



HAL
open science

Structure et réactivité des triarylbismuths : approche théorique et expérimentale

Pricilia Kutudila

► **To cite this version:**

Pricilia Kutudila. Structure et réactivité des triarylbismuths : approche théorique et expérimentale. Chimie théorique et/ou physique. Université Paris-Est, 2017. Français. NNT : 2017PESC1123 . tel-01759242

HAL Id: tel-01759242

<https://theses.hal.science/tel-01759242>

Submitted on 5 Apr 2018

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.

N° Attribué par la bibliothèque :

□□□□□□□□□□

THESE

Présentée par :

Pricilia KUTUDILA

Pour obtenir le grade de :

Docteur de l'Université Paris-Est

Spécialité : Chimie

Sujet :

**Structure et réactivité des triarylbismuths :
Approche théorique et expérimentale**

Soutenue publiquement le 27 novembre 2017 devant le jury composé de :

Jean-François HALET, DR	Université de Rennes 1	Président du jury
Anny JUTAND, DR	Ecole Normale Supérieure	Rapporteur
Hélène GERARD, PR	Université Pierre et Marie Curie	Rapporteur
Matthieu SOLLOGOUB, PR	Université Pierre et Marie Curie	Examineur
Majdi HOCHLAF, PR	Université Paris Est Marne-la-Vallée	Directeur de thèse
Sylvie CONDON, PR	Université Paris-Est Créteil	Co-directrice de thèse
Roberto LINGUERRI, MCF	Université Paris-Est Marne-la-Vallée	Invité
Christophe PICHON, MCF	Université Paris-Est Créteil	Invité

Remerciements

Une partie de ce travail de thèse a été menée au sein de l'équipe de Chimie Théorique (CT) du Laboratoire de Modélisation Simulation Multi-Echelle (MSME), et l'autre partie a été réalisée au sein de l'équipe d'Électrochimie et Synthèse Organique (ESO) de l'Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est (ICMPE). Je tiens donc à remercier en premier lieu le Pr. Salah Naili, Directeur du laboratoire MSME et le Dr. Michel Latroche, Directeur de l'ICMPE pour m'avoir accueillie pour ma thèse. Je remercie également le Pr. Thierry Martens, Directeur de l'équipe ESO au début de ma thèse ainsi que le Pr. Erwan Le Gall, actuel Directeur de l'équipe ESO, pour l'accueil au sein de leur équipe et pour leur sympathie.

Je tiens également à exprimer mes remerciements auprès d'Anny Jutand, Directeur de recherche émérite à l'Ecole Normale Supérieure ainsi que Hélène Gerard, Professeure au Laboratoire LCT, pour avoir accepté de rapporter ce travail. Mes remerciements vont aussi à Matthieu Sollogoub, Professeur au Laboratoire IPCM et à Jean-François Halet, Directeur de recherche à l'ISCR, qui ont bien voulu examiner ce projet de thèse.

Durant ces trois années de thèse, j'ai eu la chance d'être «coachée» par 4 supers encadrants. Je voudrais tout d'abord remercier mon Directeur de thèse et Directeur de l'équipe CT, le Pr. Majdi Hochlaf, pour m'avoir donné la chance d'effectuer cette thèse, mais surtout pour ses conseils, sa sympathie, son aide et la confiance qu'il m'a accordée tout au long de cette thèse. Tes histoires drôles et ton fameux couscous «orange» me manqueront!

Ensuite je souhaite remercier ma co-Directrice de thèse, le Pr. Sylvie Condon pour m'avoir également accordé la chance de travailler sur cette thèse mais surtout pour sa gentillesse, son écoute, ses précieux conseils, sa disponibilité et son soutien ainsi que nos discussions intéressantes sur la vie des hérissons (quelles aventures !), et notre passion commune pour les romans de Guillaume Musso.

Je remercie aussi mon co-encadrant, le Dr. Roberto Linguerra pour m'avoir formée sur la partie théorique, mais aussi pour sa gentillesse, son soutien, sa disponibilité. Tu m'as fait découvrir et donner le goût pour la chimie théorique. Même si ce n'était pas gagné au départ (haha), tu n'as jamais perdu patience, tu as toujours cru en moi et je t'en remercie. Ça été un grand plaisir de travailler avec toi. Mon seul regret est de ne pas avoir appris l'italien avec toi ^^.

Un grand merci également à mon autre co-encadrant, le Dr. Christophe Pichon qui m'a encadrée sur la partie expérimentale. Je te remercie pour ta *gentillesse* (qui parfois ne rime pas avec *délicatesse*,

Remerciements

une fois la règle en fer, ta pièce *maîtresse*, en ta possession haha ^^), ta patience, ton investissement, pour t'être toujours rendu disponible et à l'écoute. J'ai tellement appris avec toi, tant sur le plan scientifique que sur le plan humain. Tu as réussi à me faire partager avec joie et dynamisme, ta passion pour la chimie organique et pour l'enseignement (qui l'eut cru !). Je te remercie aussi pour tous ces moments de folie, pour m'avoir redonnée confiance en me rappelant un jour, de ne jamais avoir peur d'être moi-même, et pour avoir fait de moi celle que je suis aujourd'hui. Je n'ai pas assez de mots pour te témoigner de ma gratitude. Sinon quand est-ce que tu passes ton HDR *hein* ? J'aurais le temps d'avoir mon permis, un mari, des enfants et des petits-enfants d'ici là (haha ^^).

