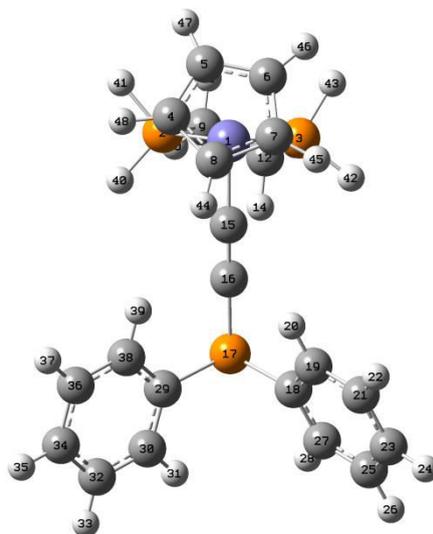
Fe	-0.13
C37	-0.28
C38	-0.44

Fe	-0.13
C37	-0.19
C38	-0.64
P3	+0.96

C37	-0.20
C38	-0.44
P3	+0.98

P3	+0.95
----	-------

Simplified ligands (R=R'=H)

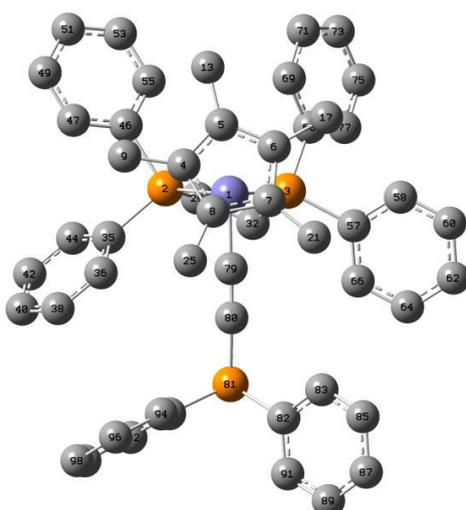


Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	26	0	6.604817	3.037450	4.702612
2	15	0	4.766682	3.086351	3.516909
3	15	0	6.180693	5.126216	5.198809
4	6	0	6.824258	0.955809	4.856236
5	6	0	6.141271	1.456601	6.016712
6	6	0	7.003163	2.377174	6.657879
7	6	0	8.219304	2.461597	5.908617
8	6	0	8.100926	1.569009	4.805643
9	6	0	3.930872	4.774662	3.625428
10	1	0	3.379258	4.999800	2.708644
11	1	0	3.206087	4.699133	4.443612
12	6	0	4.985375	5.835920	3.937521
13	1	0	4.538368	6.766961	4.296881
14	1	0	5.593802	6.053182	3.055501

15	6	0	7.408142	3.816510	3.181577
16	6	0	7.887214	4.375078	2.185249
17	15	0	8.449585	5.263714	0.761801
18	6	0	10.180073	5.766861	1.273995
19	6	0	10.901973	5.108928	2.275033
20	1	0	10.442575	4.270958	2.792603
21	6	0	12.186459	5.531302	2.609986
22	1	0	12.739651	5.012584	3.389301
23	6	0	12.765738	6.614463	1.947214
24	1	0	13.767970	6.942562	2.210190
25	6	0	12.050816	7.279021	0.952654
26	1	0	12.491624	8.129605	0.438987
27	6	0	10.760938	6.861044	0.623882
28	1	0	10.197869	7.396384	-0.137833
29	6	0	8.862150	3.874580	-0.426411
30	6	0	9.274316	4.220876	-1.719111
31	1	0	9.364910	5.269255	-1.995911
32	6	0	9.571712	3.234163	-2.656575
33	1	0	9.897093	3.517065	-3.654466
34	6	0	9.441448	1.887082	-2.318305
35	1	0	9.665718	1.116303	-3.050963
36	6	0	9.016860	1.535837	-1.037782
37	1	0	8.911683	0.487455	-0.768594
38	6	0	8.730460	2.523483	-0.095441
39	1	0	8.401891	2.257272	0.905986
40	1	0	4.835726	2.876153	2.106915
41	1	0	3.648702	2.229285	3.780817
42	1	0	7.213204	6.110799	5.202897
43	1	0	5.550482	5.511958	6.431553
44	1	0	8.834335	1.435059	4.022724
45	1	0	9.073432	3.083216	6.139058
46	1	0	6.772337	2.938658	7.554502
47	1	0	5.148233	1.178416	6.344264
48	1	0	6.439798	0.230017	4.151893

-

### Real Ligands (R=Me and R'=Ph)

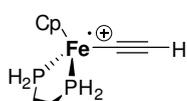


Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	26	0	0.005806	-0.416947	-0.295361
2	15	0	-0.192645	-0.049351	1.910202

3	15	0	2.212196	-0.291314	0.051759
4	6	0	-1.886736	-1.370565	-0.617896
5	6	0	-0.844946	-2.362556	-0.678709
6	6	0	0.027200	-1.996954	-1.747941
7	6	0	-0.444345	-0.776766	-2.324988
8	6	0	-1.652781	-0.410377	-1.637958
9	6	0	-3.112489	-1.468360	0.237783
10	1	0	-3.476282	-0.487983	0.556449
11	1	0	-2.927165	-2.062976	1.134804
12	1	0	-3.924640	-1.956761	-0.317025
13	6	0	-0.867036	-3.668933	0.058325
14	1	0	-1.706486	-4.288515	-0.284648
15	1	0	-0.977368	-3.542219	1.139453
16	1	0	0.042524	-4.248923	-0.121375
17	6	0	1.145328	-2.825563	-2.302077
18	1	0	1.689472	-3.374716	-1.530039
19	1	0	1.865243	-2.209599	-2.845634
20	1	0	0.747173	-3.562769	-3.011540
21	6	0	0.105299	-0.091122	-3.535745
22	1	0	1.193796	-0.174925	-3.594306
23	1	0	-0.141322	0.972711	-3.522359
24	1	0	-0.312385	-0.518995	-4.457408
25	6	0	-2.556315	0.716825	-2.025658
26	1	0	-3.057608	0.493424	-2.976042
27	1	0	-1.996469	1.648238	-2.142019
28	1	0	-3.335927	0.884113	-1.277747
29	6	0	1.497584	0.469737	2.602567
30	1	0	1.354341	1.266226	3.337746
31	1	0	1.913135	-0.394731	3.127571
32	6	0	2.431607	0.907624	1.478229
33	1	0	3.475253	0.931423	1.805899
34	1	0	2.146832	1.892526	1.104097
35	6	0	-1.314904	1.297658	2.545392
36	6	0	-2.195153	1.950570	1.680381
37	1	0	-2.172780	1.710872	0.623608
38	6	0	-3.057618	2.937406	2.160885
39	1	0	-3.720702	3.452240	1.472043
40	6	0	-3.044465	3.280739	3.510267
41	1	0	-3.711771	4.053430	3.882468
42	6	0	-2.165454	2.636737	4.382236
43	1	0	-2.149277	2.900352	5.436553
44	6	0	-1.307993	1.650099	3.902895
45	1	0	-0.644385	1.139310	4.596355
46	6	0	-0.679151	-1.420955	3.094897
47	6	0	-1.989927	-1.512771	3.585409
48	1	0	-2.716920	-0.749374	3.327626
49	6	0	-2.371875	-2.562803	4.419407
50	1	0	-3.393003	-2.608468	4.788680
51	6	0	-1.450003	-3.541109	4.786662
52	1	0	-1.745670	-4.355091	5.442778
53	6	0	-0.143927	-3.462269	4.307467
54	1	0	0.588071	-4.215032	4.588087
55	6	0	0.234711	-2.416298	3.466540
56	1	0	1.255522	-2.389880	3.098903
57	6	0	3.346005	0.357741	-1.274678
58	6	0	4.055126	-0.535195	-2.091942
59	1	0	3.992792	-1.603805	-1.909942
60	6	0	4.863950	-0.067076	-3.125581
61	1	0	5.407247	-0.775543	-3.745423
62	6	0	4.981739	1.302760	-3.356525
63	1	0	5.615014	1.669563	-4.159746
64	6	0	4.283759	2.198410	-2.549282

65	1	0	4.361163	3.267689	-2.723128
66	6	0	3.468316	1.731429	-1.518643
67	1	0	2.911354	2.442101	-0.919543
68	6	0	3.245526	-1.719676	0.686343
69	6	0	2.645305	-2.947818	0.971956
70	1	0	1.582492	-3.065604	0.789885
71	6	0	3.391381	-4.007005	1.494712
72	1	0	2.906479	-4.956419	1.706293
73	6	0	4.751699	-3.844164	1.742186
74	1	0	5.336067	-4.665485	2.148022
75	6	0	5.362948	-2.619709	1.465197
76	1	0	6.424396	-2.485391	1.655906
77	6	0	4.617207	-1.567712	0.939958
78	1	0	5.109484	-0.626037	0.711769
79	6	0	0.144906	1.455530	-0.503560
80	6	0	0.197408	2.685429	-0.674098
81	15	0	0.462841	4.435024	-0.607251
82	6	0	0.768310	4.893092	-2.393423
83	6	0	1.054883	3.942293	-3.376151
84	1	0	1.038556	2.889719	-3.108870
85	6	0	1.360514	4.340284	-4.678920
86	1	0	1.578956	3.588123	-5.433117
87	6	0	1.380311	5.692369	-5.014289
88	1	0	1.614164	6.001744	-6.029584
89	6	0	1.099560	6.648772	-4.036569
90	1	0	1.113563	7.706205	-4.288616
91	6	0	0.804259	6.252420	-2.735035
92	1	0	0.589369	7.005792	-1.980052
93	6	0	-1.264022	5.137798	-0.412862
94	6	0	-2.306966	4.863585	-1.306813
95	1	0	-2.124536	4.213570	-2.157990
96	6	0	-3.565108	5.430481	-1.120495
97	1	0	-4.365871	5.213543	-1.823261
98	6	0	-3.795974	6.286202	-0.039957
99	1	0	-4.776479	6.734067	0.100125
100	6	0	-2.763530	6.569278	0.851068
101	1	0	-2.935085	7.237215	1.691350
102	6	0	-1.503862	5.995618	0.664352
103	1	0	-0.698952	6.213978	1.362106

### Optimized geometries of 39<sup>+</sup>.



(simplified ligands)

#### Distances (Å)

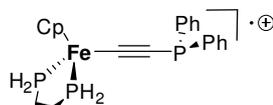
Fe-C37	1.87
C37-C38	1.23

#### NPA Charges

Fe	+0.24
C37	-0.35
C38	-0.24

#### Natural Spin Densities

Fe	+1.02
C37	-0.10
C38	+0.21

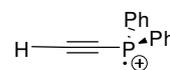


(simplified ligands)

Fe-C37	1.84
C37-C38	1.24
C38-P3	1.77

Fe	+0.13
C37	-0.24
C38	-0.46
P3	+1.05

Fe	+0.83
C37	-0.05
C38	+0.20
P3	+0.08

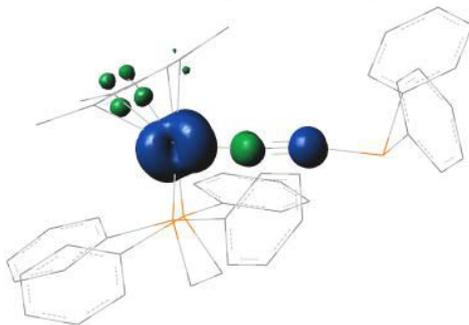


C37-C38	1.22
C38-P3	1.73

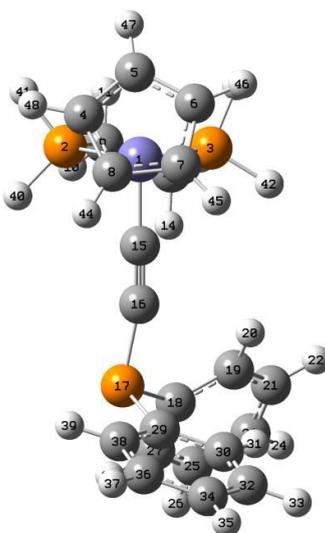
C37	0.00
C38	-0.53
P3	+1.44

C37	+0.21
C38	-0.09
P3	+0.57

- Mulliken spin densities for **39**<sup>+</sup> (real ligands), the putative first oxidation product of **39**.



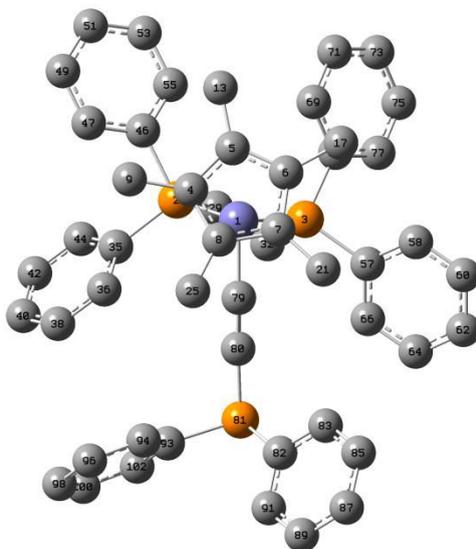
- Simplified Ligands (R=R'=H)



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	26	0	6.355707	2.751926	4.396405
2	15	0	4.793689	4.324251	4.085381
3	15	0	7.428183	4.345395	5.524053
4	6	0	4.980746	1.153349	4.446578
5	6	0	5.452510	1.417897	5.770482
6	6	0	6.859588	1.203202	5.771090
7	6	0	7.257472	0.825329	4.458019
8	6	0	6.093905	0.788922	3.640547
9	6	0	5.354589	5.988823	4.751569
10	1	0	4.992378	6.792405	4.105599
11	1	0	4.871831	6.103987	5.727261
12	6	0	6.877618	6.009208	4.888867
13	1	0	7.214868	6.807771	5.554753
14	1	0	7.365074	6.132393	3.917864
15	6	0	7.197421	3.412293	2.901386
16	6	0	7.754508	3.861482	1.883025
17	15	0	8.254045	4.456512	0.295030
18	6	0	9.299427	5.925144	0.713601
19	6	0	10.008644	6.058943	1.915240
20	1	0	9.972052	5.261406	2.652710
21	6	0	10.771650	7.200095	2.155719
22	1	0	11.326371	7.294780	3.085373
23	6	0	10.835436	8.214001	1.199254
24	1	0	11.433018	9.101251	1.387062

25	6	0	10.133596	8.086427	0.001613
26	1	0	10.180085	8.874110	-0.744599
27	6	0	9.363638	6.949598	-0.239383
28	1	0	8.808791	6.860408	-1.169956
29	6	0	9.440191	3.153954	-0.297659
30	6	0	10.817441	3.196929	-0.058901
31	1	0	11.249597	4.016058	0.507787
32	6	0	11.640074	2.190279	-0.561563
33	1	0	12.710127	2.228912	-0.378024
34	6	0	11.095189	1.140036	-1.300175
35	1	0	11.741048	0.360248	-1.693282
36	6	0	9.723451	1.099378	-1.546360
37	1	0	9.297735	0.291328	-2.134345
38	6	0	8.897764	2.108998	-1.055512
39	1	0	7.831950	2.089147	-1.270168
40	1	0	4.428652	4.568807	2.735932
41	1	0	3.496530	4.187104	4.659791
42	1	0	8.846287	4.386118	5.459065
43	1	0	7.251303	4.457565	6.936516
44	1	0	6.069562	0.563641	2.583164
45	1	0	8.269441	0.630958	4.129204
46	1	0	7.517993	1.312889	6.623559
47	1	0	4.847349	1.694489	6.623411
48	1	0	3.951474	1.207665	4.115709

- Real Ligands (R=Me and R'=Ph)

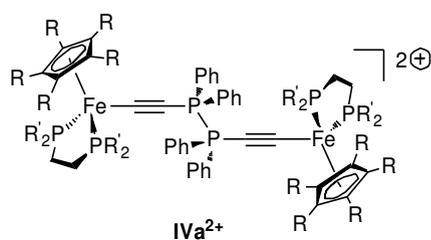


Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	26	0	0.005590	-0.334621	-0.280329
2	15	0	-0.203262	-0.087934	2.047722
3	15	0	2.266995	-0.182898	0.162437
4	6	0	-1.844974	-1.296428	-0.693916
5	6	0	-0.834602	-2.324722	-0.677219
6	6	0	0.096639	-2.037428	-1.716418
7	6	0	-0.303123	-0.816973	-2.351732
8	6	0	-1.527384	-0.380937	-1.744005
9	6	0	-3.122078	-1.325663	0.084990
10	1	0	-3.467927	-0.324000	0.351711

11	1	0	-3.021646	-1.908211	1.002296
12	1	0	-3.910505	-1.794300	-0.517341
13	6	0	-0.917165	-3.592225	0.116606
14	1	0	-1.773084	-4.185585	-0.227417
15	1	0	-1.054351	-3.413474	1.186179
16	1	0	-0.027124	-4.210699	-0.017228
17	6	0	1.198390	-2.930757	-2.190528
18	1	0	1.705283	-3.452144	-1.376520
19	1	0	1.945931	-2.378711	-2.762694
20	1	0	0.778794	-3.692566	-2.859615
21	6	0	0.343834	-0.191919	-3.544350
22	1	0	1.428263	-0.324326	-3.539650
23	1	0	0.137923	0.878663	-3.589453
24	1	0	-0.044001	-0.647951	-4.464049
25	6	0	-2.382733	0.748218	-2.219681
26	1	0	-3.018567	0.405539	-3.045402
27	1	0	-1.778901	1.584383	-2.575493
28	1	0	-3.040327	1.118833	-1.430101
29	6	0	1.487902	0.374009	2.740215
30	1	0	1.340867	1.090984	3.552189
31	1	0	1.933267	-0.526956	3.169468
32	6	0	2.380306	0.945371	1.645370
33	1	0	3.421228	1.019973	1.973704
34	1	0	2.029743	1.930002	1.329024
35	6	0	-1.299125	1.280611	2.643975
36	6	0	-2.065436	2.051244	1.767273
37	1	0	-1.996045	1.884232	0.698940
38	6	0	-2.878129	3.073425	2.259863
39	1	0	-3.452335	3.680498	1.567108
40	6	0	-2.929722	3.329108	3.627145
41	1	0	-3.559404	4.128052	4.007641
42	6	0	-2.166916	2.562101	4.509355
43	1	0	-2.203405	2.757276	5.577178
44	6	0	-1.357202	1.541034	4.022758
45	1	0	-0.784213	0.938027	4.722442
46	6	0	-0.758291	-1.495023	3.130277
47	6	0	-2.108362	-1.586645	3.502506
48	1	0	-2.807545	-0.811397	3.206257
49	6	0	-2.558784	-2.649516	4.282750
50	1	0	-3.605945	-2.699039	4.566828
51	6	0	-1.668971	-3.633699	4.710299
52	1	0	-2.018998	-4.456657	5.326277
53	6	0	-0.325279	-3.548641	4.351571
54	1	0	0.378853	-4.303395	4.689714
55	6	0	0.127634	-2.491174	3.563286
56	1	0	1.178407	-2.457868	3.295142
57	6	0	3.389498	0.540294	-1.113264
58	6	0	4.012039	-0.310212	-2.038624
59	1	0	3.868039	-1.384599	-1.974688
60	6	0	4.851382	0.209975	-3.021262
61	1	0	5.331487	-0.460038	-3.728675
62	6	0	5.085520	1.583168	-3.084987
63	1	0	5.745115	1.988541	-3.846569
64	6	0	4.478689	2.432760	-2.161938
65	1	0	4.660662	3.502477	-2.201288
66	6	0	3.629952	1.917919	-1.182426
67	1	0	3.158588	2.599749	-0.483260
68	6	0	3.238116	-1.652911	0.751421
69	6	0	2.583928	-2.843364	1.077375
70	1	0	1.509909	-2.911079	0.940536
71	6	0	3.297798	-3.933507	1.578814
72	1	0	2.777729	-4.855566	1.822933

73	6	0	4.675351	-3.836717	1.760269
74	1	0	5.235018	-4.683555	2.146400
75	6	0	5.336547	-2.648958	1.442687
76	1	0	6.410512	-2.569378	1.583750
77	6	0	4.625488	-1.562496	0.939952
78	1	0	5.154550	-0.649079	0.683363
79	6	0	0.214050	1.528740	-0.549656
80	6	0	0.278227	2.738963	-0.794937
81	15	0	0.594134	4.497509	-0.953439
82	6	0	0.572168	4.713048	-2.805440
83	6	0	1.147073	3.751516	-3.644288
84	1	0	1.521672	2.823259	-3.222126
85	6	0	1.247289	3.981381	-5.015849
86	1	0	1.691962	3.225012	-5.657316
87	6	0	0.782790	5.176232	-5.563633
88	1	0	0.860211	5.354579	-6.632243
89	6	0	0.222295	6.143479	-4.730601
90	1	0	-0.139513	7.078974	-5.148162
91	6	0	0.121104	5.917791	-3.358729
92	1	0	-0.320835	6.679968	-2.722734
93	6	0	-1.054848	5.221908	-0.472346
94	6	0	-2.252996	4.908828	-1.128757
95	1	0	-2.246283	4.199987	-1.951523
96	6	0	-3.442772	5.525085	-0.749139
97	1	0	-4.366071	5.287806	-1.271078
98	6	0	-3.447183	6.460724	0.289349
99	1	0	-4.374454	6.949126	0.575964
100	6	0	-2.260151	6.776165	0.946460
101	1	0	-2.257708	7.509267	1.748125
102	6	0	-1.066935	6.158948	0.565641
103	1	0	-0.139291	6.412657	1.072427

### Optimized geometries of 44<sup>2+</sup>.



**X-Ray**  
(44)

**Simplified Ligands**  
*R=R'=H*

**Real Ligands**  
*R=Me and R'=Ph*

<b>Fe1-(centroid)</b>	1.777	1.727	1.785
<b>Fe1-P1</b>	2.2228(17)	2.203	2.264
<b>Fe1-P2</b>	2.2128(17)	2.211	2.268
<b>Fe1-C37</b>	1.826(6)	1.823	1.824
<b>C37-C38</b>	1.237(8)	1.254	1.266
<b>C38-P3</b>	1.706(7)	1.696	1.699
<b>P1-Fe1-P2</b>	84.79(6)	85.61	84.63
<b>Fe1-C37-C38</b>	175.9(6)	177.41	175.05

<b>C37-C38-P3</b>	157.1(6)	172.03	162.16
<b>C38-P3-P3'</b>	109.2(3)	109.21	113.07
<b>P3-P3'</b>	2.264(4)	2.353	2.364



(simplified ligands)

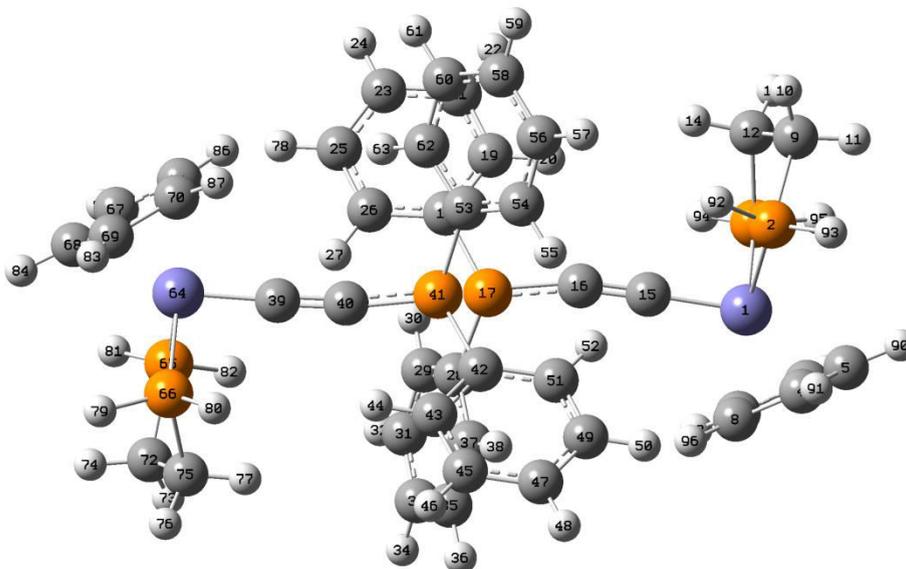
Distances (Å)

Fe-C37	1.82	C37-C38	1.21
C37-C38	1.25	C38-P3	1.75
C38-P3	1.70		

NPA Charges

Fe	-0.14	C37	0.01
C37	+0.06	C38	-0.55
C38	-0.84	P3	+1.46
P3	+1.45		

Simplified Ligands (R=R'=H)



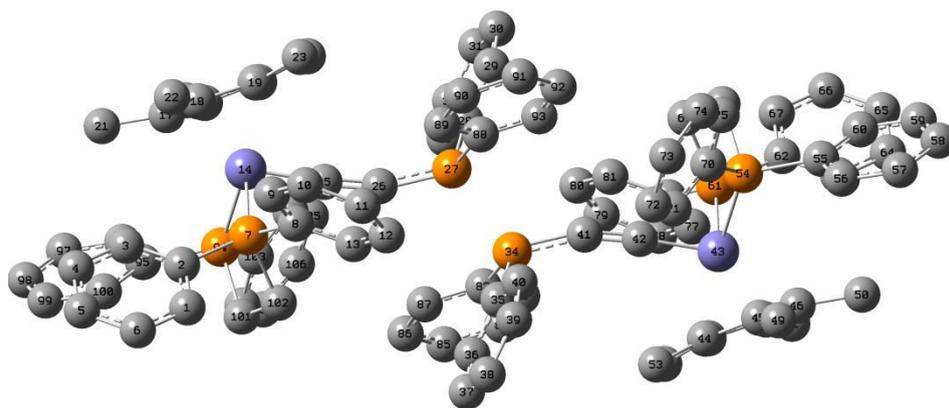
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	26	0	6.324454	3.072668	4.215235
2	15	0	4.857166	4.636290	4.753458
3	15	0	7.589090	3.952109	5.794779
4	6	0	4.844960	1.645765	3.744045
5	6	0	5.384353	1.362110	5.038257
6	6	0	6.773388	1.110898	4.870011
7	6	0	7.102732	1.257273	3.496007
8	6	0	5.896467	1.579262	2.797839
9	6	0	5.417048	5.591658	6.272760
10	1	0	4.966486	6.587082	6.300810
11	1	0	5.048060	5.033893	7.140101
12	6	0	6.944167	5.646400	6.273735

13	1	0	7.345927	5.956672	7.241818
14	1	0	7.309929	6.344929	5.514068
15	6	0	7.117330	4.135313	2.966826
16	6	0	7.691399	4.828608	2.092554
17	15	0	8.582231	5.439821	0.783164
18	6	0	9.660964	6.822365	1.284998
19	6	0	9.598353	7.281079	2.605125
20	1	0	8.918421	6.804039	3.303920
21	6	0	10.414939	8.334755	3.008369
22	1	0	10.373735	8.688528	4.033968
23	6	0	11.289401	8.928541	2.098853
24	1	0	11.931128	9.744316	2.418121
25	6	0	11.348067	8.472196	0.780747
26	6	0	10.534203	7.421443	0.364025
27	1	0	10.578137	7.072831	-0.662385
28	6	0	9.567172	4.154604	-0.071745
29	6	0	10.960762	4.132432	0.067140
30	1	0	11.474178	4.903052	0.632337
31	6	0	11.691275	3.095476	-0.510804
32	1	0	12.770532	3.070804	-0.393849
33	6	0	11.039797	2.089367	-1.222950
34	1	0	11.613469	1.281008	-1.666554
35	6	0	9.650571	2.111929	-1.355780
36	1	0	9.142046	1.323228	-1.902093
37	6	0	8.908758	3.139289	-0.779467
38	1	0	7.827422	3.138514	-0.870618
39	6	0	8.791460	7.547036	-3.015352
40	6	0	8.117366	6.973916	-2.127051
41	15	0	7.175873	6.413459	-0.832756
42	6	0	5.968354	5.146136	-1.357334
43	6	0	5.720753	4.999472	-2.727044
44	1	0	6.265199	5.612075	-3.438724
45	6	0	4.772184	4.075765	-3.159899
46	1	0	4.572788	3.964980	-4.221388
47	6	0	4.076619	3.300203	-2.233083
48	1	0	3.335367	2.583612	-2.573826
49	6	0	4.328400	3.445201	-0.868011
50	1	0	3.781186	2.842596	-0.149250
51	6	0	5.273232	4.366294	-0.420018
52	1	0	5.475130	4.466989	0.641894
53	6	0	6.326499	7.775668	0.042988
54	6	0	4.991985	7.654131	0.448719
55	1	0	4.429529	6.749098	0.246162
56	6	0	4.369270	8.726609	1.084294
57	1	0	3.328114	8.642754	1.380836
58	6	0	5.071758	9.907654	1.319751
59	1	0	4.579111	10.742738	1.808799
60	6	0	6.401889	10.025288	0.913804
61	1	0	6.945088	10.949166	1.087737
62	6	0	7.033826	8.964059	0.273113
63	1	0	8.061426	9.062658	-0.061414
64	26	0	9.727577	8.448934	-4.294173
65	15	0	11.315417	6.910551	-4.336438
66	15	0	8.765457	7.257063	-5.877850
67	6	0	11.097320	10.024268	-3.971940
68	6	0	10.616186	10.078343	-5.314456
69	6	0	9.204177	10.259332	-5.248223
70	6	0	8.812769	10.296255	-3.885220
71	6	0	9.995037	10.153953	-3.091166
72	6	0	11.023002	5.675705	-5.724022
73	1	0	11.497329	4.716082	-5.503450
74	1	0	11.509655	6.092268	-6.612304

75	6	0	9.517137	5.541025	-5.944830
76	1	0	9.281611	5.048353	-6.891764
77	1	0	9.051406	4.968120	-5.136188
78	1	0	12.038010	8.930103	0.078283
79	1	0	8.879315	7.691511	-7.232343
80	1	0	7.366374	6.980967	-5.869151
81	1	0	12.680074	7.266790	-4.543318
82	1	0	11.502236	6.053327	-3.210176
83	1	0	8.537627	10.351220	-6.096633
84	1	0	11.216717	10.041409	-6.213223
85	1	0	12.131837	9.905162	-3.676490
86	1	0	10.040017	10.142881	-2.011284
87	1	0	7.803286	10.411803	-3.515950
88	1	0	8.083560	1.135013	3.058354
89	1	0	7.469276	0.859269	5.660530
90	1	0	4.830394	1.303042	5.965348
91	1	0	3.807948	1.865333	3.525342
92	1	0	4.574134	5.685865	3.828261
93	1	0	3.514861	4.298462	5.093245
94	1	0	8.980314	4.193373	5.599143
95	1	0	7.667454	3.294806	7.058950
96	1	0	5.808958	1.754531	1.734820

-

### Real Ligands (R=Me and R'=Ph)



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	6.629551	3.319347	4.631238
2	6	0	5.272852	3.306145	4.270414
3	6	0	4.482360	4.416706	4.571753
4	6	0	5.031937	5.529788	5.212297
5	6	0	6.378477	5.534442	5.565144
6	6	0	7.175346	4.423922	5.278186
7	15	0	4.544054	1.815376	3.426077
8	6	0	5.887471	1.485324	2.186045
9	6	0	6.365038	2.558476	1.417967
10	6	0	7.383067	2.373514	0.486602
11	6	0	7.952168	1.111477	0.317195
12	6	0	7.489642	0.041881	1.079633
13	6	0	6.460085	0.221517	2.005229
14	26	0	2.356839	1.629445	2.873212
15	6	0	0.821716	1.607050	1.385826
16	6	0	0.374045	2.393304	2.480894
17	6	0	1.266686	3.513207	2.625844

18	6	0	2.256087	3.409896	1.607757
19	6	0	2.015177	2.215775	0.859295
20	6	0	-0.947036	2.264182	3.172508
21	6	0	0.988656	4.715657	3.477055
22	6	0	3.239748	4.473510	1.228448
23	6	0	2.715575	1.818827	-0.401149
24	6	0	0.076536	0.470064	0.764041
25	6	0	2.699922	-0.114731	2.463884
26	6	0	2.925482	-1.297758	2.074700
27	15	0	2.958912	-2.712294	1.134155
28	6	0	1.262891	-3.247771	0.666084
29	6	0	0.886590	-3.390350	-0.675139
30	6	0	-0.437383	-3.690934	-0.993429
31	6	0	-1.383960	-3.847019	0.016816
32	6	0	-1.007380	-3.699377	1.352938
33	6	0	0.311632	-3.401536	1.684550
34	15	0	3.910870	-4.556073	2.267520
35	6	0	5.606528	-4.019563	2.735554
36	6	0	5.981659	-3.872486	4.076605
37	6	0	7.305404	-3.571005	4.394992
38	6	0	8.252862	-3.418494	3.385017
39	6	0	7.877387	-3.570475	2.049065
40	6	0	6.558602	-3.869190	1.717351
41	6	0	3.945832	-5.970608	1.327051
42	6	0	4.171120	-7.153875	0.938454
43	26	0	4.514684	-8.898136	0.529600
44	6	0	6.050533	-8.874657	2.016294
45	6	0	6.498262	-9.660500	0.920941
46	6	0	5.606418	-10.781119	0.776425
47	6	0	4.617438	-10.678589	1.794967
48	6	0	4.857815	-9.484313	2.543369
49	6	0	7.818976	-9.530437	0.228798
50	6	0	5.884899	-11.983354	-0.074925
51	6	0	3.634729	-11.742863	2.174883
52	6	0	4.157713	-9.088198	3.804242
53	6	0	6.795154	-7.737117	2.637731
54	15	0	4.813319	-8.463061	-1.676626
55	6	0	5.435769	-9.761987	-2.871656
56	6	0	6.805023	-9.831920	-3.173897
57	6	0	7.299438	-10.817395	-4.025985
58	6	0	6.434566	-11.747049	-4.601195
59	6	0	5.072652	-11.681713	-4.317346
60	6	0	4.578007	-10.701132	-3.457372
61	15	0	2.327044	-9.085441	-0.021303
62	6	0	1.598335	-10.576848	-0.864632
63	6	0	2.389168	-11.687011	-1.166559
64	6	0	1.839640	-12.800467	-1.806499
65	6	0	0.492794	-12.805907	-2.158165
66	6	0	-0.304425	-11.695790	-1.870636
67	6	0	0.241333	-10.590839	-1.224296
68	6	0	3.139007	-7.976360	-2.422789
69	6	0	2.085480	-7.771866	-1.335842
70	6	0	5.942161	-7.070342	-2.184234
71	6	0	6.739227	-6.424238	-1.237185
72	6	0	7.704386	-5.498467	-1.640225
73	6	0	7.871608	-5.201148	-2.990441
74	6	0	7.059006	-5.820702	-3.942295
75	6	0	6.102690	-6.751305	-3.542049
76	6	0	0.984392	-8.755444	1.219548
77	6	0	0.507627	-9.828387	1.988407
78	6	0	-0.509933	-9.643289	2.920268
79	6	0	-1.079359	-8.381360	3.089378

80	6	0	-0.617584	-7.311968	2.326195
81	6	0	0.411522	-7.491720	1.400140
82	6	0	2.903732	-4.743861	3.780546
83	6	0	2.305947	-5.983098	4.026261
84	6	0	1.590445	-6.180218	5.205751
85	6	0	1.472109	-5.146368	6.131682
86	6	0	2.050433	-3.902363	5.873753
87	6	0	2.761273	-3.690088	4.696595
88	6	0	3.966088	-2.525087	-0.378853
89	6	0	4.567554	-1.287286	-0.622890
90	6	0	5.283402	-1.090634	-1.802247
91	6	0	5.398323	-2.123465	-2.729746
92	6	0	4.816170	-3.366047	-2.473586
93	6	0	4.105060	-3.577903	-1.296530
94	15	0	2.056054	1.193607	5.078957
95	6	0	1.433953	2.492624	6.274071
96	6	0	0.064567	2.563721	6.575452
97	6	0	-0.429480	3.549321	7.427612
98	6	0	0.435877	4.477960	8.003727
99	6	0	1.797909	4.411485	7.720709
100	6	0	2.292199	3.430767	6.860689
101	6	0	3.729370	0.704987	5.826223
102	6	0	4.783954	0.501056	4.740166
103	6	0	0.925582	-0.198359	5.585054
104	6	0	0.129234	-0.843919	4.637021
105	6	0	-0.836823	-1.769288	5.038846
106	6	0	-1.005691	-2.066750	6.388826
107	6	0	-0.193833	-1.447748	7.341680
108	6	0	0.763391	-0.517561	6.942643
109	1	0	8.111997	-8.491917	0.060665
110	1	0	7.820330	-10.044893	-0.733033
111	1	0	8.600222	-9.994215	0.844604
112	1	0	6.777997	-12.499809	0.298552
113	1	0	6.070815	-11.730891	-1.121791
114	1	0	5.067173	-12.706695	-0.036913
115	1	0	3.147015	-12.206936	1.315159
116	1	0	2.861670	-11.356803	2.841780
117	1	0	4.159839	-12.537434	2.719469
118	1	0	3.079296	-9.258896	3.745795
119	1	0	4.318707	-8.033109	4.033909
120	1	0	4.537929	-9.668333	4.654807
121	1	0	7.420803	-8.109540	3.458537
122	1	0	6.124026	-6.981609	3.050219
123	1	0	7.458801	-7.243033	1.923962
124	1	0	3.273595	-7.075741	-3.028163
125	1	0	2.833582	-8.775694	-3.101430
126	1	0	1.072190	-7.819232	-1.745226
127	1	0	2.218759	-6.806991	-0.840765
128	1	0	6.605608	-6.662084	-0.186694
129	1	0	8.341523	-5.025995	-0.897860
130	1	0	8.636721	-4.496825	-3.304212
131	1	0	7.186833	-5.598420	-4.998010
132	1	0	5.511478	-7.263297	-4.296820
133	1	0	7.492512	-9.099830	-2.763621
134	1	0	8.362188	-10.849518	-4.248198
135	1	0	6.818379	-12.510283	-5.271508
136	1	0	4.385861	-12.392401	-4.767981
137	1	0	3.514192	-10.688921	-3.249244
138	1	0	0.906556	-10.825185	1.831955
139	1	0	-0.871478	-10.489318	3.497701
140	1	0	-1.887492	-8.237945	3.800917
141	1	0	-1.062080	-6.328729	2.440833

142	1	0	0.749549	-6.640614	0.818312
143	1	0	3.442494	-11.672137	-0.911811
144	1	0	2.466255	-13.659669	-2.028134
145	1	0	0.061592	-13.670925	-2.653444
146	1	0	-1.355618	-11.695388	-2.144042
147	1	0	-0.398039	-9.745479	-0.984358
148	1	0	2.401648	-6.779993	3.297495
149	1	0	1.126709	-7.143293	5.394237
150	1	0	0.921882	-5.304272	7.054611
151	1	0	1.935953	-3.090426	6.583461
152	1	0	3.188037	-2.713552	4.491808
153	1	0	5.259608	-4.016928	4.872626
154	1	0	7.595769	-3.469849	5.436428
155	1	0	9.284567	-3.192080	3.637131
156	1	0	8.619207	-3.464583	1.262717
157	1	0	6.279484	-4.008686	0.677677
158	1	0	4.474327	-0.491104	0.106995
159	1	0	5.749979	-0.128680	-1.989449
160	1	0	5.948767	-1.965861	-3.652594
161	1	0	4.927905	-4.177220	-3.184603
162	1	0	3.674938	-4.553269	-1.093275
163	1	0	1.607972	-3.243310	-1.471287
164	1	0	-0.728575	-3.788692	-2.034959
165	1	0	-2.415828	-4.072826	-0.235173
166	1	0	-1.748510	-3.807982	2.139565
167	1	0	0.591484	-3.265401	2.724460
168	1	0	-1.240513	1.225876	3.341193
169	1	0	-0.948573	2.779246	4.134010
170	1	0	-1.727828	2.727872	2.556065
171	1	0	0.095875	5.232534	3.103411
172	1	0	0.802447	4.463361	4.523918
173	1	0	1.806755	5.438581	3.439111
174	1	0	3.727810	4.936674	2.088475
175	1	0	4.012486	4.087172	0.561342
176	1	0	2.715341	5.268854	0.684316
177	1	0	3.793892	1.990149	-0.342802
178	1	0	2.555223	0.763411	-0.629769
179	1	0	2.335096	2.397926	-1.252303
180	1	0	-0.547990	0.842863	-0.057448
181	1	0	0.747307	-0.286214	0.352386
182	1	0	-0.588255	-0.023161	1.477342
183	1	0	3.593546	-0.196279	6.430360
184	1	0	4.034567	1.503289	6.506179
185	1	0	5.796834	0.548041	5.150615
186	1	0	4.651091	-0.463530	4.244415
187	1	0	0.264129	-0.606062	3.586695
188	1	0	-1.473325	-2.241313	4.295658
189	1	0	-1.771473	-2.770772	6.701639
190	1	0	-0.322903	-1.670170	8.397213
191	1	0	1.354079	-0.006052	7.698149
192	1	0	-0.623355	1.832454	6.164437
193	1	0	-1.492342	3.582339	7.649155
194	1	0	0.052337	5.241292	8.674087
195	1	0	2.485067	5.121381	8.172030
196	1	0	3.356133	3.417674	6.653236
197	1	0	5.966307	3.555313	1.574649
198	1	0	7.745208	3.219707	-0.090217
199	1	0	8.760648	0.968134	-0.393965
200	1	0	7.933870	-0.941451	0.964780
201	1	0	6.121546	-0.629772	2.586498
202	1	0	3.429251	4.402390	4.316084
203	1	0	4.405602	6.389311	5.433482

204	1	0	6.809722	6.399168	6.060898
205	1	0	8.226303	4.422925	5.552497
206	1	0	7.268667	2.473679	4.391700

---



# Chapitre V :

## Chimie de coordination du métalloligand



### I. Introduction

Pour rappel, l'évaluation des paramètres électroniques de **1-2** et **1[PF<sub>6</sub>]-2[PF<sub>6</sub>]**, par mesure de  $\nu_{\text{CO}}$  dans les complexes Rh-CO correspondants, a montré que la communication électronique à travers des métalloligands, entre le phosphore et [Fe(Cp\*)(dppe)], n'était pas suffisante pour que l'oxydation de ce dernier puisse perturber significativement la fréquence de la bande CO sur le Rh(I). En revanche, les paramètres spectroscopiques du métalloligand « court » **39** et sa dimérisation suite à l'oxydation du centre rédox périphérique sont indicatifs d'une bien meilleure communication électronique entre le groupement organométallique et le site coordonnant (PPh<sub>2</sub>).