J'ai aussi eu la chance de travailler dans trois équipes, au sein desquelles j'ai rencontré des personnes superbes. Je tiens donc à remercier par équipe, en commençant par l'équipe CT :

Notre nouveau Docteur, Romain Berraud-Pache, mon fidèle acolyte pour la bouffe en tout genre (haha ^^ avoue qu'on a quand même bien mangé durant la thèse *hein* ?!) avec qui j'ai débuté, pour ta constante bonne humeur, tes bons conseils, ton soutien (surtout durant la phase de rédaction lol) et pour tous ces bons moments passés.

Merci à mon petit (enfin grand par la taille) Mohamed Cheraki, *alias* le « Wanted » (haha ^^), toi et tes phrases *incontournables* et toujours bien « placées » («*Ouais mais bon ... nan mais tu sais dans la vie ...* » xD).

Merci à Halima Mouhib, qui est comme une grande sœur pour moi, toujours pleine de bons conseils, de bonne humeur, avec qui j'ai eu de gros fous rires et développé un trafic de gel douche et de bonbons allemands (haha ^^).

Je remercie aussi mes autres collègues : Cristina Garcia Iriepa (c'est qu'on aura notre vraie discussion en espagnol ?! ^^), Miguel Ponce Vargas (Sympa la musique africaine *hein* ?!), Majid Zemmouche, Zied Gouid, Rahma Dahmani et Nihab.

J'ai aussi beaucoup de sympathie et de reconnaissance envers mes amis, collègues doctorants, post-doctorants, stagiaires et autres, qui sont passés par ce laboratoire : Ayad Bellili (*mon Ayadi* ^^), Dorra Khiri, Mohamed Achref Gannouni, Tarek Trabelsi, Reda Boulmene, Karim Boussouf, Tarek Ayari, Onsi Sghier, Massoud Sharoki, Eddy Bernard, Romain Grenier, Prakash Muthuramalingam, Riadh Hanachi, Hatem Besrouf, Hasna Othmani, Massinissa Kadoum, Asma, Hedi, Séphora Mondésir et Johan Triana.

Je tiens également à remercier les membres permanents de l'équipe avec qui j'ai passé d'excellents moments surtout lors des pauses le midi : Gilberte Chambaud (notre maman du labo ^^), Frédéric (Fred) Le Quéré, Isabelle Navizet, Marie Guitou, Céline Léonard, Alexander (Sacha) Mistrushenkov, Marius Lewerenz et Mirjana Madlenovic.

Remerciements

Merci également à Guillaume Sauvenay pour son soutien technique et à Stéphanie Domise.

À l'équipe ESO, j'exprime mes remerciements :

Au futur Docteur Jérôme Paul (*mon coouupain O_o haha ^^* t'as vu je ne t'ai pas zappé :p), avec qui j'ai eu la chance de partager beaucoup de *grands* moments, les années de fac puis ces trois années de thèse. Même si tu sais déjà tout ce que je pense de toi et que ça prendrait des tomes pour tout écrire (lol), je tiens tout de même à te remercier pour avoir toujours été là pour moi, à mon écoute, pour nos « fausses disputes » (haha), nos délires et le séjour à Lisbonne ^^ . Restes comme tu es !

À Ghada Youssef (*ma Ghadou ^^*), petite et fine comme une grenouille (haha) mais grande par le cœur :) . Je te suis infiniment reconnaissante, tu as tellement fait pour moi, surtout pendant la période rédaction, merci d'avoir été au petit soin avec moi. Tu sais toujours comment me faire rire ^^ . Vivement que je dépose et qu'on aille manger cette pizza orientale de Pizza Hut qu'on aime tant ! Mille mercis pour ton soutien et pour ton amitié ^^ .

À Alicia Delory (*ma coto d'amour ^^*) *alias* Marine Stylo, ta tête là ! Tchiip (haha ^^) . Quelle rencontre ! J'aurais tellement voulu finir cette thèse avec toi. Même si tu as voulu me tuer un bon nombre de fois, tu fais partie des plus belles rencontres faites durant cette thèse. Je n'oublierais jamais ta danse sur *Lean on* ou notre choré dans le labo sur *Earth, Wind and Fire*.

À Narimane Zeghib (*ma Narimoune ^^*) avec qui j'ai passé de supers moments de commérages, nos « barres » à la pause –café (lol), à discuter de nos achats sur Ali-express ou les délires en voiture à chanter du Jul ^^ . T'en fais pas un jour je saurais enfin me garer :p.

À tous les stagiaires de la *Bismu'team* qui ont contribué à ce travail : Tania Xavier, Axel Labattut, Bishoy Ibraheem, Léa Toubiana et le binôme d'enfer Clémence Hamze et Nawel Goual (*les bin-bins*). Mes petits qui sont devenus bien grands depuis, merci beaucoup pour votre aide, pour m'avoir sans cesse soutenue et encouragée, nos fous rires et délires (alors Clem comment va EDE ? haha ^^) . Je vous souhaite beaucoup de succès dans la suite de vos études et thèses. Vive la Bismu'team !

Merci aux autres stagiaires qui sont passés au labo : Rima, Julie, Coralie, Christelle, Monica, Maëva, Lynda, Amandine, Erika, Mathis, Nicolas, Nisanthan, Anusanth, Walid et Samy. Ainsi qu'à mes autres collègues devenus docteurs et doctorants: Charles Skarbek, Romain Poupart, Vierajitha Srikanthan et Pauline Ba.

C'est sans oublier les membres permanents de l'équipe : Stéphane Sengmany (même si ce n'ets pas son vrai nom lol, spécialiste des nems au BBQ et sacré concurrent au jeu du Président ^^), Michaël Rivard (pour la traduction des publications allemandes ^^), Anthony Ollivier (pour son imitation des

Remerciements

« siamois » haha), Marc Pisset (spécialiste des ArBF_3K), Eric Léonel, Michaël Davi, Gladys Bernari (la meilleure des secrétaires!) et Pascal Thomas.