Dans la suite logique de nos travaux, nous avons maintenant envisagé de synthétiser le complexe *trans*-[Fe(Cp\*)(dppe)C≡C-PPh<sub>2</sub>]<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub> (**65**), précatalyseur Pd(II) correspondant à **39**, afin de l'isoler et de le caractériser. Comme nous l'avons mentionné auparavant, un précurseur métallique approprié (tel que Pd(COD)Cl<sub>2</sub>), mis en présence d'une quantité convenable du métalloligand **39**, va générer spontanément ce (pré)catalyseur dans le milieu réactionnel. Toutefois, nous avons voulu caractériser les différents complexes avec **39** et **39<sup>+</sup>**, et étudier leur stabilité. En effet, pour pouvoir effectuer les essais d'électrocommutation envisagés avec ce complexe Pd(II), il est indispensable que la forme oxydée du précatalyseur en question, [[Fe(Cp\*)(dppe)C≡C-PPh<sub>2</sub>]<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> (**65[PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>**), soit stable en solution. Si le complexe **65[PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>** devait être instable, cette instabilité résulterait fort probablement de la dissociation du complexe suite à l'oxydation chimique (décomplexation des métalloligands sous forme oxydée **39[PF<sub>6</sub>]**). Dans ce cas, il faut s'attendre à obtenir des produits de décomposition à base de Pd(II), accompagnés par le dimère **44** dans le milieu en raison du couplage P-P prenant effet entre les radicaux **39[PF<sub>6</sub>]** présents. En revanche, l'absence de tels produits de décomposition sera indicative d'une liaison P-métal forte, non labile, même suite à l'oxydation.

Par ailleurs, afin de pouvoir comparer **39** aux métalloligands précédents, nous avons également entrepris d'évaluer son pouvoir donneur par la mesure de  $\nu_{\text{CO}}$  du complexe *trans*-[Fe(Cp\*)(dppe)C≡C-PPh<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Rh(CO)Cl (**67**). De plus, l'espèce oxydée relative à ce dernier, c'est-à-dire le complexe [[Fe(Cp\*)(dppe)C≡C-PPh<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Rh(CO)Cl][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> (**67**[PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>), nous renseignera également sur la capacité du ligand **39**<sup>+</sup> à coordiner un centre métallique. Dans cette hypothèse, il sera également possible d'étudier l'effet de l'état d'oxydation des centres rédox périphériques sur la fréquence de la bande CO, et donc de la modification des paramètres électroniques de **39** induite par oxydation.

## II. Complexes de Palladium (II)

### A. Synthèse et caractérisation du complexe neutre

Identiquement à **34–37**, le précatalyseur **65** a été obtenu par réaction de **39** avec le complexe Pd(COD)Cl<sub>2</sub> dans le dichlorométhane pendant 12 h (Schéma 1), avec un très bon rendement sous forme d'un solide violet (96%).

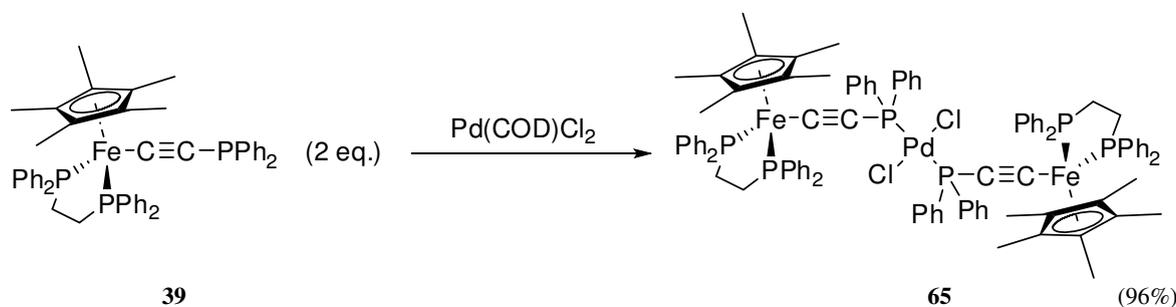


Schéma 1 : synthèse du complexe **65**

La coordination de la phosphine au palladium a été mise en évidence par résolution de la structure radiocristallographique du complexe (Figure 1). Comme attendu, les deux phosphines de **65** sont en position *trans* autour de l'atome Pd de géométrie plan carré. La longueur de la liaison Pd-Cl (2,3106(7) Å) est tout à fait classique alors que la distance Pd-P (2,3378(6) Å) semble être légèrement supérieure aux valeurs trouvées pour des complexes analogues.<sup>1-4</sup> La distance séparant les deux noyaux Fe est de 12,8 Å.

En raison de l'effet électroattracteur du métal, un rétrécissement des liaisons Fe-C<sub>α</sub> et C<sub>β</sub>-P est observé par rapport au métalloligand libre mais, contrairement à ce qui est attendu, la triple

liaison ne présente pas une élongation importante (Tableau 1). La mesure de la valeur des angles  $\text{Fe-C}_\alpha\text{-C}_\beta$  et  $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta\text{-P}$  montre que le ligand acétylure reste toujours linéaire. Finalement, la coordination induit un changement de la géométrie de la phosphine avec notamment un écartement des cycles aromatiques qui se traduit par une légère augmentation des deux angles  $\text{C}_\beta\text{-P-C}_{\text{Ph}}$  et  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{-P-C}_{\text{Ph}}$  accompagnée d'un rétrécissement des liaisons  $\text{P-C}_{\text{Ph}}$ .

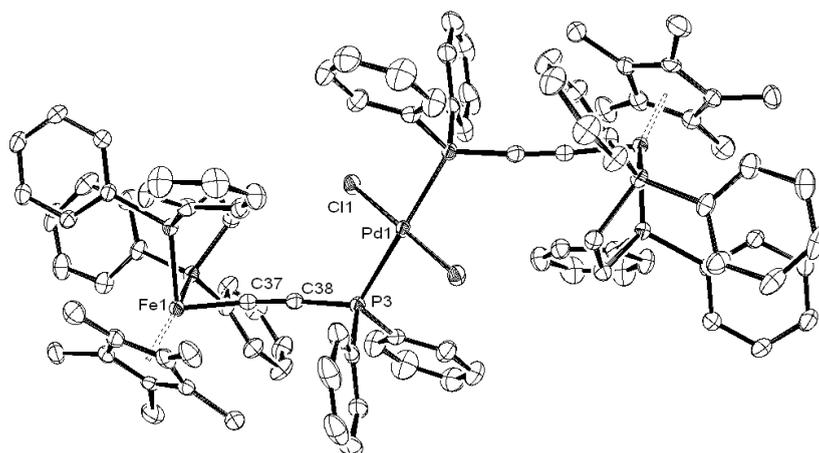


Figure 1 : structure radiocristallographique du complexe **65**

Les données expérimentales regroupées dans le Tableau 2 montrent que les signatures spectroscopiques des synthons  $\text{Fe}(\text{Cp}^*)(\text{dppe})$  ne sont que peu influencées par la coordination du métalloligand. En RMN du phosphore, la complexation de la phosphine se traduit par un déplacement du signal correspondant à  $\text{PPh}_2$  vers les champs faibles. Cependant, ce déplacement est peu élevé en comparaison avec les valeurs trouvées dans la littérature (la valeur  $\Delta\delta = [\delta_{\text{complexe}} - \delta_{\text{phosphine}}]$  est de +10 ppm alors qu'elle est souvent supérieure à 30 ppm pour les autres phosphines).<sup>2-4</sup>

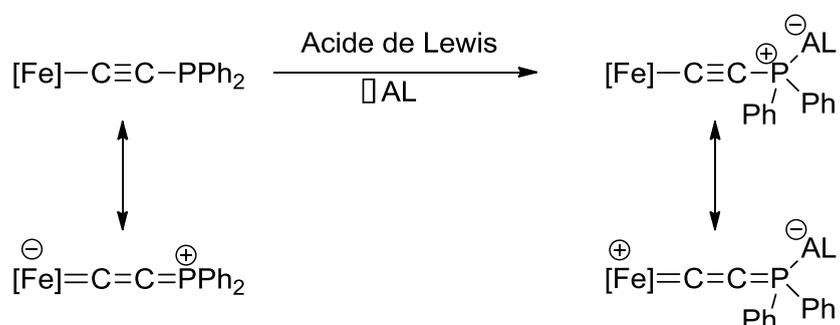


Schéma 2 : formes mésomères des complexes **39** et **65**

La baisse de la fréquence du mode d'élongation  $\nu_{C\equiv C}$  de  $18\text{ cm}^{-1}$  est en accord avec l'effet électroattracteur du palladium qui affaiblit la triple liaison en conférant un faible caractère cumulénique à cette liaison. Au contraire, le complexe  $\text{Fe}(\text{Cp}^*)(\text{dppe})\text{C}\equiv\text{C}-\text{PPh}_2\cdot\text{BH}_3$  **52**, le borane – qui est un acide de Lewis également – ne se comporte pas d'une manière semblable. Ceci est probablement dû au fait que le métal ici est un acide de Lewis plus fort. Ainsi, le fragment  $\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{P}$  peut formellement prendre un caractère cumulénique, permettant d'affaiblir à nouveau la liaison (Schéma 2). Comme attendu, la mesure Raman de ce composé indique la présence d'un seul mode actif, correspondant à la liaison triple, détecté à  $1955\text{ cm}^{-1}$ .

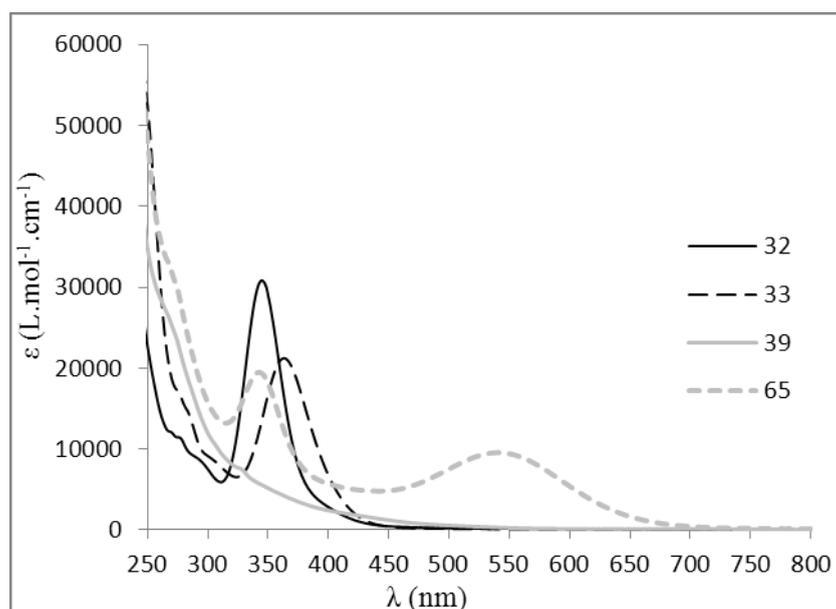


Figure 2 : spectres d'absorption UV-visible des complexes **32**, **33**, **39** et **65** dans le dichlorométhane

Contrairement à celui du métalloligand correspondant, le spectre UV-Visible de **65** (Figure 2) présente des bandes d'absorption dans le visible ( $542\text{ nm}$ ,  $9600\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ). Cette bande de transfert de charge large, responsable de la couleur du complexe, est sans doute liée à la coordination de **39** au palladium (probablement de type MLCT,  $\text{Fe} \rightarrow \text{ligand}$ ). Nous signalons que, pour les complexes  $\text{Pd}(\text{PAr}_3)_2\text{Cl}_2$  renfermant des phosphines organiques, tels que **32** et **33** ( $\text{Ar} = \text{Ph}$  et  $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ , respectivement), aucune absorption n'a été observée entre  $400$  et  $800\text{ nm}$ . En revanche, une bande intense ( $20000$  à  $30000\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) a toujours été détectée aux alentours de  $350\text{ nm}$ , ce qui explique la présence d'une telle bande dans le spectre de **65**.

Finalement, l'étude électrochimique par voltammétrie cyclique, effectuée dans les conditions habituelles, indique la présence de deux vagues réversibles dans le voltammogramme (Figure 3). Elles sont observées à  $-0,02\text{ V}$  [ $\Delta E_p = 0,08\text{ V}$ ] et  $0,11\text{ V}$  [ $\Delta E_p = 0,07\text{ V}$ ].

Plusieurs conclusions peuvent être tirées de ces résultats : les oxydations ont lieu à des potentiels plus anodiques que celui de la première oxydation observée dans le voltammogramme du métalloligand libre. Ceci est dû à l'effet électroattracteur du fragment  $[\text{PdCl}_2]$ . Par ailleurs, une différence de potentiel entre les deux vagues de 0,13 V est observée. Cela est indicatif de l'existence d'une interaction intramoléculaire entre les radicaux électrochimiquement générés, et probablement d'un transfert électronique entre les deux métalloligands

Nous allons maintenant essayer d'isoler et de caractériser l'espèce oxydée dicationique correspondante  $\mathbf{65}[\text{PF}_6]_2$ , pour vérifier si celle-ci est thermodynamiquement stable.

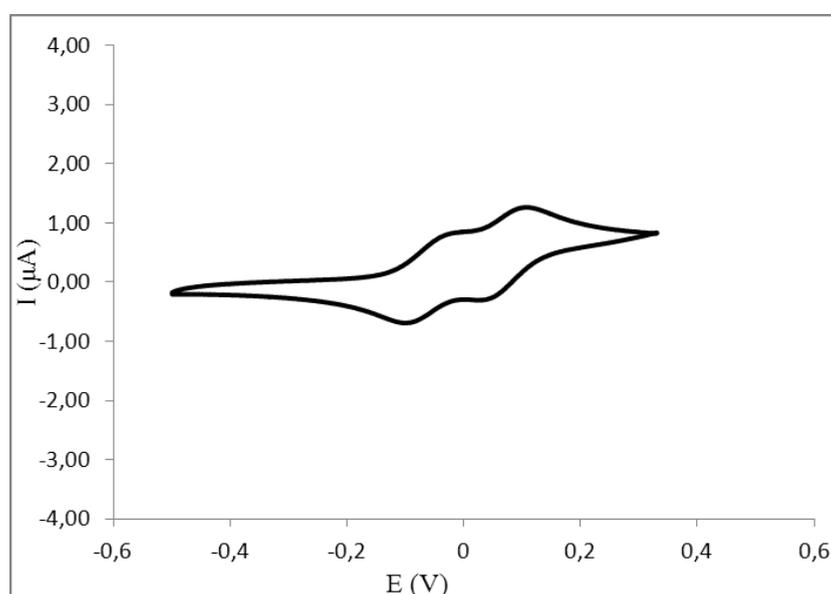


Figure 3 : voltammogramme du complexe **65**

## B. Oxydation chimique du complexe **65**

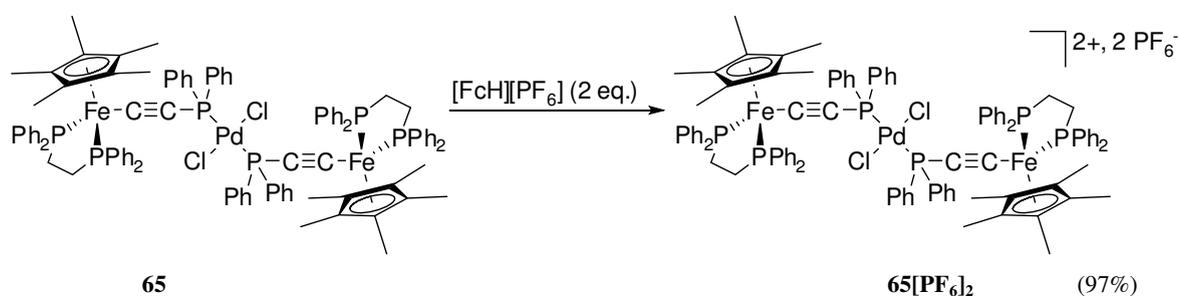


Schéma 3 : oxydation chimique du complexe **65**

L'oxydation chimique des terminaisons  $\text{Fe}(\text{Cp}^*)(\text{dppe})$  du complexe **65** par  $[\text{Fe}(\text{Cp})_2][\text{PF}_6]$  conduit à l'obtention du dication  $\text{65}[\text{PF}_6]_2$ , qui peut être obtenu avec un bon rendement (Schéma 3). Ce composé possède un voltammogramme identique à celui du précurseur neutre, révélant qu'il s'agit bien du produit rédox attendu.

Suite à l'oxydation, les spectres IR de  $\text{65}[\text{PF}_6]_2$ , à l'état solide et en solution, présentent des bandes  $\text{C}\equiv\text{C}$  de faible intensité. Plusieurs modes d'élongation ont été repérés alors qu'un seul est attendu. Ceux-ci sont probablement dus à un couplage de Fermi : à l'état solide, deux signaux ( $1971$  et  $1916\text{ cm}^{-1}$ ) sont apparents alors que trois signaux faibles sont observés en solution dans cette région spectrale ( $1991$ ,  $1974$  et  $1919\text{ cm}^{-1}$ ). Le spectre RMN du complexe montre bien que le produit est paramagnétique (voir annexe), et les signaux ont pu être attribués par comparaison avec les spectres des composés paramagnétiques décrits auparavant, en particulier  $\text{66}[\text{PF}_6]$  et  $\text{67}[\text{PF}_6]$ . Aucune signature du dimère bis-phosphonium **44** diamagnétique n'a été observée.