Je remercie aussi, pour toutes les analyses effectuées et leur sympathie, Christine Sulpice-Gaillet en RMN qui était présente au début de ma thèse, et la Plateforme Chromatographique Analytique et Semi-Préparative dont font partis Isabelle Lachaise-Pailler et Patrice Renevret.

Un grand merci au Pr. Alexandre Gagnon à l'Université du Québec À Montréal (UQAM), pour m'avoir accueillie pour un stage de trois mois l'été dernier et à son équipe : Maxime Le Roy, Emeline Benoit, Adrien Le Roch, Julien Dansereau, Martin Hébert, Myriam Mireault, Stéphane Gautreau, Shuay Farhad et Elsa Fourgeaud (même si tu fais partie d'une autre équipe ^^). Merci pour m'avoir fait visiter Montréal, je n'oublierais jamais tous les moments que j'ai passés avec vous, vous me manquez tellement ! Encore merci pour votre accueil, pour toutes les expressions québécoises que vous m'avez apprises, pour tous les fous rires (« Du poulet ! » haha). Vous êtes géniaux ! On ne change pas une équipe qui gagne ;), à très vite !

Je remercie aussi Pascale Roy et Jean-Blaise Brubach qui travaillent sur la ligne AILES à Soleil Synchrotron pour leur collaboration.

Enfin pour finir un très grand merci à mes parents, mes frères et le reste de ma famille ainsi que tous mes amis pour tous leurs encouragements et leur soutien. Cette thèse, je vous la dédie !

Toutes ces personnes ont contribué à rendre ce travail de thèse motivant et enrichissant.

Table des matières

Remerciements	i
Abréviations, sigles et acronymes	xi
Introduction générale	i
CHAPITRE I	
Etat de l'art sur les arylbismuths	4
<hr/>	
I. LE BISMUTH : CORPS PUR ET DERIVES SIMPLES.....	5
1. Généralités.....	5
2. Toxicité des dérivés du bismuth.....	6
3. Stabilité des organobismuths.....	7
II. SYNTHÈSE DES ARYLBISMUTHS.....	8
1. Triarylbismuths symétriques : Ar ₃ Bi.....	10
a) A partir de trihalogénures de bismuth BiX ₃	10
b) Par modification chimique de groupement fonctionnel sur Ar ₃ Bi.....	13
2. Halogénures de bismuth symétriques : Ar ₂ BiX ou ArBiX ₂	14
a) Par métathèse.....	14
b) Par protonation de liaison Bi-C.....	15
3. Arylbismuths dissymétriques.....	15
III. STRUCTURE DES ORGANYLBISMUTHS.....	17
1. Tris-organylbismuths symétriques.....	17
2. Triarylbismuths symétriques.....	19
a) Composés substitués en para.....	19
b) Composés substitués en méta.....	20
c) Composés substitués en ortho.....	21
3. Diarylhalobismuths.....	23
4. Aryldihalobismuths.....	24
5. Chélation intramoléculaire.....	24
6. Conclusion sur la structure des arylbismuths(III).....	25
IV. REACTIVITE DES ARYLBISMUTHS(III).....	26
1. Oxydation des arylbismuths(III) en arylbismuths(V).....	26
2. Réactions catalysées au Pd.....	27
a) L'homodimérisation.....	27
b) Le couplage croisé avec des dérivés halogénés.....	28
c) Le couplage croisé avec des dérivés gem-dihalogénés.....	35
d) Le couplage de type Heck.....	36
e) Le couplage avec des alcynes terminaux.....	36
f) Le couplage avec des isonitriles.....	37
g) L'addition conjuguée sur des accepteurs de Michaël.....	37
h) La formation de liaison C-P.....	38

3.	Réactions catalysées au rhodium.....	38
a)	Le couplage carbonyle.....	38
b)	L'addition sur carbonyle.....	39
4.	Réactions catalysées au Cu.....	39
a)	N-Arylation.....	40
b)	O-Arylation.....	41
c)	S-Arylation.....	42
V.	CONCLUSION DE CHAPITRE.....	43

CHAPITRE II

Les méthodes de chimie quantique

44

I.	L'EQUATION DE SCHRÖDINGER.....	44
II.	APPROXIMATION DE BORN-OPPENHEIMER.....	46
III.	METHODES AB-INITIO.....	47
1.	Théorie Hartree-Fock.....	47
a)	L'approximation orbitale.....	47
b)	Le déterminant de Slater.....	48
c)	La méthode variationnelle.....	49
d)	L'équation d'Hartree-Fock.....	49
e)	L'approximation LCAO.....	51
f)	La corrélation électronique.....	53
2.	Méthode des perturbations : Møller-Plesset d'ordre n, MPn.....	54
IV.	THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE (DFT).....	55
1.	Théorèmes de Hohenberg-Kohn.....	56
2.	Méthode de Kohn-Sham.....	58
3.	Les Fonctionnelles de la DFT.....	61
a)	Approximation de la densité locale (LDA).....	61
b)	Approximation du gradient généralisé (GGA).....	62
c)	Les Fonctionnelles Hybrides.....	63
d)	Correction de Grimme.....	65
4.	Indices de réactivité dérivant de la DFT.....	67
a)	Le potentiel chimique (μ) et l'électronégativité (χ).....	68
b)	La dureté (η) et la mollesse (S).....	69
V.	LES BASES D'ORBITALES ATOMIQUES.....	70
1.	STO vs GTO.....	71
2.	Les bases minimales.....	72
3.	Les bases étendues.....	72
a)	Les bases à valences séparées.....	72
b)	Les fonctions de polarisation.....	73
c)	Les fonctions diffuses.....	73
d)	Les bases à corrélation consistantes polarisées.....	73
4.	Les pseudo-potentiels.....	74
VI.	EFFETS DE SOLVANTS.....	76
1.	Généralités sur les modèles de solvation par un continuum diélectrique.....	77
2.	Différents modèles de solvation.....	78
a)	Modèles de Born, Onsager et Kirkwood.....	78
b)	Méthodes PCM (Polarizable Continuum Model).....	79