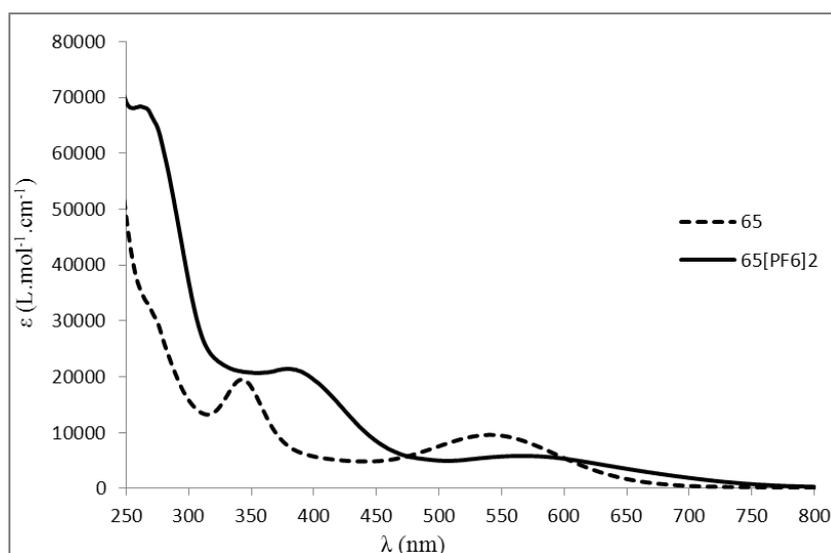


Figure 4 : spectres d'absorption UV-Visible des complexes **65** et  $\text{65}[\text{PF}_6]_2$  dans le dichlorométhane

Le spectre UV-Visible de ce composé (Figure 4) ne présente pas l'allure classique des spectres d'absorption des complexes  $\text{Fe}(\text{III})$ , tels que  $\text{1}[\text{PF}_6]-\text{4}[\text{PF}_6]_3$  et  $\text{22}[\text{PF}_6]_2-\text{23}[\text{PF}_6]_2$ , qui a été également observée pour les monocations dérivés du métalloligand **39** (à savoir, l'oxyde de phosphine  $\text{66}[\text{PF}_6]$  et la sélénophosphine  $\text{67}[\text{PF}_6]$ ). Il indique un épaulement large et intense à  $378\text{ nm}$  ( $21400\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ), et une bande large à  $568\text{ nm}$  ( $5800\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) remplaçant celle observée avant oxydation à  $542\text{ nm}$  ( $9600\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ). Toutefois, la signature caractéristique du

dimère **44** n'a pas été observée dans ce spectre. En spectroscopie d'absorption PIR (Figure 5), une bande LF a été observée pour **65[PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>** (1980 nm, 120 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>).

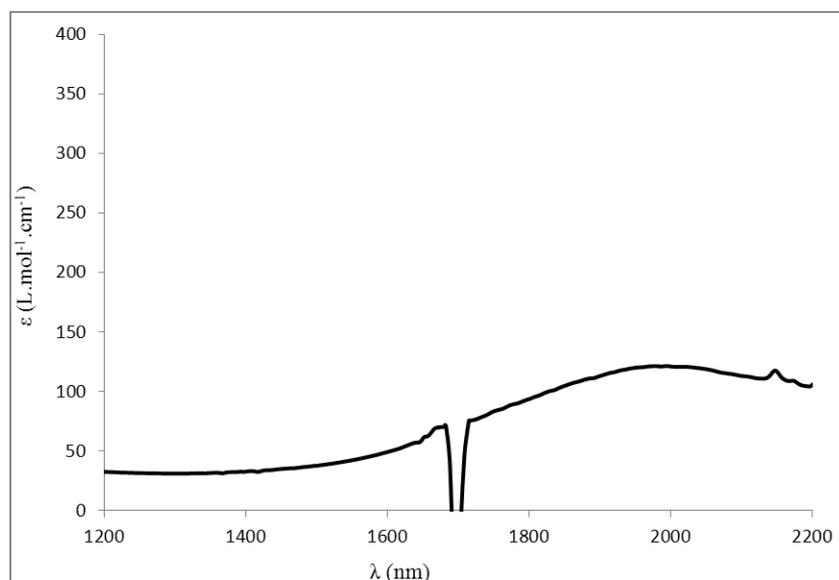


Figure 5 : spectre d'absorption PIR du complexe **65[PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>** dans le dichlorométhane

En dépit de nos efforts, aucun signal n'a pu être observé pour **65[PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>** en RPE. Probablement, ce diradical relaxe-t-il électroniquement de manière très rapide (même à 77 K), ce qui nous empêche de détecter sa signature.

Ce travail révèle tout de même que le complexe dicationique **65[PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>** est isolable et thermodynamiquement stable en solution, car aucune décomplexation n'a été observée suite à l'oxydation des terminaisons rédox. Cela indique donc que la liaison P-Pd est relativement forte et non labile, même avec le ligand oxydé **39<sup>+</sup>**.

### C. Réactivité du dimère dicationique **44**

A ce stade, nous avons envisagé d'étudier la réactivité du dimère **44**, en le faisant réagir avec le précurseur Pd(COD)Cl<sub>2</sub>, pour accéder à **65[PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>**. En principe, si le dimère **44** est en équilibre avec le métalloligand Fe(III) correspondant, il est donc l'équivalent synthétique de deux équivalents du métalloligand oxydé **39[PF<sub>6</sub>]** qui se coordineront par la suite sur le palladium. Comme attendu, en partant d'un mélange dimère/Pd équimolaire, la réaction en question (effectuée pendant 1 h dans le dichlorométhane) conduit à la formation quantitative de **65[PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>** (Schéma 4).

En variant la stœchiométrie de la réaction (Pd en excès), nous avons remarqué que le produit obtenu était toujours paramagnétique, mais que sa signature RMN était différente de celle de **65**[PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> (voir annexe). Par ailleurs, son spectre IR (à l'état solide) montre un seul signal intense à 1975 cm<sup>-1</sup>, donc distinct de ceux précédemment observés pour **65**[PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>.

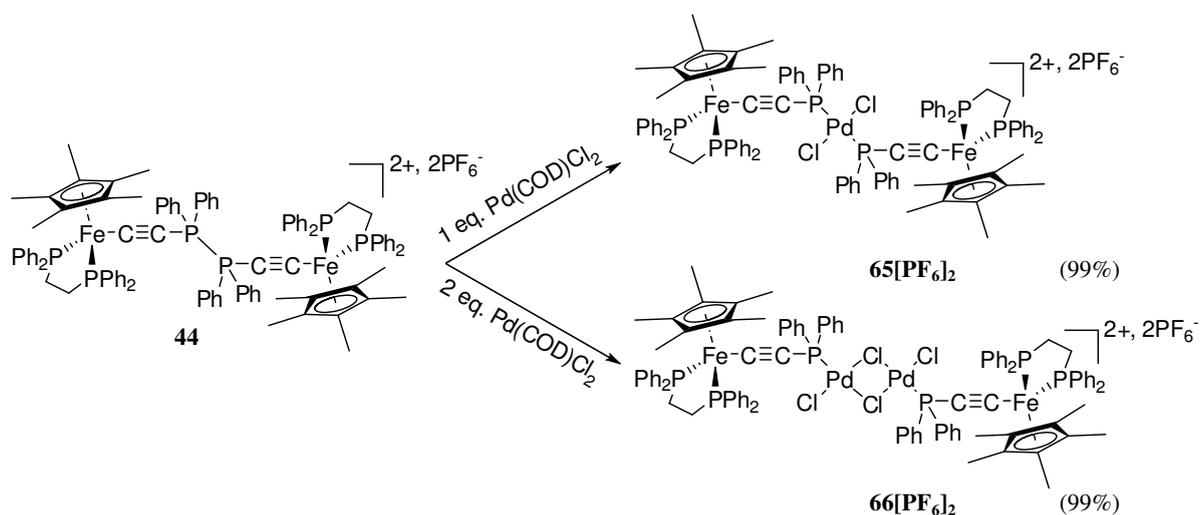


Schéma 4 : réaction du dimère **44** avec  $\text{Pd}(\text{COD})\text{Cl}_2$

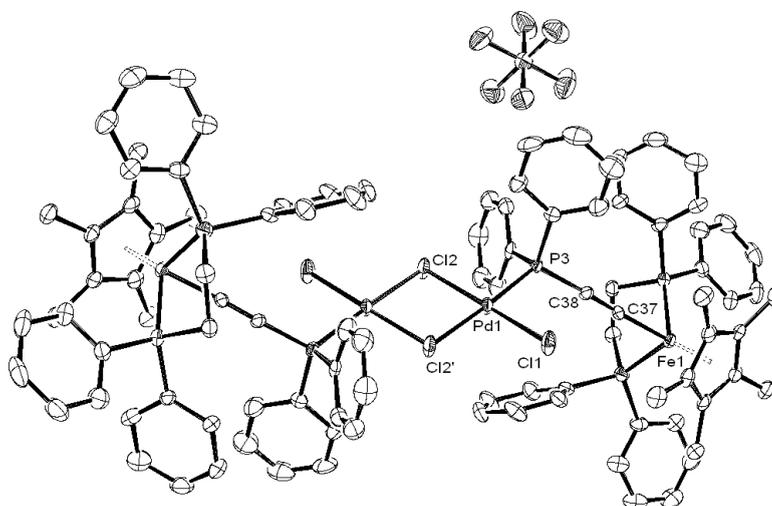


Figure 6 : structure radiocristallographique du complexe **66**[PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>

Ce complexe a été identifié grâce à la résolution de sa structure radiocristallographique (Figure 6) par diffraction des rayons X sur monocristaux. Il s'agit d'un complexe Pd binucléaire ponté sur des atomes Cl,  $[[\text{Fe}(\text{Cp}^*)(\text{dppe})\text{C}\equiv\text{C}-\text{PPh}_2]_2\text{Pd}(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2[\text{PF}_6]_2$  (**66**[PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>). Cette structure s'est avérée totalement symétrique et le pont  $[\text{Pd}_2\text{Cl}_4]$  ne présente pas de torsion. Les liaisons Pd-P, Pd-( $\mu\text{-Cl}$ ) et Pd-Cl<sub>terminale</sub> sont comparables à celles des

complexes Pd pontés connus : <sup>1,3-7</sup> d'après la structure, la longueur est de 2,2191(12) Å, 2,3323(12) Å, 2,4256(12) Å et 2,2798(13) Å pour Pd-P, Pd-Cl<sub>2</sub>, Pd-Cl<sub>2</sub>' et Pd-Cl<sub>1</sub> respectivement. La distance séparant les deux noyaux Fe est de 15,7 Å alors que la distance Pd-Pd est de 3,470 Å.

En comparaison avec le métalloligand libre sous sa forme neutre Fe(II), nous observons que les métalloligands Fe(III) complexés au palladium présentent une liaison Fe-C<sub>α</sub> (1,893(5) Å) et une distance Fe-Cp\* (1,785 Å) beaucoup plus grandes (Tableau 1). Il est vrai que la coordination peut possiblement perturber la structure des métalloligands mais les différences observées sont plutôt indicatives des changements classiques liés à l'oxydation du synthon Fe(Cp\*)(dppe). <sup>8-10</sup> Le seul moyen de vérifier cela reste certainement la comparaison de la structure ci-présente avec celle du complexe neutre correspondant **66**.

Finalement, le ligand acétylure conserve sa linéarité avec des angles Fe-C<sub>α</sub>-C<sub>β</sub> et C<sub>α</sub>-C<sub>β</sub>-P de 177,1(4) ° et 171,4(5) °, respectivement.

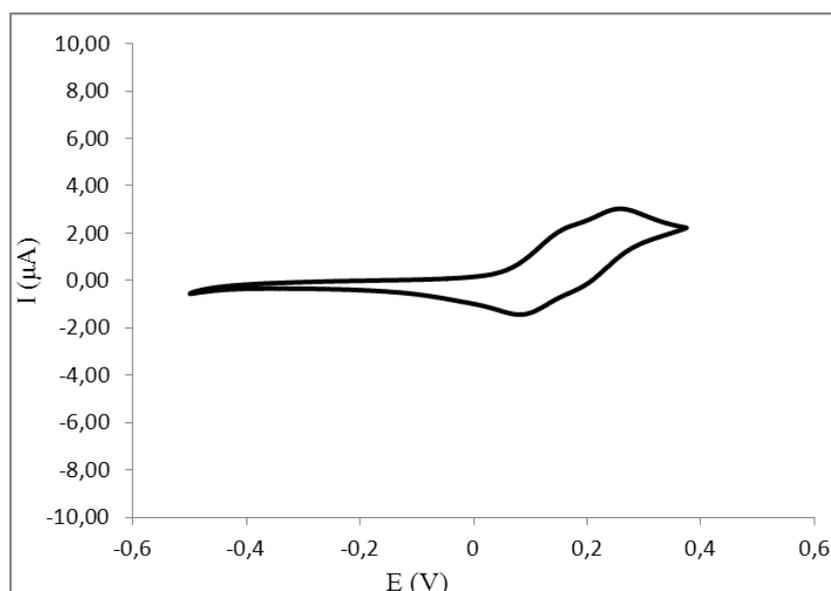


Figure 7 : voltammogramme du complexe **66**[PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>

La caractérisation de ce complexe par voltammétrie cyclique montre qu'il y a également une interaction électronique entre les deux radicaux de cette molécule en raison de la présence de deux vagues réversibles dans le voltammogramme en question (Figure 7). La première vague est observée à 0,16 V [ $\Delta E_p = 0,08$  V] et la deuxième a lieu à 0,25 V [ $\Delta E_p = 0,08$  V] avec une différence de potentiel entre les deux vagues de 0,09 V. Ces potentiels sont indicatifs d'un effet électroattracteur plus important de [Pd<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>] que celui de [PdCl<sub>2</sub>].

En RPE, le signal (Figure 8) a été observé sous la forme d'un tenseur  $g$  à trois composants ( $g_1 = 1,960$ ,  $g_2 = 2,024$  et  $g_3 = 2,604$ ), semblable à celui des monocations **66**[PF<sub>6</sub>] et **67**[PF<sub>6</sub>] (les deux composants  $g_1$  et  $g_2$  du tenseur  $g$  sont presque confondus). Cela montre que les radicaux de ce composé n'interagissent pas magnétiquement entre eux, et se comportent comme des radicaux isolés. En accord avec un caractère acide de Lewis plus fort pour [PdCl<sub>2</sub>], les spins non appariés sont plus localisés sur le fer, et la valeur de  $\Delta g$  et  $\langle g \rangle$  sont indicatives d'une plus forte anisotropie que pour les monocations indiqués ( $\langle g \rangle$  est de 2,18 pour ces derniers alors que, dans ce cas, ce paramètre est de 2,196).

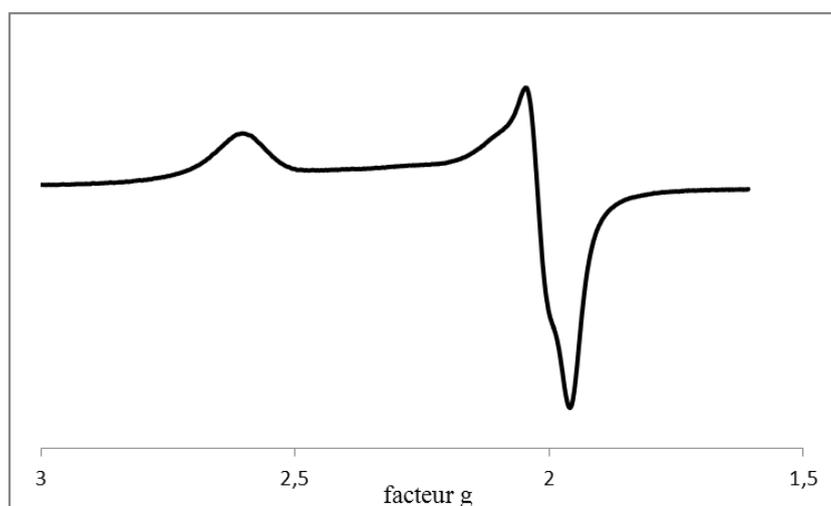


Figure 8 : spectre RPE du complexe **66**[PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> à 77 K

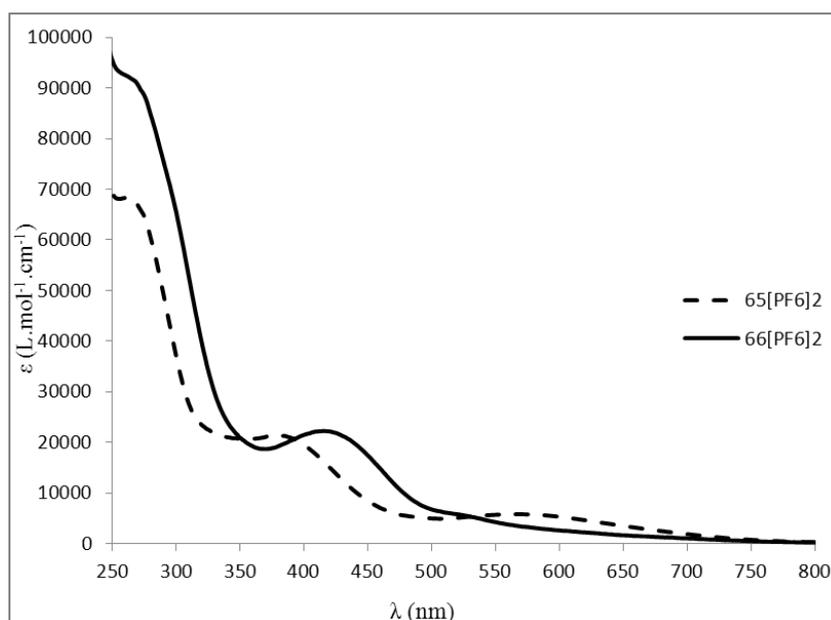


Figure 9 : spectres d'absorption UV-Visible des complexes **65**[PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> et **66**[PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> dans le dichlorométhane

Le spectre UV-Visible de **66**[PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> (Figure 9) présente un épaulement de faible intensité (519 nm, 5800 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>) ainsi qu'une bande large et relativement intense (22200 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>) à 415 nm. Il est également clairement distinct de celui de **65**[PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> et ne présente pas la signature du dimère **44**. En spectroscopie d'absorption PIR (Figure 10), une bande LF a été observée pour **66**[PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> (2030 nm, 90 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>). Elle est moins intense et moins énergétique que celle de **65**[PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>, ce qui à nouveau pourrait bien refléter l'effet plus électroattracteur de [Pd<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>] par rapport à [PdCl<sub>2</sub>], déjà mis en évidence par la voltammétrie cyclique.

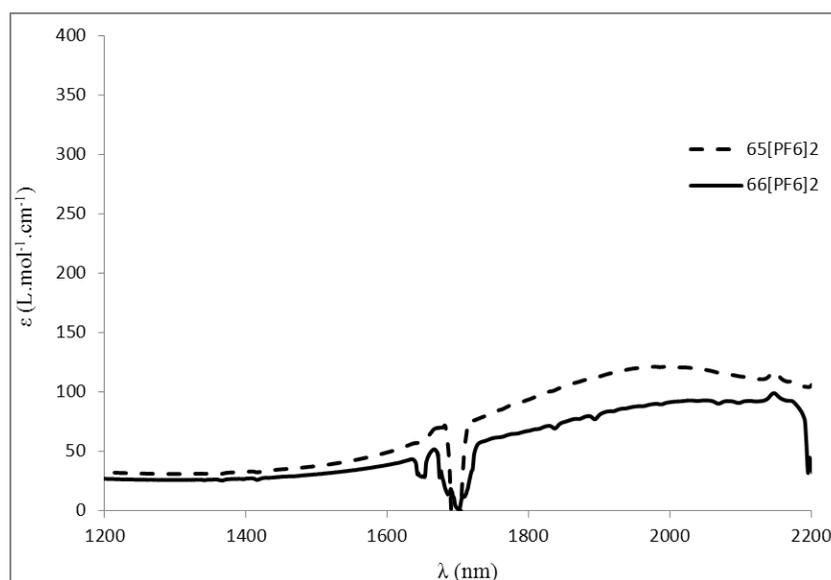
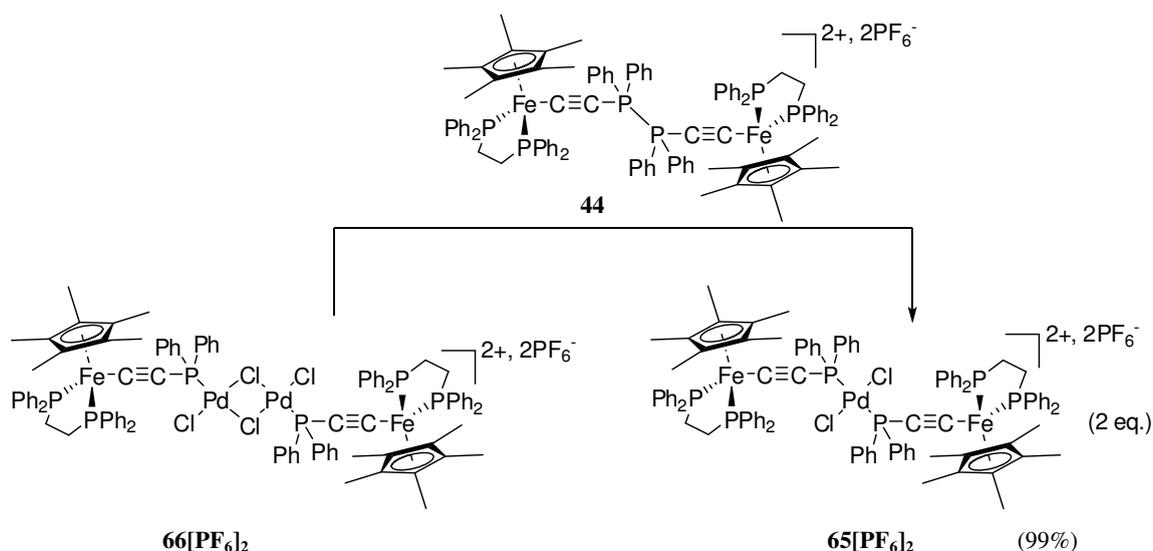


Figure 10 : spectres d'absorption PIR des complexes **65**[PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> et **66**[PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> dans le dichlorométhane

Une fois la caractérisation de **66**[PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> terminée, nous avons décidé d'examiner – d'une manière différente – le comportement du dimère **44** comme « générateur » de métalloligands Fe(III). Cela consiste à faire réagir un mélange équimolaire du dimère et **66**[PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> (Schéma 5) : sachant que les complexes pontés sont considérés comme d'excellents précurseurs des complexes homo- et hétéroleptiques de formule Pd(L)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,<sup>11</sup> la réaction envisagée est censée fournir sélectivement et quantitativement le complexe homoleptique correspondant, à savoir **65**[PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>.