VII. EXPLOITATION DE LA SURFACE D'ENERGIE POTENTIELLE (SEP) ASSOCIEE A UNE REACTION CHIMIQUE.....	80
1. Surface d'énergie potentielle (SEP).....	81
2. Choix de coordonnées	82
3. Points caractéristiques	82
4. Chemin de réaction (coordonnée de réaction)	83
5. La théorie de l'état de transition	84
6. IRC (<i>Intrinsic Coordinate Reaction</i>).....	86
VIII. THÉORIE VPT2 (VIBRATIONAL SECOND-ORDER PERTURBATION THEORY)	88
IX. LOGICIELS UTILISES	92
1. GAUSSIAN.....	92
2. MOLPRO	92
X. CONCLUSION DE CHAPITRE :.....	93

CHAPITRE III

Bismuth'èque : outil expérimental pour l'étude théorique 94

I. ELABORATION DE LA BISMUTH'EQUE.....	94
1. Modification de groupements fonctionnels (FGI)	96
a) Wittig.....	96
b) Oxazoline.....	97
c) Acétale	97
d) Sandmeyer	98
2. Création de la liaison C-Bi	98
a) Voie magnésienne.....	99
b) Voie zincique	100
c) Voie lithienne.....	101
3. Postfonctionnalisation	103
a) Déprotection de l'acétale	103
b) Déprotection de l'alcyne	104
c) Tentative de Sonogashira.....	104
d) Essai de SEAr	105
II. ANALYSE DES STRUCTURES	107
a) Détermination des conditions d'analyses RMN	108
b) Attribution des signaux RMN	109
c) Spécificité de la RMN ¹³ C	111
d) Modélisation des spectres RMN ¹³ C	114
III. CONCLUSION DE CHAPITRE	115

CHAPITRE IV

Le Bismuth : le dernier des pnictogènes 116

I. DETAILS COMPUTATIONNELS	117
II. POSITIONNEMENT DU BISMUTH PAR RAPPORT AUX AUTRES PNICTOGENES.....	119
1. PnH ₃	120
a) Longueur de liaison d _{Pn-H}	120
b) Angle de valence θ _{H-Pn-H}	122
c) Choix de la méthode	123
d) Analyse NBO.....	123
e) Energies des orbitales moléculaires de la liaison Pn-H et du doublet non-liant (DNL).....	124

2.	PnMe ₃	125
a)	Longueur de liaison d _{Pn-C}	125
b)	Angle de valence θ_{C-Pn-C}	126
c)	Choix de la méthode	127
d)	Analyse NBO	128
3.	PnPh ₃	129
a)	Longueur de liaison d _{Pn-C}	129
b)	Angle de valence θ_{C-Pn-C}	130
c)	Choix de la méthode	131
d)	Analyse NBO	132
4.	Choix de la méthode	133
5.	Energies des orbitales moléculaires	134
a)	Du doublet non liant	134
b)	De la liaison Pn-C	134
6.	Indices de réactivité	135
a)	Potentiel de 1 ^{ère} ionisation I ₁	135
b)	Affinité électronique A _e	136
c)	Dureté chimique η	138
d)	Potentiel chimique μ	139
III.	INVERSION PYRAMIDALE	140
1.	Introduction	140
2.	Détails computationnels	141
3.	PnH ₃	141
4.	PnMe ₃	143
5.	PnPh ₃	145
6.	Conclusion sur la BIP	146
CHAPITRE V		
Modélisation structurale des triarylbismuths		148
<hr/>		
I.	DETAILS COMPUTATIONNELS	148
II.	ANALYSES CONFORMATIONNELLES	149
1.	Chiralité hélicoïdale	149
2.	Positionnement des groupements <i>endo</i> / <i>exo</i>	152
3.	Positionnement de groupements particuliers	154
III.	LES COMPOSES SUBSTITUES EN POSITION META ET PARA	156
1.	Longueur de liaison d _{Bi-C}	157
2.	Angle de liaison θ_{C-Bi-C}	157
3.	Charges atomiques du Bi et C _{ipso}	158
4.	Energie de l'OM associée au doublet non-liant du bismuth	159
5.	Energies des OM liantes et antiliantes de la liaison Bi-C	160
6.	Contribution des orbitales atomiques dans le DNL du Bi et dans la liaison Bi-C	161
e)	Doublet non-liant du Bi	162
f)	Liaison σ_{Bi-C}	163
IV.	LES COMPOSES SUBSTITUES EN ORTHO	164
1.	Les composés ortho-substitués par une chaîne alkyle	165
a)	Longueur et angle de liaison d _{Bi-C} & θ_{C-Bi-C}	165
b)	Charges atomiques du Bi et C _{ipso}	166
c)	Contributions des orbitales atomiques	166

d)	Energies des orbitales moléculaires associées au doublet non-liant et à la liaison Bi-C	167
e)	Interactions intramoléculaires	168
2.	Les composés ortho-substitués chélatants	171
a)	Chélation intramoléculaire via le doublet non-liant	172
b)	Les substituants présentant des liaisons π	179
V.	ANALYSES PARTICULIERES	181
1.	Le cas du mésityle	181
2.	Le cas de l'oxazoline chirale	183
VI.	CONCLUSION DU CHAPITRE	184

CHAPITRE VI

Elucidation du mécanisme de couplage croisé biarylique pallado-catalysé 185

I.	DETAILS COMPUTATIONNELS	185
II.	CYCLE CATALYTIQUE PROPOSE EN SERIE BIARYLIQUE	187
1.	Description du cycle catalytique étape par étape	190
a)	Etape 1 : addition oxydante	190
b)	Etape 2 : la métathèse	193
c)	Etape 3 – Elimination réductrice	197
2.	Analyse d'ensemble du profil énergétique	199
a)	Effets de solvants	199
III.	CONCLUSION DU CHAPITRE	201

CHAPITRE VII

Extension de l'étude mécanistique du couplage croisé pallado-catalysé en série hétéroaromatique 202

I.	PROFIL ENERGETIQUE	203
II.	DESCRIPTION DU CYCLE CATALYTIQUE ETAPE PAR ETAPE	205
1.	Etape 1 : l'addition oxydante	205
2.	Etape 2 – la métathèse	208
3.	Etape 3 – élimination réductrice	211
4.	Etude des effets de solvants et de température	214
III.	ETUDE DE LA CHIMIOSELECTIVITE	216
IV.	BILAN DES DEUX REACTIONS ETUDIEES	220

CHAPITRE VIII

Focus sur l'étape de métathèse du couplage croisé pallado-catalysé 222

I.	LA TRANSFERABILITE DES TROIS GROUPEMENTS ARYLS	222
1.	Métathèse avec Ph_2BiBr	226
2.	Métathèse avec PhBiBr_2	229
3.	Analyse de l'ordre de transférabilité	230
a)	Comparaison des énergies d'activation de la métathèse	231
b)	Comparaison des barrières de transférabilité	232
c)	Conclusion sur l'ordre de transférabilité des Ph de Ph_3Bi	232

II.	INFLUENCE DES SUBSTITUANTS SUR L'ARYLE	235
1.	La thermodynamique de chaque cycle.....	236
a)	L'étape d'addition oxydante et d'élimination réductrice.....	236
b)	L'étape de métathèse.....	236
c)	Comparaison des énergies d'activation.....	238
d)	Comparaison des barrières de transférabilité	239
III.	ROLE DE LA BASE DE LEWIS	240
IV.	CONCLUSION.....	242

Chapitre IX

Réactivité des organobismuths comparée aux autres organométalliques 244

I.	COMPARAISON DE REACTIVITE AVEC LES ORGANOBORONIQUES	244
II.	COMPARAISON DE REACTIVITE ENTRE DIVERS ORGANOBISMUTHS.....	248
1.	Réactivité comparée de Ar ₃ Bi, Ar ₂ BiCl et ArBiCl ₂	248
III.	REACTIVITE COMPAREE DE DIVERS TRIARYLBISMUTHS.....	250
IV.	CONTOURNEMENT DE LA NON-REACTIVITE DE O-TOL₃BI.....	251
V.	VERS LA SYNTHESE DE DIBENZOXPINES	253
1.	Synthèse de Majumdar	254
2.	Notre proposition de synthèse	255
3.	Synthèse des précurseurs de cyclisation	256
a)	Selon Majumdar.....	256
b)	Notre méthode alternative de synthèse des précurseurs de cyclisation	257
c)	Réaction de Williamson	258
d)	Réaction de Wittig-Ramirez.....	259
e)	Réaction domino d'élimination/couplage	259
4.	Réaction de cyclisation.....	260
VI.	CONCLUSION DE CHAPITRE	262

Chapitre X

Partie expérimentale 263

I.	INDICATIONS GENERALES.....	264
II.	INDEX DES MOLECULES.....	266
III.	SYNTHESE DES DIVERS REACTIFS.....	268
IV.	SYNTHESE DES TRIARYLBISMUTHS.....	281
V.	REACTION SUR DES TRIARYLBISMUTHS SYMETRIQUES.....	297

Conclusion générale 303

Perspectives 306

Résumé 308

Abstract 309

Abréviations, sigles et acronymes

Les abréviations, sigles et acronymes¹ sont listés ci-dessous par ordre alphabétique.

Ac	Acétyl ² (Me-CO-)
An/Anis	Anisyle (MeO-C ₆ H ₄ -)
APTS	Acide para-toluène sulfonique (Me-C ₆ H ₄ -SO ₂ H)
Ar	Aromatique
Bn	Benzyle (Ph-CH ₂ -)
BIP	Barrière d'inversion pyramidale
BOC	<i>tert</i> -butoxycarbonyl
Cat	Catalyseur
CCDC	<i>Cambridge Crystallographic Data Centre</i>
CCSD(T)	<i>Coupled-Cluster Single Double (Triplet)</i>
<i>c</i> -Hex	Cyclohexane
C ^{IV}	Carbone quaternaire
COSMO	<i>Conductor-like Screening Model</i>
COSY	<i>Correlation Spectroscopy</i> : Corrélation 2D RMN ¹ H/ ¹ H ⁿ J
CPG	Chromatographie en phase gazeuse
CPU	<i>Central Processing Unit</i>
CT	Chimie Théorique
Cy	Cyclohexyle
DCM	Dichlorométhane
DFT	<i>Density Functionnal Theory</i>
DIPAMP	<i>Ethane-1,2-diylbis[(2-méthoxyphényl)phénylphosphane</i>
DMF	<i>N-N</i> -Diméthylformamide (H-CONMe ₂)
DMSO	Diméthylsulfoxyde (Me-SO-Me)
DNL	Doublet non-liant
DO	Degré d'oxydation
DRX (ou RX)	Diffraction des Rayons X
DS	Déterminant de Slater
<i>ee</i>	Excès énantiomérique
ECD	Étape cinétiquement déterminante
ECP	<i>Effective Core Potential</i>
EDE	Ether diéthylique
EI	Ionisation par impact électronique
EP	Ether de pétrole
éq.	Equivalent

¹ : Définitions tirées du dictionnaire Larousse ; **abréviation** : réduction graphique d'un mot ou d'une suite de mot ; **sigle** : abréviation formée par une suite de lettres qui sont les initiales d'un groupe de mot ; **acronyme** : substantif dont l'origine est un sigle mais qui se prononce comme un mot ordinaire.