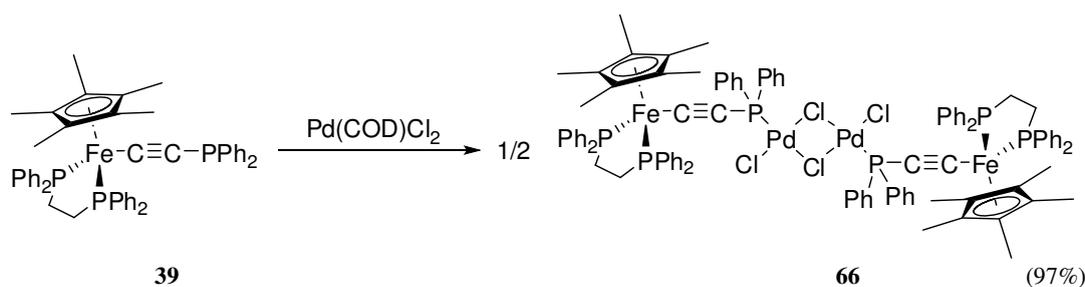
Le mélange en question a été laissé réagir pendant 15 min dans le dichlorométhane, il a été ensuite analysé par RMN. Comme attendu, le spectre indique la présence de **65**[PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> comme produit unique et pur dans le milieu (Schéma 5). Ceci est une preuve supplémentaire que la coordination de **39**[PF<sub>6</sub>] déplace l'équilibre dans le sens de dissociation du dimère.



Une autre hypothèse proposée pour expliquer ces résultats serait la suivante : il y a addition oxydante de la liaison P–P sur le palladium pour former une espèce Pd(IV),<sup>12–14</sup> telle que  $[[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Cp}^*)(\text{dppe})\text{C}\equiv\text{C}-\text{PPh}_2]_2\text{Pd}^{\text{IV}}\text{Cl}_2][\text{PF}_6]_2$ , qui se réarrange électroniquement pour donner  $[[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Cp}^*)(\text{dppe})\text{C}\equiv\text{C}-\text{PPh}_2]_2\text{Pd}^{\text{II}}\text{Cl}_2][\text{PF}_6]_2$  **65[PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>**. Cette hypothèse nous semble cependant improbable car elle impliquerait un intermédiaire Pd(IV), peu répandu avec de tels ligands et inconnu avec un complexe ponté comme **66[PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>**. De plus, elle ne rationalise pas bien la formation de ce dernier à partir de **39** et Pd(COD)Cl<sub>2</sub>.

#### D. Synthèse et caractérisation du complexe neutre **66**

Pour vérifier si la formation du complexe ponté **66[PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>** a effectivement eu lieu par réaction de deux équivalents du métalloligand **39[PF<sub>6</sub>]** avec le précurseur Pd(COD)Cl<sub>2</sub>, nous avons décidé d'accéder à ce dication par oxydation chimique de l'analogue neutre correspondant, le complexe  $[[\text{Fe}(\text{Cp}^*)(\text{dppe})\text{C}\equiv\text{C}-\text{PPh}_2]_2\text{Pd}(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$  (**66**).



Par analogie, ce dernier a été obtenu par réaction d'un mélange équimolaire du métalloligand neutre **39** et Pd(COD)Cl<sub>2</sub> (Schéma 6). Cette approche nous permet d'isoler facilement le complexe ponté neutre **66**. Il est obtenu sous la forme d'un solide bleu avec un très bon rendement (97%). Notons que ces complexes, tout comme les dérivés Pd(PAr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, sont connus pour leurs propriétés catalytiques et constituent donc des précatalyseurs permettant d'introduire une stœchiométrie métal/ligand différente dans un milieu réactionnel.<sup>15</sup>

Contrairement à celle de l'analogue oxydé, la structure de **66** se révèle non symétrique (Figure 11), même si les deux phosphines sont en position *trans* par rapport au pont [Pd<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]. Ce dernier, en forme de « papillon »,<sup>5-7</sup> s'avère tordu (avec un angle de torsion de 35,3 °) et les fragments [Fe(Cp\*)(dppe)C≡C-] des deux phosphines sont situés du même côté par rapport à celui-ci. En comparaison avec les exemples de la littérature, nous constatons que le pont de ces complexes peut présenter diverses géométries allant d'une forme quasi-planaire à une forme relativement tordue. Les liaisons Pd-(μ-Cl) et Pd-Cl<sub>terminale</sub> (Tableau 1) sont comparables à celles de **66**[PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> et des complexes Pd pontés existants.<sup>1,4-7</sup>

Nous avons remarqué que la coordination provoque un rétrécissement des liaisons Fe-C<sub>α</sub> et C<sub>β</sub>-P par rapport au métalloligand libre mais, contrairement à ce qui est attendu, la triple liaison ne présente en aucun cas une élongation importante. Cela confirme que les perturbations de liaisons observées dans la structure des métalloligands du dication **66**[PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> sont sans doute liées à l'oxydation.

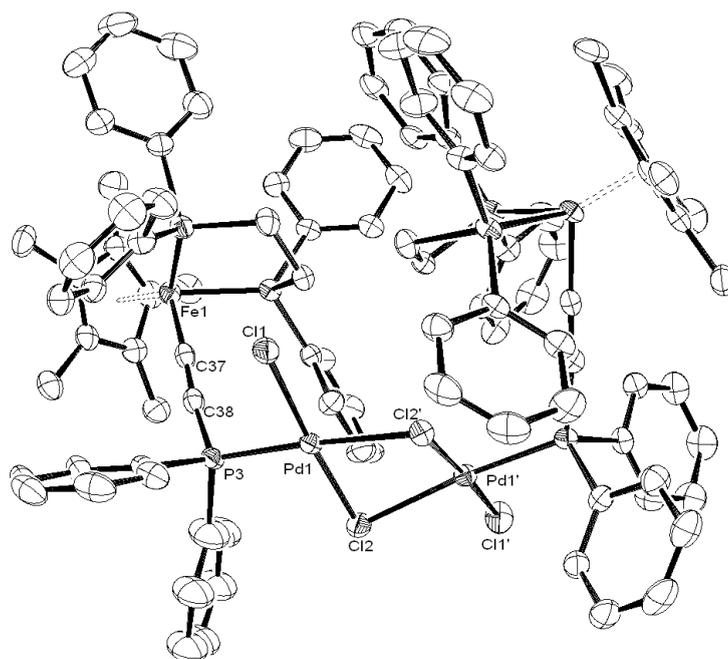


Figure 11 : structure radiocristallographique du complexe **66**

Dans cette structure, la torsion du pont  $[\text{Pd}_2\text{Cl}_4]$  ainsi que la disposition des métalloligands induisent une non-linéarité de la molécule, ce qui explique la courte distance Fe-Fe (9,879 Å). La distance séparant les deux atomes Pd a elle-aussi diminué (3,347 Å). Les valeurs des angles Fe- $\text{C}_\alpha$ - $\text{C}_\beta$  ainsi que  $\text{C}_\alpha$ - $\text{C}_\beta$ -P montrent que le ligand acétylure reste toujours linéaire. Remarquablement, nous observons une meilleure linéarité des deux ligands ( $\text{C}_\alpha$ - $\text{C}_\beta$ -P augmente de 5 ° et 8 ° respectivement) par rapport à **39**. Finalement, la coordination induit un changement de la géométrie de la phosphine, et un écartement des cycles aromatiques qui se traduit par une augmentation des deux angles  $\text{C}_\beta$ -P- $\text{C}_{\text{Ph}}$  et  $\text{C}_{\text{Ph}}$ -P- $\text{C}_{\text{Ph}}$  ainsi qu'un rétrécissement des liaisons P- $\text{C}_{\text{Ph}}$  (0,015 à 0,035 Å).

D'un point de vue spectroscopique (Tableau 2), la complexation de la phosphine est mise en évidence par RMN du phosphore en raison d'un léger déplacement des signaux : -2 ppm pour le signal de la dppe et +1,4 ppm pour le signal correspondant à  $\text{PPh}_2$ . Comme pour le complexe Pd mononucléaire **65**, la différence de déplacement chimique de  $\text{PPh}_2$  (suite à la complexation) n'est pas aussi élevée que celle des exemples trouvés dans la littérature avec ce type de complexes dinucléaires ( $\Delta\delta = [\delta_{\text{complexe}} - \delta_{\text{phosphine}}]$  est souvent supérieure à 30 ppm pour les autres phosphines). De plus, quand les deux complexes (mono- et bis-palladium) d'une même phosphine existent, il a été souvent observé que  $\Delta\delta$  du complexe ponté est supérieure à celle du non-ponté, ce qui n'est pas notre cas.<sup>4-7</sup>

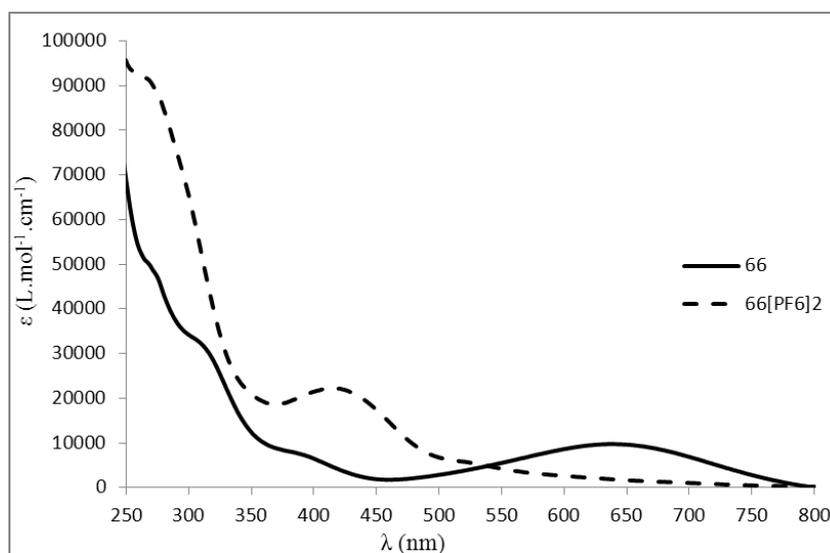


Figure 12 : spectres d'absorption UV-visible du complexe **66** et **66[PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>** dans le dichlorométhane

Le spectre UV-Visible de ce composé (Figure 12) présente également une bande d'absorption dans le visible (637 nm, 11900  $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ). Identiquement à **65**, cette bande de transfert de

charge large est responsable de la couleur du composé et elle est fort probablement liée à la coordination de **39** au palladium.

Le voltammogramme de **66** est identique à celui de son analogue oxydé. En spectroscopie IR, le mode d'élongation  $\nu_{C\equiv C}$  est détecté à  $1930\text{ cm}^{-1}$ . Il est inférieur à celui du métalloligand libre **39** (en raison de la coordination), et également inférieur à celui **65**, suggérant un effet électroattracteur plus fort pour le fragment  $[\text{Pd}_2\text{Cl}_4]$  que pour  $[\text{PdCl}_2]$ , en accord avec les autres caractérisations de ces deux composés.

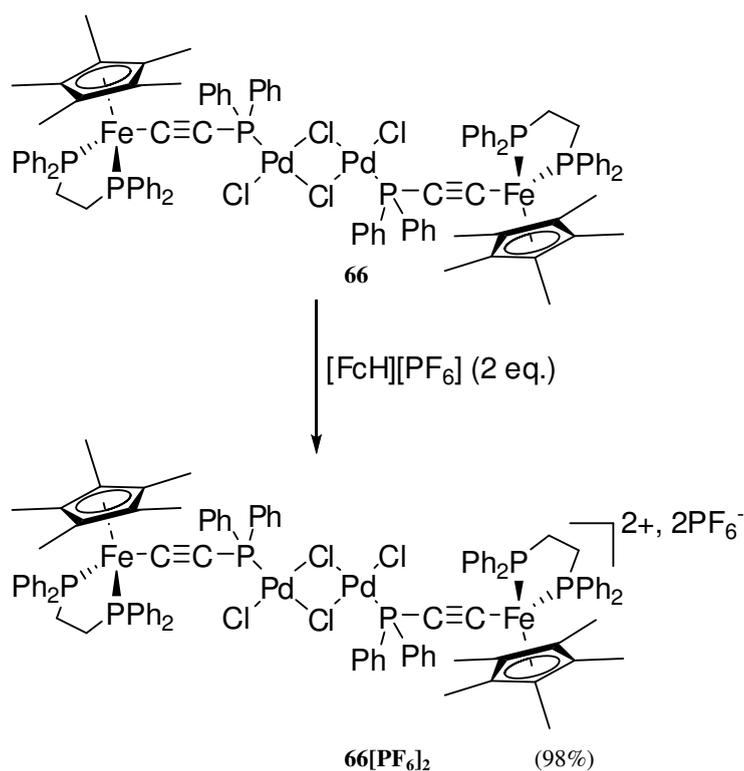


Schéma 7 : oxydation chimique du complexe **66**

Comme attendu, l'oxydation chimique des terminaisons  $\text{Fe}(\text{Cp}^*)(\text{dppe})$  du complexe **66** par  $[\text{Fe}(\text{Cp})_2][\text{PF}_6]$  conduit quasi-quantitativement à l'obtention du dication  $66[\text{PF}_6]_2$  (Schéma 7). Là encore, aucun produit de décomposition n'a été détecté par RMN paramagnétique. Ce travail prouve que **44** est bien un équivalent synthétique de deux unités de  $39[\text{PF}_6]$ . C'est un résultat important, car il indique qu'il sera possible d'engager ce ligand, sous sa forme oxydée, dans des réactions, bien qu'il ne soit pas isolable.

	<b>65</b>	<b>66</b>	<b>66[PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub></b>
Longueur des liaisons			
Fe-(Cp*) <sub>centroid</sub>	1.758	1.743/1.747	1.785
Fe-P1	2.1885(7)	2.1931(12)/2.2044(12)	2.2883(15)
Fe-P2	2.1908(8)	2.1906(13)/2.1915(12)	2.3057(14)
Fe-C37	1.872(3)	1.845(5)/1.860(4)	1.893(5)
C37-C38	1.224(4)	1.237(6)/1.228(6)	1.223(6)
C38-P3	1.736(3)	1.694(5)/1.709(5)	1.732(5)
P3-C39	1.832(3)	1.820(4)/1.829(4)	1.820(5)
P3-C45	1.834(3)	1.813(6)/1.813(4)	1.809(5)
P3-Pd1	2.3378(6)	2.2217(11)/2.2331(11)	2.2191(12)
Pd1-Cl1	2.3106(7)	2.2816(11)	2.2798(13)
Pd1-Cl2	/	2.3174(11)	2.3323(12)
Pd1-Cl2'	/	2.4529(10)	2.4256(12)
Pd1'-Cl1'	/	2.2814(12)	/
Pd1'-Cl2	/	2.4364(11)	/
Pd1'-Cl2'	/	2.3333(11)	/
Valeur des angles			
P1-Fe-P2	82.60(3)	85.44(5)/86.39(4)	86.54(5)
P1-Fe-C37	86.40(7)	84.01(13)/90.47(12)	88.28(14)
P2-Fe-C37	87.79(8)	86.54(13)/81.07(12)	81.64(14)
Fe-C37-C38	174.4(2)	177.5(4)/176.4(4)	177.1(4)
C37-C38-P3	168.5(3)	172.4(4)/175.1(4)	171.4(5)
C38-P3-C39	106.47(13)	109.3(2)/106.3(2)	104.2(2)
C38-P3-C45	103.45(13)	106.0(3)/108.7(2)	107.4(2)
C38-P3-Pd1	120.34(9)	114.00(15)/116.53(15)	116.92(15)
C39-P3-C45	105.39(13)	102.4(3)/104.2(2)	110.1(2)
C39-P3-Pd1	106.97(9)	112.48(16)/116.29(14)	110.95(14)
C45-P3-Pd1	113.16(9)	111.9(2)/103.96(15)	107.10(16)

P3-Pd1-P3'	180.0	/	/
P3-Pd1-Cl1	89.09(2)	86.90(4)	89.67(4)
P3-Pd1-Cl1'	90.91(2)	/	/
Cl1-Pd1-Cl1'	179.999(1)	/	/
P3-Pd1-Cl2	/	94.05(4)	92.42(4)
P3-Pd1-Cl2'	/	176.21(4)	175.96(5)
Cl1-Pd1-Cl2	/	173.11(5)	177.05(5)
Cl1-Pd1-Cl2'	/	94.53(4)	91.41(4)
Cl2-Pd1-Cl2'	/	84.94(4)	86.36(4)
P3-Pd1'-Cl1'	/	92.11(4)	/
P3-Pd1'-Cl2	/	171.62(4)	/
P3-Pd1'-Cl2'	/	91.42(4)	/
Cl1'-Pd1'-Cl2	/	91.38(4)	/
Cl1'-Pd1'-Cl2'	/	176.30(4)	/
Cl2-Pd1'-Cl2'	/	84.98(4)	/
Pd1-Cl2-Pd1'	/	89.46(4)	93.64(4)
Pd1-Cl2'-Pd1'	/	88.70(3)	/

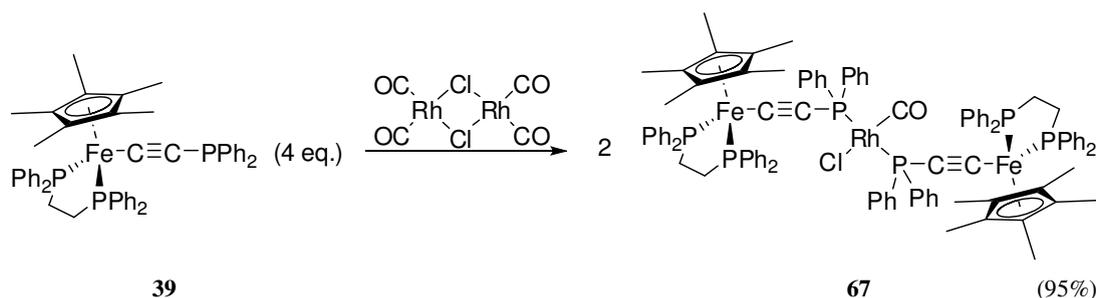
---

Tableau 1 : sélection de liaisons et d'angles caractéristiques des complexes **65**, **66** et **66[PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>**

### III. Complexes de Rhodium (I)

#### A. Synthèse et caractérisation du complexe neutre

Par analogie avec les phosphines organométalliques **1–4**, nous avons décidé de synthétiser le complexe Rh(I) de **39**, *trans*-[Fe(Cp\*)(dpe)C≡C-PPh<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Rh(CO)Cl (**67**). Celui-ci va nous permettre d'évaluer les paramètres électroniques de cette nouvelle métallophosphine (par la mesure de  $\nu_{CO}$ ), et ainsi de pouvoir la comparer à d'autres phosphines organiques et organométalliques. De plus, si l'oxydation des terminaisons rédox est suffisamment ressentie par le centre Rh cette fois-ci, la fréquence de la bande CO pourra être significativement différente de celle de l'analogue neutre. Ainsi, à condition que le complexe dicationique [[Fe(Cp\*)(dpe)C≡C-PPh<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Rh(CO)Cl][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> **67**[PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> soit stable, il sera possible de déterminer l'effet de l'état d'oxydation des groupements rédox sur les paramètres électroniques de la phosphine correspondante.



Ainsi, la réaction de **39** avec le dimère ponté [Rh(CO)<sub>2</sub>Cl]<sub>2</sub> fournit le complexe **67** (Schéma 8), sous la forme d'un solide orange, avec un très bon rendement (95%). La structure radiocristallographique du produit (Figure 13) présente deux métalloligands en géométrie *trans* avec un centre Rh plan carré. Les liaisons autour du rhodium, à savoir Rh-P, Rh-Cl, Rh-C et C-O, présentent des longueurs tout à fait classiques (de 2,3163(6), 2,381(3), 1,771(8) et 1,136(10) Å, respectivement).<sup>16–18</sup>

En comparaison avec la structure du métalloligand libre, nous observons que la complexation n'induit pas de changements remarquables au niveau des longueurs des liaisons. Les modifications à signaler sont liées à la coordination de la phosphine qui provoque un changement de géométrie de cette dernière, se traduisant par une augmentation de 3 ° des

angles  $C_{\beta}$ -P- $C_{Ph}$  (Tableau 3). La structure présente une distance de 11,639 Å séparant les deux noyaux Fe.

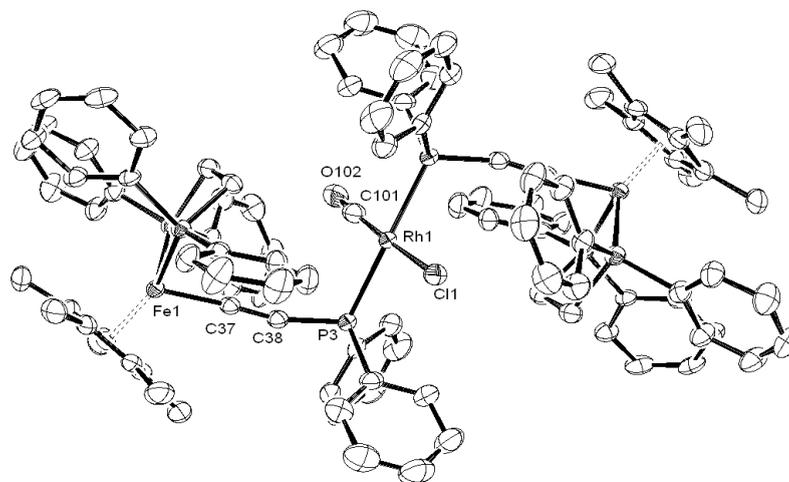


Figure 13 : structure radiocristallographique du complexe **67**

Le spectre RMN  $^{31}P$  de **67** montre que le signal de  $PPh_2$  s'est déplacé vers les champs faibles ( $-0,8$  ppm). Il est détecté sous la forme d'un doublet ( $^1J_{P-Rh} = 122$  Hz) en raison du couplage avec le rhodium ( $^{103}Rh$  étant le seul isotope naturel,  $I = 1/2$ ).

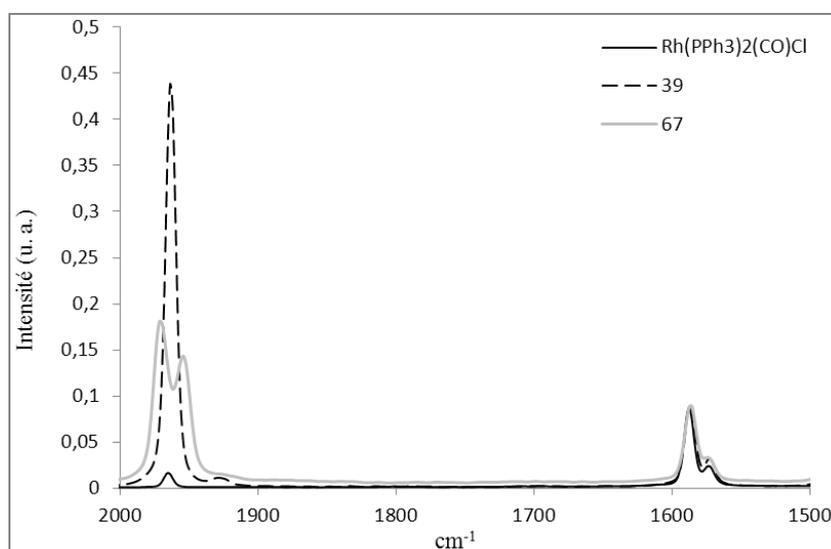


Figure 14 : spectres Raman des complexes  $Rh(PPh_3)_2(CO)Cl$ , **39** et **67**

Les mesures IR montrent une bande large, à  $1960\text{ cm}^{-1}$  (en solution) ou  $1951\text{ cm}^{-1}$  (à l'état solide), regroupant fort probablement les deux modes d'élongation  $\nu_{C\equiv C}$  et  $\nu_{CO}$ . Sachant que la bande CO n'est pas ou peu active en Raman (comme indiqué par le spectre du complexe  $Rh(PPh_3)_2(CO)Cl$ , illustré par la Figure 14), c'est donc surtout la signature de la triple liaison

qui est ainsi révélée par cette méthode spectroscopique. Elle montre deux signaux intenses à 1954 et 1970  $\text{cm}^{-1}$  qui résultent, soit d'un couplage Fermi, soit d'une levée de dégénérescence des deux modes actifs en Raman (A et B) en symétrie  $C_2$ . Par conséquent, en spectroscopie IR, la bande du groupement CO, habituellement de grande intensité, doit être située aux alentours des fréquences de la triple liaison, et est responsable du maximum à 1960  $\text{cm}^{-1}$  (solution) et 1951  $\text{cm}^{-1}$  (solide). En comparaison avec la phosphine de référence  $\text{PPh}_3$  (les valeurs de  $\nu_{\text{CO}}$  en solution et à l'état solide sont de 1978 et 1963  $\text{cm}^{-1}$  respectivement), la phosphine **39** semble donc avoir un pouvoir donneur plus important. Elle est comparable à des phosphines plus riches telles que  $\text{PPhCy}_2$  et  $\text{PEt}_3$  (Tableau 4).<sup>16</sup>

Le voltammogramme du complexe (Figure 15) montre également deux épaulements indiquant des oxydations successives et réversibles : la première est observée à  $-0,04 \text{ V}$  [ $\Delta E_p = 0,09 \text{ V}$ ] et l'autre à  $0,05 \text{ V}$  [ $\Delta E_p = 0,09 \text{ V}$ ]. La différence de potentiel entre les deux vagues est donc de  $0,09 \text{ V}$ .

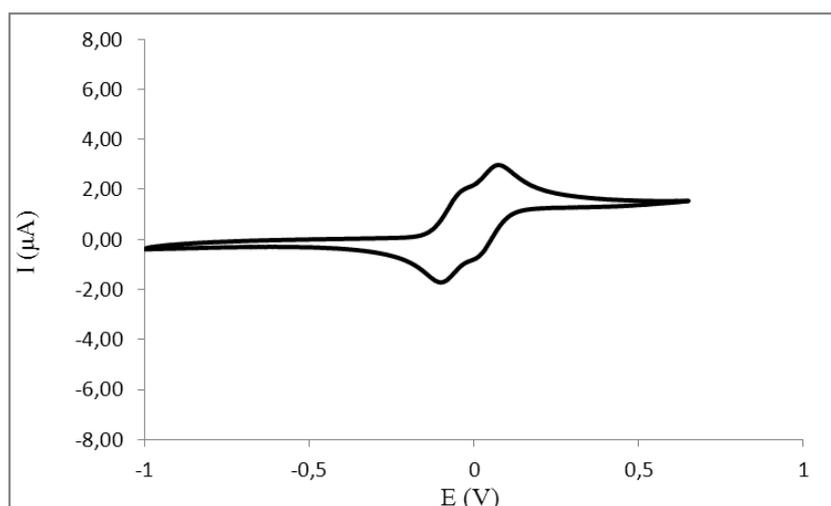


Figure 15 : voltammogramme du complexe **67**

D'abord, les oxydations ont lieu à des potentiels plus cathodiques que ceux observés dans le voltammogramme du complexe Pd mononucléaire. Ceci est indicatif de l'effet moins électroattracteur du fragment  $[\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}]$  par rapport à  $[\text{PdCl}_2]$ .

Là encore, la présence de deux vagues est indicative d'une interaction électronique entre les deux sites rédox  $[\text{Fe}(\text{Cp}^*)(\text{dppe})]$  lors de l'oxydation de ces terminaisons organométalliques. Comme pour **65**, cette interaction peut être une répulsion coulombienne, mais elle peut également résulter d'une communication électronique à travers le métal. Notons cependant que la différence de potentiel entre les deux vagues n'est pas la même pour les deux complexes, alors qu'ils ont des distances Fe-Fe comparables. Il est donc probable que cette

interaction ne provienne pas uniquement d'une répulsion coulombienne (même si cette dernière dépend de plusieurs facteurs, tels que la localisation des charges et, ici, la nature du métal).

	$\delta_P(\text{dppe})$ (ppm) <sup>a</sup>	$\delta_P(\text{PPh}_2)$ (ppm) <sup>a</sup>	$\delta_H(\text{Cp}^*)$ (ppm) <sup>a</sup>	$\delta_H(\text{CH}_2)^1$ (ppm) <sup>a</sup>	$\delta_H(\text{CH}_2)^2$ (ppm) <sup>a</sup>	$E^0$ (V) <sup>b</sup>	$[\Delta E_p]$ (V) <sup>b</sup>	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) <sup>c</sup>
<b>39</b>	99.8	-18.2	1.49	1.79	2.55	/		1966
<b>65</b>	99.6	-10.3	1.45	1.78	2.95	-0.02 [0.08]	0.11 [0.07]	1948
<b>66</b>	97.8	-16.8	1.41	1.99	3.18	0.16 [0.08]	0.25 [0.08]	1930
<b>67</b>	100.2	-0.8 [122 Hz] <sup>d</sup>	1.51	1.91	3.09	-0.04 [0.09]	0.05 [0.09]	1970 / 1954 <sup>e</sup>

<sup>(a)</sup> Dans  $\text{C}_6\text{D}_6$  ( $\pm 0,2$  ppm) <sup>(b)</sup> Valeur du potentiel ( $\pm 5$  mV) <sup>(c)</sup> Pastille KBr ( $\pm 2$   $\text{cm}^{-1}$ ) <sup>(d)</sup> Couplage P-Rh ( $\pm 1$  Hz) <sup>(e)</sup> Valeurs trouvées par spectroscopie Raman

Tableau 2 : tableau récapitulatif des caractérisations des complexes neutres

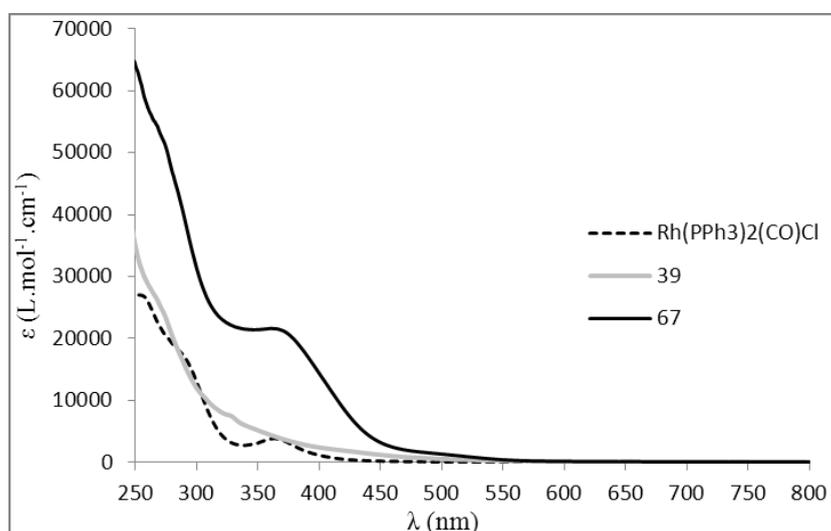


Figure 16 : spectres d'absorption UV-Visible des complexes  $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{Cl}$ , **39** et **67** dans le dichlorométhane

Le spectre d'absorption UV-Visible du complexe **67** (Figure 16) présente un épaulement large et intense vers 360 nm ( $21600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ). L'hypothèse d'une bande MLCT ( $\text{Fe} \rightarrow \text{ligand}$ ) ayant lieu à plus basse énergie est toujours à prendre en considération. Signalons que, pour le complexe de référence  $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{Cl}$ , le spectre indique également la présence d'une

bande de faible intensité ( $4000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) aux alentours de 360 nm ainsi que l'absence de toute absorption entre 400 et 800 nm. Dans cette logique, l'épaule intense observé pour **67** pourrait résulter d'une contribution de plusieurs bandes. Néanmoins, la transition, supposée de type MLCT, prend effet à plus haute énergie que dans le complexe Pd neutre **65** (542 nm).

## B. Oxydation chimique du complexe **67**

Le complexe dicationique  $[[\text{Fe}(\text{Cp}^*)(\text{dppe})\text{C}\equiv\text{C}-\text{PPh}_2]_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}][\text{PF}_6]_2$  **67** $[\text{PF}_6]_2$  a été obtenu par réaction de **67** avec  $[\text{Fch}][\text{PF}_6]$ . Le voltammogramme du produit obtenu est identique à celui du précurseur neutre correspondant.

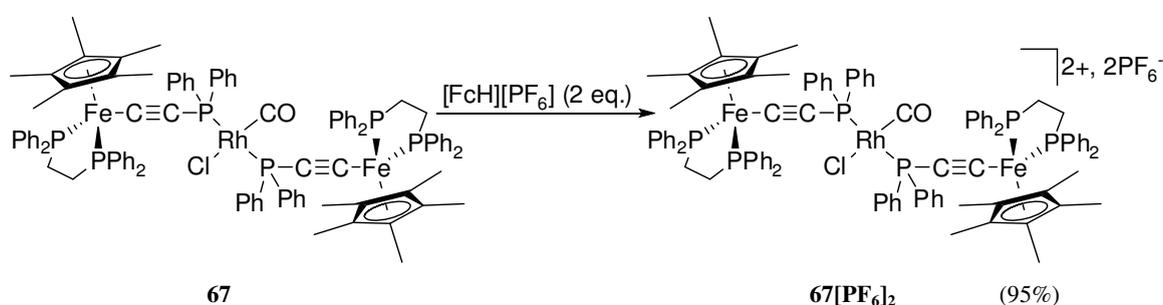


Schéma 8 : oxydation chimique du complexe **67**

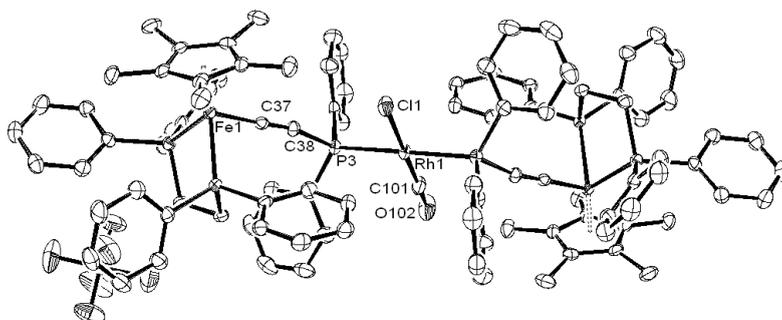


Figure 17 : structure radiocristallographique du complexe **67** $[\text{PF}_6]_2$

La structure radiocristallographique de ce dication (Figure 17) a été résolue par diffraction des rayons X sur monocristaux obtenus par diffusion du *n*-pentane dans une solution du composé dans le dichlorométhane. Les changements majeurs par rapport à la structure de **67** sont tout à fait classiques et liés à l'oxydation du fer. Nous remarquons une élongation des liaisons Fe-P (2,2833(7) Å et 2,2666(6) Å) et Fe-C<sub>α</sub> (1,892(2) Å), ainsi qu'une augmentation de la distance Fe-Cp\* (1,777 Å). Un léger écartement des cycles aromatiques est observé également (l'angle

$C_{Ph-P-C_{Ph}}$  augmente de  $6^\circ$ ). Le centre Rh conserve sa géométrie et aucun changement, en termes de longueur de liaisons, n'est à signaler (Tableau 3). La distance Fe-Fe ( $12,580 \text{ \AA}$ ) se révèle plus importante que celle de l'analogue neutre ( $11,639 \text{ \AA}$ ), l'angle Rh-P-Fe est en effet plus grand dans ce composé ( $118,10^\circ$  vs.  $104,38^\circ$ ).

Comme attendu, le spectre RMN de ce complexe présente des signaux paramagnétiques (voir annexe). Après assignement de ceux-ci, le produit se révèle très pur. Notamment, aucune trace du dimère dicationique diamagnétique **44** n'a été observée. Cela veut dire que l'oxydation chimique des terminaisons  $Fe(Cp^*)(dppe)$  ne provoque pas la dissociation du complexe par décomplexation des métalloligands oxydés **39**[PF<sub>6</sub>].

La mesure RPE a été effectuée à  $77 \text{ K}$  sur une solution gelée du dication dans un mélange  $CH_2Cl_2/1,2-C_2H_4Cl_2$  (1:1). Le spectre obtenu (Figure 18) indique l'absence de tout signal pouvant correspondre à **39**[PF<sub>6</sub>] (la signature de celui-ci étant connue), ce qui confirme la stabilité du dication **67**[PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>. Cette fois-ci, le signal détecté pour ce composé s'avère nettement différent de ce qui est attendu pour un métal-ligand oxydé. En particulier, les composants  $g_1$  et  $g_2$  sont confondus (symétrie axiale), alors que composant  $g_3$  est peu intense et de valeur très élevée (avec une valeur inhabituelle de 4,5). Ceci indique qu'il existe fort probablement une interaction notable entre les spins non appariés. Les épaulements observés pourraient correspondre à des couplages hyperfins avec le noyau Rh.

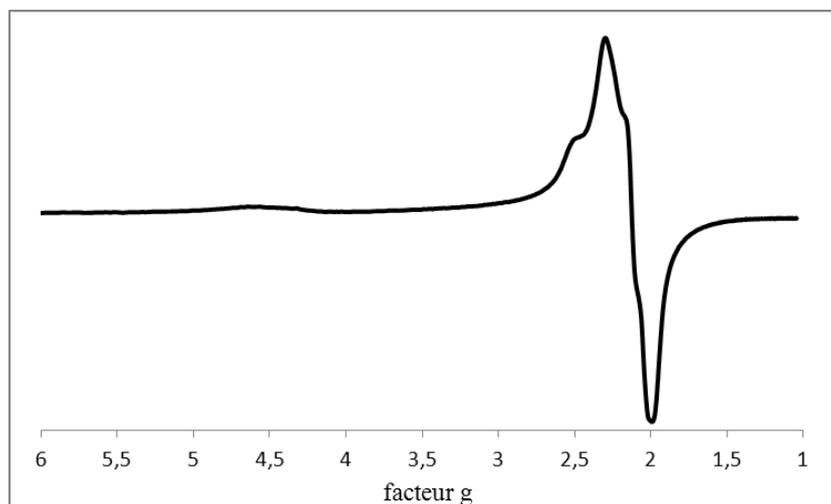


Figure 18 : spectre RPE du complexe **67**[PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> à  $77 \text{ K}$

Le spectre UV-Visible de ce composé (Figure 19) montre l'apparition d'une bande d'absorption de faible intensité ( $6100 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) à  $526 \text{ nm}$ , et d'un épaulement large à  $415 \text{ nm}$  ( $9000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ). A nouveau, ces nouvelles absorptions rappellent celles précédemment observées pour **65**[PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>, et pourraient correspondre à des transitions LMCT (ligand  $\rightarrow Fe^+$ ).