² : Quand le nom d'un substituant sera un substantif, ce dernier se terminera par un **e** et s'accordera en nombre (exemple : aryle, acétyles) alors que quand il s'agira d'un adjectif il ne portera pas de **e** et sera invariable (alkyl, méthyl).

Fid	Détecteur à ionisation de flamme
FGI	<i>Functional Group Interconversion</i>
FMO	<i>Frontier Molecular Orbital</i>
GED	<i>Gas electron diffraction</i>
GF	Groupement Fonctionnel
GGA	<i>Generalized Gradient Approximation</i>
GS	<i>Ground State</i>
GTO	<i>Gaussian-Type Orbital</i>
HF	Hartree-Fock
HMBC	<i>Heteronuclear Multiple-Bond Correlation spectroscopy</i>
HM-GGA	<i>Hybrid-Meta GGA</i>
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
HP	Hartree Product
HRMS	<i>High Resolution Mass Spectrum</i>
HSAB	<i>Hard and Soft Acides and Bases</i>
HSQC	<i>Heteronuclear Single Quantum Coherence spectroscopy</i>
<i>i.e</i>	<i>id est (c'est-à-dire)</i>
IPCM	<i>Isodensity Polarized Continuum Model</i>
<i>ipso</i>	Position partagée par deux substituants sur un cycle
IR	Infra-rouge
IRC	<i>Intrinsic Reaction Coordinate</i>
IUPAC / UICPA	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
KS	Kohn-Sham
L	Ligand
LCAO	<i>Linear Combination of Atomic Orbitals</i> (Combinaison linéaire d'orbitales atomiques)
LDA	<i>Local Density Approximation</i>
LRMS	<i>Low Resolution Mass Spectrum</i>
LSDA	<i>Local Spin Density Approximation</i>
LST	<i>Linear Synchronous Transit</i>
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
<i>m-</i>	<i>Meta</i> (position relative d'un noyau aromatique disubstitué en 1,3)
MCSCF	<i>Multi Configuration Self-Consistent Field</i>
MEP	<i>Minimum Energy Path</i>
MM / MM	Masse Molaire / <i>Molecular Mechanics</i> (Mécanique Moléculaire)
MPn	MØller-Plesset d'ordre n
MRCI	<i>MultiReference Configuration Interaction</i>
MS	<i>Mass Spectrometry</i> (Spectrométrie de Masse)
Mt/Met	Métal de transition
NBO	<i>Natural Bond Orbital</i>
NBS	N-bromosuccinimide
NHC	Carbène N-hétérocyclique
NOESY	<i>Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy</i> : Corrélation 2D RMN ¹ H/ ¹ H par NOE
NMP	<i>N-Méthyl-2-Pyrrolidone</i>
NPA	<i>Natural Population Analysis</i>
<i>o-</i>	<i>Ortho</i> (position relative d'un noyau aromatique disubstitué en 1,2)
OA	Orbitale Atomique
OM	Orbitale Moléculaire
<i>p-</i>	<i>Para</i> (position relative d'un noyau aromatique disubstitué en 1,4)
PCM	<i>Polarized Continuum Model</i>
PE	Profil énergétique
PEPPSI	<i>Pyridine-Enhanced Precatalyst Preparation Stabilization and Initiation</i>

PG	Phase gazeuse
Pg	<i>Protecting group</i> (groupement protecteur)
Pn	Pnictogène
PR	Pression réduite
PS	Phase Solvant
Pyr	Pyridine
QM	Quantum Mechanics (Mécanique Quantique)
QST	<i>Quadratic Synchronous Transit</i>
Rdt	Rendement
R _f	Rapport frontal
RHF	<i>Restricted Hartree-Fock</i>
RK	<i>Runge-Kutte</i>
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
SALC	<i>Symmetry Adapted Linear Combination</i>
SCF	<i>Self-Consistent Field</i> (Champ auto-cohérent)
SCIPCM	<i>Self-Consistent Isodensity Polarized Continuum Model</i>
SCRf	<i>Self-Consistent Reaction Field</i> (Champ de réaction auto-cohérent)
SEP	Surface d'Énergie Potentielle
sept	septuplet
SET	<i>Single-electron transfer</i>
SP	<i>Single Point</i>
STO	<i>Slater-Type Orbital</i>
STQN	<i>Synchronous Transit and Quasi-Newton methods</i>
TA	Température Ambiante
TBAF	Fluorure de tétra-n-butylammonium (<i>n</i> -Bu ₄ NF)
T _f	Température de fusion
TFA	Acide trifluoroacétique (CF ₃ -CO ₂ H)
TFM	Trifluorométhyle (CF ₃ -)
THF	Tétrahydrofurane
TMS	Tétraméthylsilane
Tol	Tolyle (Me-C ₆ H ₄ -)
TS	<i>Transition State</i> (état de transition)
TST	<i>Transition State Theory</i>
UHF	<i>Unrestricted Hartree-Fock</i>
UV	Ultra-Violet
ZPE	Zero Point Energy (énergie de point zéro)