L'épaulement large observé à 362 nm ( $21600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) dans le spectre du précurseur neutre est remplacé par un autre moins intense (356 nm,  $17400 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ), qui correspond probablement à une transition liée au fragment  $[\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}]$ . En spectroscopie d'absorption PIR, le spectre correspondant présente une bande de faible intensité ( $90 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) vers 1950 nm (Figure 20). Par rapport au complexe Pd, le shift hypsochrome de cette absorption peut être mis en relation avec le caractère moins acide de Lewis de ce composé.

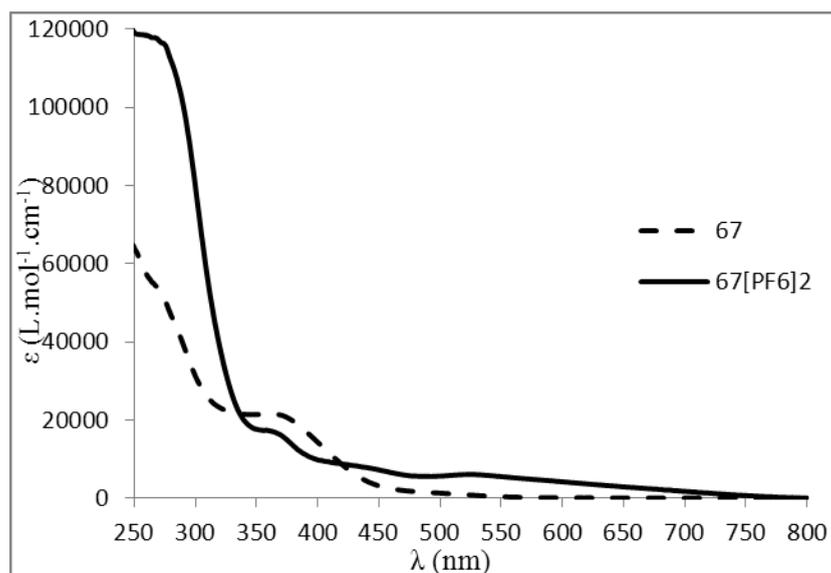


Figure 19 : spectres d'absorption UV-Visible des complexes **67** et **67[PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>** dans le dichlorométhane

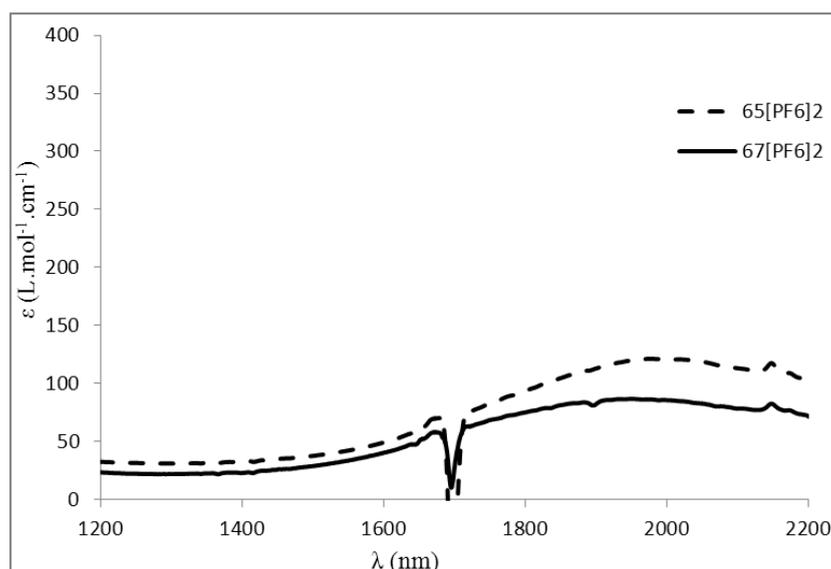


Figure 20 : spectres d'absorption PIR des complexes **65[PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>** et **67[PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>** dans le dichlorométhane

## Paramètres électroniques de **39** sous ses deux états d'oxydation

Les mesures IR effectuées en solution indiquent que ce métalloligand, à l'état Fe(II), est comparable à des dialkylphosphines (Tableau 4). En revanche, une nette augmentation de  $\nu_{\text{CO}}$  est observée suite à l'oxydation des terminaisons rédox. Les valeurs trouvées pour **67**[PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>, à l'état solide et en solution, sont 1972 et 1981 cm<sup>-1</sup> respectivement. Sachant que l'intensité des modes  $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$  est très faible (ce qui nous empêche de l'identifier sur les spectres IR), deux signaux sont observés dans le spectre Raman pouvant correspondre à la triple liaison : une bande intense à 1962 cm<sup>-1</sup> et une bande à 1881 cm<sup>-1</sup>, plus large et de faible intensité. Contrairement aux métalloligands **1–4**, cela révèle une bien plus grande influence sur le mode d'élongation de la bande CO. Cela montre clairement que l'oxydation est bien ressentie par le Rh. Ainsi, à l'état oxydé, notre phosphine perd sa richesse électronique et devient comparable à une phosphine plus appauvrie en électrons, telle que P(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)Ph<sub>2</sub> ou P(*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F)<sub>3</sub>.<sup>16</sup>

Phosphine	$\nu_{\text{CO}}$ (cm <sup>-1</sup> )	Phosphine	$\nu_{\text{CO}}$ (cm <sup>-1</sup> )
PCy <sub>3</sub>	1943	P( <i>o</i> -Tol) <sub>3</sub>	1974
P <sup>i</sup> Pr <sub>3</sub>	1950	P( <i>p</i> -Anisyl) <sub>3</sub>	1975
P <sup>n</sup> Bu <sub>3</sub>	1955	P( <i>p</i> -Tol) <sub>3</sub>	1976
PPhFc <sub>2</sub>	1957	PPh <sub>2</sub> ( <i>p</i> -Tol)	1977
PEt <sub>3</sub>	1958	PPh <sub>3</sub>	1979
<b>39</b>	1960	<b>39</b> [PF <sub>6</sub> ]	1981
PPhEt <sub>2</sub>	1964	PPh <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )	1983
PPhCy <sub>2</sub>	1964	P( <i>p</i> -F-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	1983
PPh <sub>2</sub> Cy	1966	P( <i>p</i> -Cl-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	1983
PPh <sub>2</sub> Me	1968	PPh <sub>2</sub> Cl	1993
PPh <sub>2</sub> Fc	1970	PPh(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	1996
PPh <sub>2</sub> Et	1973	P(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	2005

Tableau 4 : tableau comparatif de  $\nu_{\text{CO}}$  en solution (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) de différents complexes *trans*-Rh(P)<sub>2</sub>(CO)Cl.<sup>16</sup>

	<b>39</b>	<b>67</b>	<b>67</b> [PF <sub>6</sub> ] <sub>2</sub>
Longueur des liaisons			
Fe-(Cp*) <sub>centroid</sub>	1.742	1.745	1.777
Fe-P1	2.1898(5)	2.1777(6)	2.2833(7)

Fe-P2	2.1760(5)	2.1964(7)	2.2666(6)
Fe-C37	1.892(2)	1.868(2)	1.892(2)
C37-C38	1.229(3)	1.225(3)	1.220(3)
C38-P3	1.753(2)	1.726(2)	1.754(2)
P3-C39	1.8487(19)	1.834(2)	1.822(2)
P3-C45	1.8384(19)	1.824(2)	1.833(3)
P3-Rh1	/	2.3163(6)	2.3326(6)
Rh1-Cl1	/	2.381(3)	2.348(3)
Rh1-C101	/	1.771(8)	1.796(9)
C101-O102	/	1.136(10)	1.150(9)
Valeur des angles			
P1-Fe-P2	86.30(2)	85.55(2)	82.76(2)
P1-Fe-C37	84.01(6)	83.82(7)	88.57(7)
P2-Fe-C37	85.05(6)	88.58(7)	87.19(7)
Fe-C37-C38	178.22(16)	176.6(2)	177.4(2)
C37-C38-P3	167.65(18)	166.2(2)	168.5(2)
C38-P3-C39	102.37(9)	105.81(10)	104.02(11)
C38-P3-C45	103.21(9)	106.45(12)	101.10(11)
C38-P3-Rh1	/	111.20(8)	115.90(8)
C39-P3-C45	98.31(8)	98.82(11)	104.14(11)
C39-P3-Rh1	/	117.83(8)	110.11(8)
C45-P3-Rh1	/	115.41(8)	119.82(8)
P3-Rh1-P3'	/	180.00(3)	180.0
P3-Rh1-Cl1	/	87.12(7)	91.38(6)
P3'-Rh1-Cl1	/	92.88(7)	88.62(6)
P3-Rh1-C101	/	89.2(4)	90.8(4)
P3'-Rh1-C101	/	90.8(4)	89.2(4)
Cl1-Rh1-C101	/	177.4(4)	179.5(5)
Rh1-C101-O102	/	176.2(14)	177.5(16)

Tableau 3 : sélection de liaisons et d'angles caractéristiques des complexes **39**, **67** et **67**[PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>

## IV. Tests catalytiques

Le couplage du 4-iodoanisole avec le (4-tolyl)tributylstannane, dans les conditions décrites précédemment, a été effectué en présence du précatalyseur **65**. Le rendement isolé au terme de cette réaction (61%) s'est avéré identique à celui obtenu lors du couplage effectué avec **34**, précatalyseur correspondant au métalloligand  $\text{Fe}(\text{Cp}^*)(\text{dppe})\text{C}\equiv\text{C}(1,4\text{-C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2$  (**1**).

Pour **39**, nous avons démontré par mesure de  $^1J_{\text{P-Se}}$  et de  $\nu_{\text{CO}}$  que ce métalloligand possède une richesse électronique très prononcée (en raison de l'absence du cycle aromatique dans la chaîne de ce dernier, ce qui augmente largement la communication entre la terminaison organométallique et le site coordinant). Les paramètres électroniques du métalloligand **39**, sous sa forme neutre, sont ainsi comparables à ceux d'une trialkylphosphine plutôt qu'une triarylphosphine. Nous pensons que cela rend probablement notre métalloligand moins adapté à une telle transformation catalytique, qui se présente souvent catalysée de manière optimale avec des ligands triarylphosphines, moins riches en électrons.

Des tests ont également été effectués avec  $\text{65}[\text{PF}_6]_2$ . Tous ont révélé à chaque fois un rendement isolé en produit inférieur à 61% (allant de 49 à 56%). Par ailleurs, l'observation du milieu réactionnel (en termes de couleur) indique une évolution instantanée du mélange : habituellement, quand  $\text{65}[\text{PF}_6]_2$  est en solution, il impose une couleur noire persistante au milieu réactionnel. Cependant, dans les conditions catalytiques proposées, la couleur du milieu vire immédiatement du noir au violet (couleur caractéristique du complexe neutre **65**). Encore une fois, il semble que le milieu soit trop réducteur pour nos métalloligands oxydés. En fait, le potentiel rédox de **65** ( $E^0_1 = -0,02$  V et  $E^0_2 = 0,11$  V) est supérieur à celui de **34** ( $E^0 = -0,10$  V). Ainsi, la réduction de la forme oxydée  $\text{65}[\text{PF}_6]_2$  par le milieu réactionnel est beaucoup plus facile que la réduction de celle du précatalyseur **34**, le résultat observé est donc peu surprenant. Néanmoins, nous avons clairement établi dans cette section que les nouveaux métalloligands Fe(II) et Fe(III) survivent également aux conditions catalytiques en dépit de la dimérisation, et restent aussi efficaces que les métalloligands précédents, bien que beaucoup plus riches électroniquement.

## V. Conclusion

Les travaux présentés dans ce chapitre montrent que les complexes Pd et Rh du métalloligand oxydé **39**<sup>+</sup> sont stables et isolables. Aucune dissociation visible de ces complexes n'a été détectée, suite à l'oxydation chimique des terminaisons Fe(Cp\*)(dppe). En raison de l'équilibre entre **39**<sup>+</sup> et le dimère **44**, ce dernier agit comme un équivalent synthétique du métalloligand oxydé. Il est donc possible d'obtenir des complexes de **39**<sup>+</sup>, directement à partir du dimère. La dimérisation préalablement mise en évidence ne constitue donc pas un frein au développement d'une chimie du métalloligand oxydé en question.

Les paramètres électroniques déterminés à l'aide de  $\nu_{\text{CO}}$  confirment que la phosphine **39** est plus riche en électrons que **1** (elle est comparable à des dialkylphosphines, ou bien à la triéthylphosphine), En revanche, une fois oxydée, cette phosphine monométallique ressemble plutôt à une triarylphosphine comprenant des cycles aromatiques moins riches qu'un phényle. Ainsi, il faut s'attendre à une commutation rédox efficace avec ce métalloligand.

Enfin, nos tests catalytiques ont montré que ce ligand, sous ses deux états d'oxydation, survit aux conditions d'un couplage croisé, ce qui s'annonce très prometteur pour la suite. Il nous faut maintenant identifier une nouvelle transformation catalytique, mettant en jeu **39** et **39**<sup>+</sup>, mieux adaptée pour pouvoir effectuer les tests d'électrocommutation en question.

## VI. Références bibliographiques

- (1) Orpen, A. G.; Brammer, L.; Allen, F. H.; Kennard, O.; Watson, D. G.; Taylor, R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, S1–S83.
- (2) Baumgartner, T.; Fiege, M.; Pontzen, F.; Arteaga-Müller, R. *Organometallics* **2006**, *25*, 5657–5664.
- (3) Jakob, A.; Milde, B.; Ecorchard, P.; Schreiner, C.; Lang, H. *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 3821–3830.
- (4) Milde, B.; Schaarschmidt, D.; Ecorchard, P.; Lang, H. *J. Organomet. Chem.* **2012**, *706–707*, 52–65.
- (5) Štěpnička, P.; Císařová, I.; Gyepes, R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *2006*, 926–938.
- (6) Vuoti, S.; Haukka, M.; Pursiainen, J. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 5044–5052.
- (7) Goryunov, L. I.; Grobe, J.; Le Van, D.; Shteingarts, V. D.; Mews, R.; Lork, E.; Würthwein, E.-U. *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, *2010*, 1111–1123.
- (8) Paul, F.; Toupet, L.; Thépot, J.-Y.; Costuas, K.; Halet, J.-F.; Lapinte, C. *Organometallics* **2005**, *24*, 5464–5478.
- (9) Denis, R.; Toupet, L.; Paul, F.; Lapinte, C. *Organometallics* **2000**, *19*, 4240–4251.
- (10) Courmarcel, J.; Le Gland, G.; Toupet, L.; Paul, F.; Lapinte, C. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *670*, 108–122.
- (11) Smithies, A. C.; Rycheck, M.; Orchin, M. *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, 199–202.
- (12) Cámpora, J.; Palma, P.; del Río, D.; López, J. A.; Álvarez, E.; Connelly, N. G. *Organometallics* **2005**, *24*, 3624–3628.
- (13) Sehnal, P.; Taylor, R. J. K.; Fairlamb, I. J. S. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 824–889.
- (14) Hickman, A. J.; Sanford, M. S. *Nature* **2012**, *484*, 177–185.
- (15) Chaudhari, K. R.; Wadawale, A. P.; Jain, V. K. *J. Organomet. Chem.* **2012**, *698*, 15–21.
- (16) Roodt, A.; Otto, S.; Steyl, G. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *245*, 121–137.
- (17) Otto, S.; Roodt, A. *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 1–10.
- (18) Dunbar, K. R.; Haefner, S. C. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3676–3679.
- (19) Intille, G. M. *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 695–702.
- (20) Shriver, D. F.; Drezdson, M. A. *The Manipulation of Air-Sensitive Compounds*; Wiley and sons: New-York, **1986**.
- (21) Fulmer, G. R.; Miller, A. J. M.; Sherden, N. H.; Gottlieb, H. E.; Nudelman, A.; Stoltz, B. M.; Bercaw, J. E.; Goldberg, K. I. *Organometallics* **2010**, *29*, 2176–2179.
- (22) Paul, F.; da Costa, G.; Bondon, A.; Gauthier, N.; Sinbandhit, S.; Toupet, L.; Costuas, K.; Halet, J.-F.; Lapinte, C. *Organometallics* **2007**, *26*, 874–896.
- (23) Paul, F.; Malvolti, F.; da Costa, G.; Le Stang, S.; Justaud, F.; Argouarch, G.; Bondon, A.; Sinbandhit, S.; Costuas, K.; Toupet, L.; Lapinte, C. *Organometallics* **2010**, *29*, 2491–2502.
- (24) Connelly, N. G.; Geiger, W. E. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877–910.
- (25) Decker, C.; Henderson, W.; Nicholson, B. K. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 3507–3513.

## VII. Experimental Section

**General.** All reactions and workup procedures were carried out under dry, high purity argon using standard Schlenk techniques.<sup>20</sup> All solvents were freshly distilled and purged with argon before use. Infrared spectra were obtained on a Bruker IFS28 FT-IR spectrometer (400–4000  $\text{cm}^{-1}$ ). Raman spectra of the solid samples were obtained by diffuse scattering on the same apparatus and recorded in the 100–3300  $\text{cm}^{-1}$  range (Stokes emission) with a laser excitation source at 1064 nm (25 mW) and a quartz separator with a FRA 106 detector. NMR spectra were acquired at 298 K on a Bruker AV300P (300 MHz) or on a Bruker AVANCE 500, equipped with a 5 mm broadband observe probe equipped and a z-gradient coil. Chemical shifts are given in parts per million (ppm) and referenced to the residual non-deuterated solvent signal<sup>21</sup> for  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  and external  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (0.0 ppm) for  $^{31}\text{P}$  NMR spectra. Experimental details regarding measurements on paramagnetic Fe(III) complexes can be found elsewhere.<sup>22,23</sup> Cyclic voltammograms were recorded in dry  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  solutions (containing 0.10 M  $[(n\text{Bu})_4\text{N}][\text{PF}_6]$ , purged with argon and maintained under argon atmosphere) using a EG&G-PAR model 263 potentiostat/galvanostat. The working electrode was a Pt disk, the counter electrode a Pt wire and the reference electrode a saturated calomel electrode. The  $\text{FeCp}_2^{0/1+}$  couple ( $E_{1/2}$ : 0.46 V,  $\Delta E_p = 0.09$  V;  $I_p^a/I_p^c = 1$ ) was used as an internal calibrant for the potential measurements.<sup>24</sup> Near-IR and UV-visible spectra were recorded as  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  solutions, using a 1 cm long quartz cell on a Cary 5000 spectrometer. EPR spectra were recorded on a Bruker EMX-8/2.7 (X-band) spectrometer, at 77K (liquid nitrogen). Elemental analysis and high resolution mass spectra were performed at the “*Centre Regional de Mesures Physiques de l’Ouest*” (CRMPO), Université de Rennes 1.

The complexes Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Pd(PAnisyl)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and Rh(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO)Cl are prepared as described.<sup>16–19,25</sup>

**Synthesis of complex *trans*-[Fe(Cp\*)(dppe)C≡C–PPh<sub>2</sub>]<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub> (65):** In a dry Schlenk, complexes Pd(COD)Cl<sub>2</sub> (28.5 mg, 0.1 mmol) and Fe(Cp\*)(dppe)C≡C–PPh<sub>2</sub> **39** (159.8 mg, 0.2 mmol) were dissolved in dichloromethane (5 mL) and stirred overnight at room temperature. Addition of *n*-pentane and filtration gave **65** as purple solid (170 mg, 96%). X-ray quality crystals were grown from slow diffusion of *n*-pentane vapours in a benzene solution of the complex.

HRMS: calc. for C<sub>100</sub>H<sub>98</sub>Cl<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>P<sub>6</sub>Pd: 1772.3229 [M<sup>+</sup>], found: 1772.3235. IR (KBr,  $\nu$  in cm<sup>-1</sup>): 1948 (s, C≡C). IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $\nu$  in cm<sup>-1</sup>): 1949 (s, C≡C). Raman (neat,  $\nu$  in cm<sup>-1</sup>): 1955 (vs, C≡C). CV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 0.1M *n*-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>, E<sub>1/2</sub> in V, [ΔE<sub>p</sub> in V]): -0.02 [0.08], 0.11 [0.07]. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, δ in ppm): 8.09–7.97 (m, 16H, H<sub>aromatics</sub>), 7.28–6.96 (m, 46H, H<sub>aromatics</sub>), 2.95 (m, 4H, CH<sub>2</sub> dppe), 1.78 (m, 4H, CH<sub>2</sub> dppe), 1.45 (s, 30H, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (121 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, δ in ppm): 99.6 (s, 4P, dppe), -10.3 (s, 2P, PPh<sub>2</sub>). UV-vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, λ<sub>max</sub> in nm, [10<sup>-3</sup>.ε in M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>): 269 (sh) [32.4], 342 [19.5], 542 [9.6].