Introduction générale

La chimie organique fournit des structures moléculaires parfaitement définies *via* des synthèses, dites fines, plus ou moins longues. Néanmoins elle souffre d'un certain manque d'éco-compatibilité : que ce soit éco- au sens éco-nomique ; ou éco- au sens éco-logique. La catalyse peut palier ces deux problèmes par le biais d'une chimie plus « verte ». De nos jours, les méthodes de catalyse sont de plus en plus compatibles avec un grand nombre de groupements fonctionnels, allégeant ainsi les schémas de synthèse multi-étapes de protection / déprotection. Si le catalyseur est souvent cher et toxique, à l'image des sels de métaux de transitions (Pd, Pt, Rh, Ir), il est également utilisé dans des quantités sous-stœchiométriques voire infimes. Il devient même recyclable dans certains perfectionnements de la structure de ses ligands, ce qui minimise l'impact économique et écologique.

En revanche, les réactifs sont utilisés dans des proportions stœchiométriques. Il devient alors crucial de trouver, non seulement des méthodes de catalyse efficaces pour les faire réagir, mais également des méthodes de synthèse écocompatibles. Tout ceci risque d'être seulement restreint au domaine académique quand les réactifs ne sont pas « verts » tels que les dérivés organiques de l'étain, par exemple $n\text{Bu}_3\text{Sn-R}$ utilisés pour les réactions de couplage de Stille.³

Au cours de la dernière décennie, les triarylbismuths (Ar_3Bi) ont émergé comme réactifs « verts » dans les réactions de couplage pallado-catalysées ou cupro-catalysées, bien que les premiers travaux de Barton datent des années 80. En effet, le bismuth et ses dérivés premiers (nitrates, halogénures) ne sont pas considérés comme toxiques (pour des doses raisonnables). Dans le cas de la catalyse au palladium, les trois groupements aromatiques sont transférables ce qui constitue une économie d'atome. Il convient également de souligner la réactivité atypique des Ar_3Bi la démarquant de celle des organoboroniques, réactifs classiques des réactions de Suzuki.

³ **Revue sur le couplage de Stille** : a) J. K. Stille *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, 25, 508 – 524 ; b) V. Farina, V. Krishnamurthy, W. J. Scott *Org. React.* **1997**, 50, 1 – 652 ; c) P. Espinet, A. M. Echavarren *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 4704 – 4734.

De nos jours, les efforts effectués en synthèse s'accompagnent souvent de travaux théoriques de manière à étayer les mécanismes supposés, à trancher entre plusieurs mécanismes probables, ou tout simplement à en proposer en adéquation avec les faits expérimentaux. A terme, cela permet d'envisager *in silico* de nouvelles transformations qui pourront être mises en œuvre expérimentalement. Néanmoins, il est à noter que peu de travaux théoriques existent concernant les triarylbismuths. Ceci est essentiellement dû au récent développement de la chimie de ces organométalliques, et au coût computationnel requis pour de telles structures, au vue de la taille de l'atome de bismuth et de ces ligands. Il advient dès lors, de connaître ce que l'on peut demander et attendre des méthodes de chimie théorique ainsi que leurs avantages et limitations.

De manière à mieux cerner les attentes de cette thèse, un état de l'art de la chimie des triarylbismuths sera tout d'abord dressé dans le **Chapitre I** afin de dégager les grandes problématiques de ce travail.

Cette thèse se situe à l'interface de la chimie théorique (CT) et de la chimie de synthèse des triarylbismuths. Après avoir rappelé dans ses généralités, l'intérêt de la chimie théorique, plus de détails seront fournis dans le **Chapitre II** sur les diverses approches applicables dans le cadre de ce travail.

Afin de valider les données théoriques qui seront déduites de ce travail, il est nécessaire de disposer d'une base de données expérimentales. Le **Chapitre III** présentera donc les différentes voies et stratégies de synthèse qui ont été mises en place pour constituer la *Bismuth'èque*, chimiothèque de triarylbismuths diversement substitués. Ce chapitre reviendra notamment sur les différentes méthodes de caractérisation qui ont été employées pour s'assurer de la pureté des échantillons préparés.

Le bismuth est situé dans le tableau périodique de Mendeleïev en bas de la colonne des pnictogènes.⁴ Il convient donc de placer cet élément vis-à-vis de ceux de son groupe afin de mieux le cerner en termes de structure et de réactivité intrinsèque. Cette partie fera l'objet du **Chapitre IV**.

Seuls les triarylbismuths sont utilisés en synthèse en tant qu'agents d'arylation et des différences de réactivités notables ont été observées au sein de ce groupe. Afin de mieux

⁴ : Pnictogène vient du grec *pnigein*, signifiant asphyxier, en rapport avec le premier élément de la famille, l'azote ${}^7\text{N}$. Cette famille est composée des éléments stables suivants : azote ${}^7\text{N}$, phosphore ${}^{31}\text{P}$, arsenic ${}^{33}\text{As}$, antimoine ${}^{51}\text{Sb}$, bismuth ${}^{83}\text{Bi}$, auxquels se rajouterait un élément de synthèse pouvant être dénommé moscovium ${}^{115}\text{Mc}$.

aborder l'explication de ces différences, une étude de relation structure-propriété sera menée dans le **Chapitre V**, en faisant varier le(s) substituant(s) sur le noyau aromatique porté par le bismuth et en observant leurs influences sur les propriétés structurales et orbitales. Dans la mesure du possible, les résultats théoriques seront reliés à des observables issus de résultats expérimentaux (structures cristallographiques, IR).