**Synthesis of complex *trans*-{[Fe(Cp\*)(dppe)C≡C–PPh<sub>2</sub>]Pd(μ-Cl)Cl}<sub>2</sub> (66):** In a dry Schlenk, complexes Pd(COD)Cl<sub>2</sub> **26** (28.5 mg, 0.1 mmol) and Fe(Cp\*)(dppe)C≡C–PPh<sub>2</sub> **39** (79.9 mg, 0.1 mmol) were dissolved in dichloromethane (5 mL) and stirred overnight at room temperature. Addition of *n*-pentane and filtration gave **66** as blue solid (90 mg, 92%). X-ray quality crystals were grown from slow diffusion of *n*-pentane in a dichloromethane solution of the complex.

HRMS: calc. for C<sub>100</sub>H<sub>98</sub>Cl<sub>4</sub>Fe<sub>2</sub>P<sub>6</sub>Pd<sub>2</sub>: 1948.1611 [M<sup>+</sup>], found: 1948.1645. IR (KBr,  $\nu$  in cm<sup>-1</sup>): 1930 (s, C≡C). CV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 0.1M *n*-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>, E<sub>1/2</sub> in V, [ΔE<sub>p</sub> in V]): 0.16 [0.08], 0.25 [0.08]. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, δ in ppm): 8.06–8.01 (m, 8H, H<sub>aromatics</sub>), 7.91–7.84 (m, 8H,

$H_{\text{aromatics}}$ ), 7.43–7.38 (m, 8H,  $H_{\text{aromatics}}$ ), 7.19–6.97 (m, 38H,  $H_{\text{aromatics}}$ ), 3.18 (m, 4H,  $CH_2$  dppe), 1.99 (m, 4H,  $CH_2$  dppe), 1.41 (s, 30H,  $C_5(CH_3)_5$ ).  $^{31}P\{^1H\}$  NMR (121 MHz,  $C_6D_6$ ,  $\delta$  in ppm): 97.8 (s, 4P, dppe), –16.8 (s, 2P,  $PPh_2$ ). UV–vis ( $CH_2Cl_2$ ,  $\lambda_{\text{max}}$  in nm, [ $10^{-3} \cdot \epsilon$  in  $M^{-1} \cdot cm^{-1}$ ]): 268 (sh) [52.3], 300 (sh) [36.4], 375 (sh) [10.6], 637 [11.9].

**Synthesis of complex *trans*-[Fe(Cp\*)(dppe)C≡C–PPh<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Rh(CO)Cl<sub>2</sub> (67):** In a dry Schlenk, complexes [Rh(CO)<sub>2</sub>Cl]<sub>2</sub> (21.5 mg, 55.3  $\mu$ mol) Fe(Cp\*)(dppe)C≡C–PPh<sub>2</sub> **39** (176.7 mg, 212.2  $\mu$ mol) were dissolved in dichloromethane (5 mL) and stirred overnight at room temperature. Addition of either *n*-pentane or methanol and filtration gave **67** as orange solid (185 mg, 95%). X-ray quality crystals were grown from slow diffusion of either *n*-pentane or methanol in a dichloromethane solution of the complex.

HRMS: calc. for  $C_{101}H_{98}ClFe_2OP_6Rh$ : 1762.34803 [ $M^+$ ], found: 1762.3484. IR (KBr,  $\nu$  in  $cm^{-1}$ ): 1951 (br, C≡C and CO). IR ( $CH_2Cl_2$ ,  $\nu$  in  $cm^{-1}$ ): 1960 (br, C≡C and CO). Raman (neat,  $\nu$  in  $cm^{-1}$ ): 1970 (vs, C≡C), 1954 (vs, C≡C). CV ( $CH_2Cl_2$ , 0.1M *n*-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>,  $E_{1/2}$  in V, [ $\Delta E_p$  in V]): –0.04 [0.09], 0.05 [0.09].  $^1H$  NMR (300 MHz,  $C_6D_6$ ,  $\delta$  in ppm): 8.16–7.98 (m, 16H,  $H_{\text{aromatics}}$ ), 7.23–6.97 (m, 46H,  $H_{\text{aromatics}}$ ), 3.09 (m, 4H,  $CH_2$  dppe), 1.91 (m, 4H,  $CH_2$  dppe), 1.51 (s, 30H,  $C_5(CH_3)_5$ ).  $^{31}P\{^1H\}$  NMR (121 MHz,  $C_6D_6$ ,  $\delta$  in ppm): 100.2 (s, 4P, dppe), –0.8 (d, 2P,  $^1J_{P-Rh}$  = 122 Hz,  $PPh_2$ ). UV–vis ( $CH_2Cl_2$ ,  $\lambda_{\text{max}}$  in nm, [ $10^{-3} \cdot \epsilon$  in  $M^{-1} \cdot cm^{-1}$ ]): 270 (sh) [53.2], 362 [21.6].

### Chemical oxidation of Complexes 65–67

**General procedure:** complexes **65–67** (0.1 mmol) and [FcH][PF<sub>6</sub>] (66.2 mg, 0.2 mmol) were dissolved in dichloromethane (10 mL) and stirred for 1 h. The solution was concentrated to *ca.* 5 mL and the corresponding product **65[PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>–67[PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>** was precipitated by addition of *n*-pentane then filtered and dried *in vacuo*.

**[[Fe(Cp\*)(dppe)C≡C-PPh<sub>2</sub>]<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> (65[PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>):** Yield 97%. IR (KBr,  $\nu$  in cm<sup>-1</sup>): 1971 (w, C≡C), 1916 (w, C≡C). IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $\nu$  in cm<sup>-1</sup>): 1991 (w, C≡C), 1974 (w, C≡C), 1919 (w, C≡C). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $\delta$  in ppm): 12.3, 9.5, 7.8, 7.6, 7.4, 6.9, 5.5, 3.3, 3.0, 0.1, -1.8, -8.7. UV-vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $\lambda_{\max}$  in nm, [10<sup>-3</sup>. $\epsilon$  in M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>): 261 (sh) [68.4], 342 (sh) [21.4], 568 [5.8].

**[[Fe(Cp\*)(dppe)C≡C-PPh<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Pd( $\mu$ -Cl)Cl]<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> (66[PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>):** Yield 98%. X-ray quality crystals were grown from slow diffusion of *n*-pentane in a dichloromethane solution of the complex. IR (KBr,  $\nu$  in cm<sup>-1</sup>): 1975 (s, C≡C). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $\delta$  in ppm): 12.5, 8.7, 7.7, 7.4, 6.7, 6.0, 3.1, 2.5, 0.1, -1.0, -3.6, -8.5. UV-vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $\lambda_{\max}$  in nm, [10<sup>-3</sup>. $\epsilon$  in M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>): 264 (sh) [91.9], 415 [22.2], 519 (sh) [5.8]. ESR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> 1:1, 77 K, *g* factor): 1.960, 2.024, 2.604.

**[[Fe(Cp\*)(dppe)C≡C-PPh<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Rh(CO)Cl][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> (67[PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>):** Yield 95%. X-ray quality crystals were grown from slow diffusion of *n*-pentane in a dichloromethane solution of the complex. IR (KBr,  $\nu$  in cm<sup>-1</sup>): 1972 (br, C≡C and CO). IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $\nu$  in cm<sup>-1</sup>): 1982 (br, C≡C and CO). Raman (neat,  $\nu$  in cm<sup>-1</sup>): 1961 (vs, C≡C), 1954 (vs, C≡C). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $\delta$  in ppm): 10.6, 9.6, 8.0, 7.7, 6.9, 5.8, 3.8, 3.4, 0.5, -2.7, -8.8. UV-vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $\lambda_{\max}$  in nm, [10<sup>-3</sup>. $\epsilon$  in M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>): 268 (sh) [117.7], 356 (sh) [17.4], 415 (sh) [9.0], 526 [6.1].

### Reaction of 44 with Pd(COD)Cl<sub>2</sub> to form 65[PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>

In a dry Schlenk, complexes [Fe(Cp\*)(dppe)( $\mu$ -C≡C-PPh<sub>2</sub>)]<sub>2</sub>[PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> (**44**) (95 mg, 0.05 mmol) and Pd(COD)Cl<sub>2</sub> (14.2 mg, 0.05 mmol) were dissolved in dichloromethane (5 mL) and stirred for 1h at room temperature. Removal of the solvent after vacuum gave **65[PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>** as a black solid (102 mg, 99%).

### Reaction of **44** with Pd(COD)Cl<sub>2</sub> to form **66**[PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>

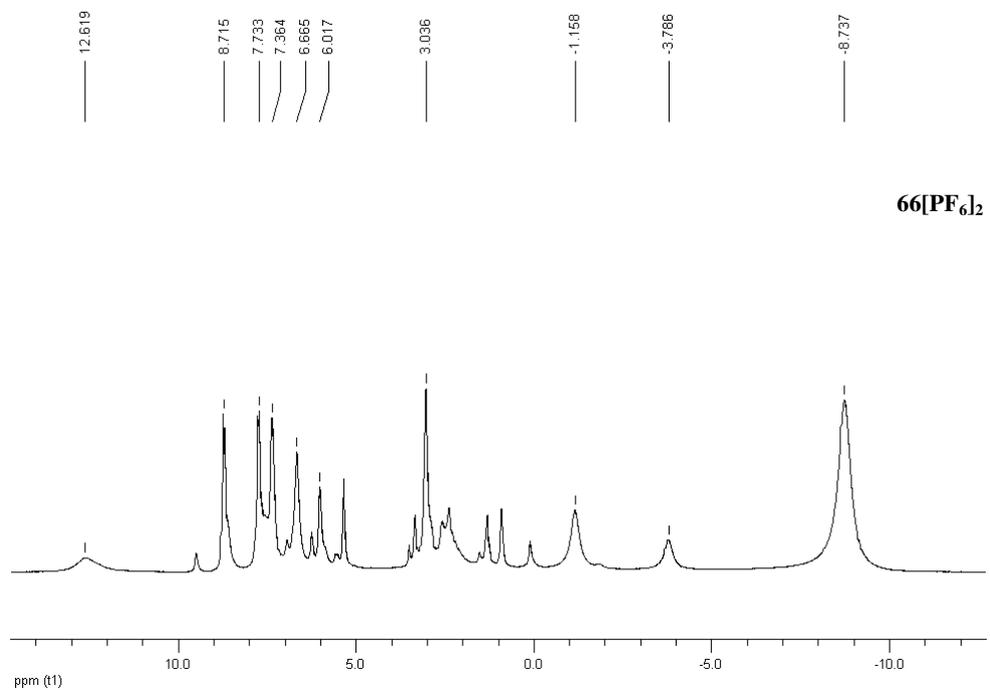
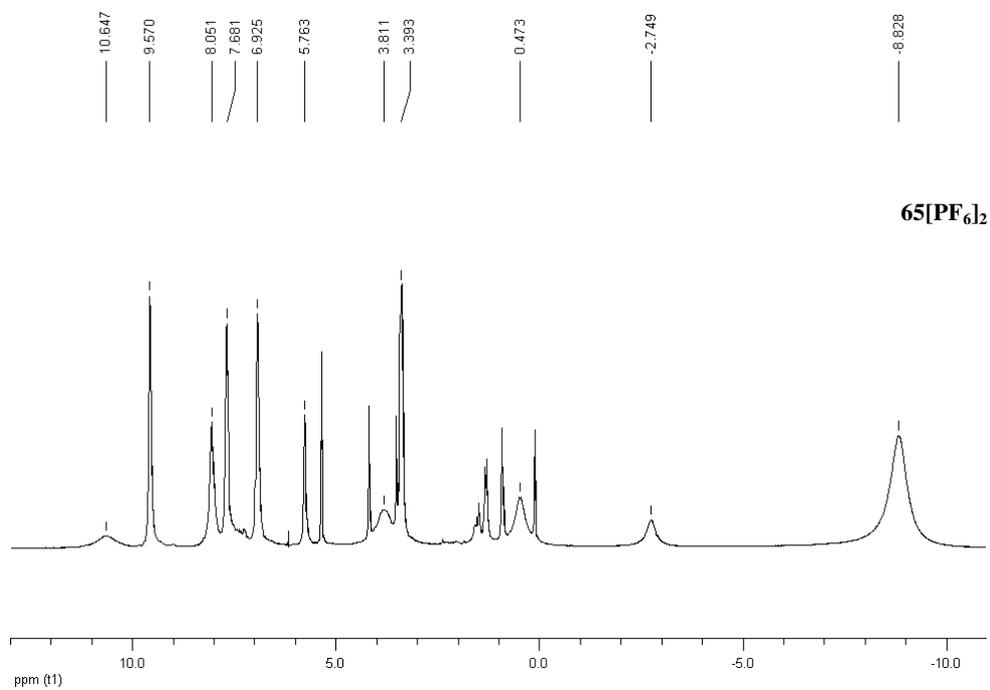
In a dry Schlenk, complexes [Fe(Cp\*)(dppe)(μ-C≡C-PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> (**44**) (95 mg, 0.05 mmol) and Pd(COD)Cl<sub>2</sub> (28.5 mg, 0.1 mmol) were dissolved in dichloromethane (5 mL) and stirred for 1h at room temperature. Removal of the solvent after vacuum gave **66**[PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> as a black solid (111 mg, 99%).

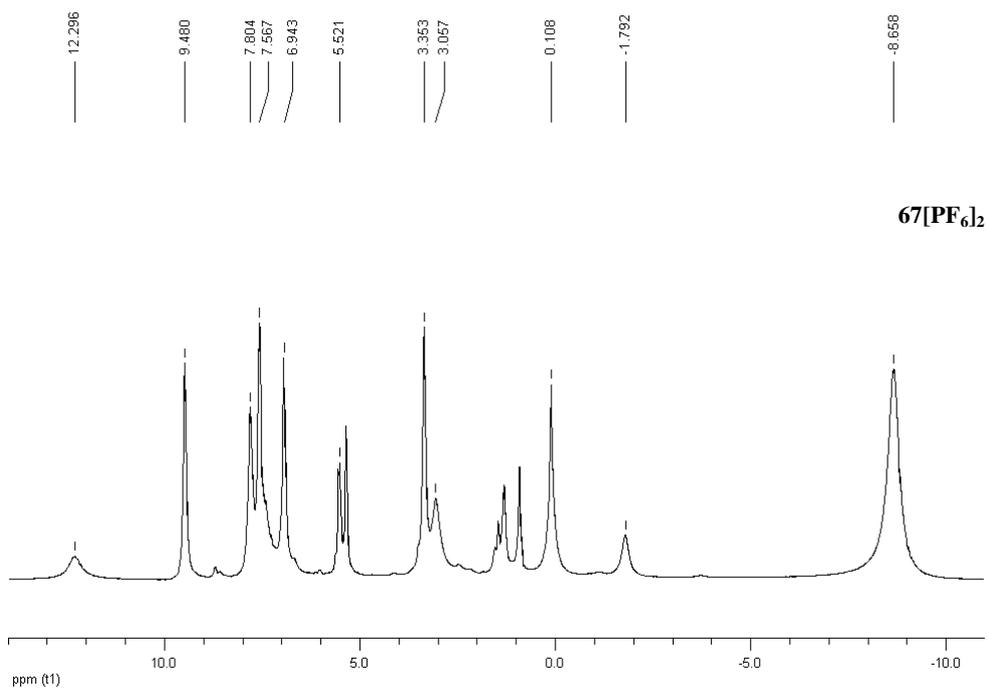
### Reaction of **44** with **66**[PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> to form **65**[PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>

In a dry Schlenk, complexes [Fe(Cp\*)(dppe)(μ-C≡C-PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> (**44**) (18.9 mg, 10 μmol) and **66**[PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> (22.4 mg, 10 μmol) were dissolved in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1 mL). The mixture was left to react for 15 min at room temperature then checked by NMR spectroscopy.

## VIII. Annexes

### A. $^1\text{H}$ paramagnetic NMR spectra of $65[\text{PF}_6]_2$ , $66[\text{PF}_6]_2$ and $67[\text{PF}_6]_2$









## Liste de publications réalisées au cours de cette thèse

- (1) Grelaud, G.; Tohmé, A.; Argouarch, G.; Roisnel, T.; Paul, F. Stille-Type Aryl–aryl Cross-Coupling Catalysis Using Triarylphosphine Ligands with Electron-Rich Fe(II)-Alkynyl Substituents. *New J. Chem.* **2011**, *35*, 2740–2742.
- (2) Tohmé, A.; Grelaud, G.; Argouarch, G.; Roisnel, T.; Labouille, S.; Carmichael, D.; Paul, F. Redox-Induced Reversible P–P Bond Formation to Generate an Organometallic  $\sigma^4\lambda^4$ -1,2-Biphosphane Dication. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4445–4448.
- (3) Tohmé, A.; Grelaud, G.; Argouarch, G.; Roisnel, T.; Bondon, A.; Paul, F. Triarylphosphine Ligands with Pendant Electron-Rich “[Fe( $\kappa^2$ -dppf)( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)(C≡C)]<sup>−</sup>” Substituents. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 8993–9004.



## Résumé

Au cours de cette thèse, nous avons synthétisé et caractérisé de nouvelles phosphines possédant des groupements fonctionnels organométalliques rédox-actifs. En modifiant l'état rédox de ceux-ci, les propriétés électroniques de ces « métalloligands » devraient changer, induisant ainsi une modification de la densité électronique autour du métal auquel ils sont coordonnés. Idéalement, cela devrait se traduire par un changement de l'activité catalytique du métal, si celui-ci intervient comme catalyseur dans une transformation catalytique.

Nous avons tout d'abord étudié de ligands triarylphosphines fonctionnalisés par un ou trois groupements organofers. Après caractérisation de quatre métalloligands de ce type à l'état réduit et à l'état oxydé, leurs paramètres électroniques ont été évalués par deux méthodes expérimentales différentes. Finalement, les complexes Pd(II) correspondant aux métalloligands ont été synthétisés et testés en catalyse.

Ensuite, nous nous sommes intéressés à la chimie de dérivés alkynyldiarylphosphines organométalliques. Ces complexes sont instables après oxydation, formant des complexes bis-acétylures Fe(II) dicationiques, qui ont pu être isolés et caractérisés. L'inhibition de la dimérisation a été possible par séquestration du doublet électronique du phosphore ou par apport de gêne stérique autour de celui-ci. Enfin, des pré-catalyseurs correspondant à ces métallophosphines ont été également synthétisés et étudiés. Ces complexes se sont révélés stables, après oxydation des ligands, et les performances de certains ont été évaluées en catalyse.

**Mots clés :** commutation rédox, phosphines organométalliques, catalyse, chimie du phosphore, acétylures de fer.

## Abstract

During this work, we have synthesized and characterized new metalloligands bearing redox-active organometallic end-groups. Switching the redox state of the latter should modify the electronic properties of the studied metalloligands. Once these are complexed to a metal, this should induce a change of the metal's electronic density, which results ideally in a change of its catalytic activity.

First, we studied triarylphosphine ligands bearing one or three organoiron end-groups. Four of these metalloligands were fully characterized in both their reduced and oxidized states, and their electronic parameters were evaluated using two different experimental methods. Later on, corresponding Pd(II) complexes were also synthesized and their catalytic performances were tested.

In the second part of this work, organometallic Fe(II) alkynyldiarylphosphine derivatives were synthesized. Upon oxidation, the resulting species was found to be unstable, leading to the formation of dicationic bis-acetylide Fe(II) complexes, that were isolated and characterized. The dimerization process was inhibited either by sequestration of the electronic lone pair of the phosphorus atom, or by controlling the steric hindrance around that center. Finally, corresponding precatalysts were synthesized and, upon the oxidation of the metalloligands, they were found to be fairly stable compounds. Some of these complexes were also tested in a catalytic transformation.

**Key words :** redox switch, organometallic phosphines, catalysis, phosphorus chemistry, iron acetylides.