Les triarylbismuths sont engagés dans divers modes de catalyse. Seules, celles au palladium permettent un transfert des trois groupements aryles portés par le bismuth, contrairement à ce qui est observé pour la catalyse au cuivre. Un cycle catalytique a été proposé. Le **Chapitre VI** décrit dans un premier temps, ce cycle catalytique qui sera comparé aux calculs théoriques dans le cas simple d'un couplage biarylique, puis dans le **Chapitre VII** un cas plus original de couplage biarylique hétéroaromatique chimiosélectif sera abordé. Le cycle catalytique établi sera ensuite finement analysé dans le **Chapitre VIII**, en s'attachant plus particulièrement à la différence de réactivité des arylbismuths afin d'expliquer le transfert des trois aryles. Ensuite la réactivité des triarylbismuths a été comparée expérimentalement à celles d'autres arylbismuths (Ar_2BiX et ArBiX_2) et organoboroniques ($\text{ArB}(\text{OH})_2$ et ArBF_3K), permettant le développement de nouvelles réactivités (**Chapitre IX**).

Enfin, le dernier chapitre (**Chapitre X**) sur la partie expérimentale, compilera les divers modes opératoires amenant à la synthèse des composés décrits dans le manuscrit, ainsi que la retranscription des différentes analyses permettant de caractériser ces composés.

Le manuscrit se termine sur une conclusion dégageant les éléments importants de nos travaux et sur des perspectives permettant, entre autres, d'envisager de nouvelles réactions.

CHAPITRE I

Etat de l’art sur les arylbismuths

Cette thèse porte son attention sur les triarylbismuths, (i) composés non commercialisés pour la plupart, (ii) aux propriétés intrinsèques assez mal comprises expliquant qu’ils soient (iii) peu (pas) connus de la majorité des chimistes organiciens.

De manière à dresser un état de l’art de ces composés, nécessaire à la compréhension des directions données à ce travail, quelques généralités sur le bismuth et ses dérivés simples (sels) seront tout d’abord données. Ensuite la synthèse des organobismuths (III) sera détaillée. Puis, une compilation des données structurales, spectroscopiques et théoriques sera exposée. Finalement la réactivité de ces espèces sera abordée en donnant les hypothèses de cycle catalytique quand ces derniers sont proposés. Ce chapitre dépassera le cadre des triarylbismuths et sera étendu aux arylbismuths Ar_2BiX et $ArBiX_2$ qui lors des cycles catalytiques, donnent des espèces dissymétriques ou mixtes réagissant à leur tour au sein des mêmes processus catalytiques.

Cette analyse bibliographique est donc essentiellement centrée sur les triarylbismuths Ar_3Bi , mais également sur les halodiarlylbismuths Ar_2BiX et dihaloarylbismuths $ArBiX_2$. Elle s’appuie essentiellement sur diverses données relevées dans le livre publié par H. Suzuki et Y. Matano en 2001⁵ et sur deux revues : la première publiée par notre équipe en 2014,⁶ et la seconde en 2017 par l’équipe du Pr. A. Gagnon.⁷

⁵ : H. Suzuki, Y. Matano *Organobismuth Chemistry* Elsevier **2001**, ISBN [044420528].

⁶ : S. Condon, C. Pichon, M. Davi *Org. Prep. Proced. Int.* **2014**, 46, 89 – 131.

⁷ : A. Gagnon, J. Dansereau, A. Le Roch *Synthesis* **2017**, 49, 1707 – 1745.

I. Le Bismuth : corps pur et dérivés simples

1. Généralités

Le bismuth ^{83}Bi est le cinquième et dernier élément de la famille des pnictogènes⁸ (groupe 15 : ^{7}N , ^{15}P , ^{33}As , ^{51}Sb , ^{83}Bi), entouré du ^{82}Pb , et du ^{84}Po . Il s'agissait jusqu'à récemment du dernier élément stable du tableau périodique : comptant 35 isotopes connus (de 184 à 218 uma), le bismuth est pourtant un élément mononucléide instable. En effet, le ^{209}Bi est, en prenant le terme à l'origine, radioactif. Cependant son temps de demi-vie considérable de 19.10^{18} années (soit un milliard de fois l'âge de l'univers) le rend absolument non dangereux d'un point de vue radiochimique.⁹

Le symbole chimique de cet atome a été proposé par le chimiste suédois Berzélius en 1814, bien que ce soit le chimiste-apothicaire français Claude-François Geoffroy qui l'ait découvert et nommé (orthographié en majuscule BISMUTH, mais Bismuth en minuscule) en 1753.¹⁰ Son corps pur se présente sous un aspect de solide semi métallique blanc argent à reflet brillant irisé, dur et cassant. Son nom dériverait de "wismuth" provenant de l'expression allemande "weisse masse", signifiant masse blanche, expression utilisée pour caractériser le blanc d'Espagne, ou blanc de fard, pigment médiéval contenant une forte proportion d'hydroxy(oxo)bismuthane $\text{BiO}(\text{OH})$.



Figure 1 : cristaux de Bismuth montés en joaillerie

Sa structure électronique $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$ justifie ses degrés d'oxydation (+III) et (+V) par la perte de 3 ou 5 électrons respectivement. Le Bi^{3+} possède un rayon ionique de 120 pm et le Bi^{5+} un rayon nettement réduit à 74 pm.¹¹ Du fait de la plus grande stabilité de Bi(III) par rapport à Bi(V), le couple Bi(V)/Bi(III) est un puissant oxydant. Néanmoins les sels de Bi(III) peuvent être réduits en Bi(0) par du zinc et du magnésium métallique.¹²

⁸ : Pnictogène provient du grec $\pi\nu\acute{\gamma}\epsilon\iota\nu$ (pnigein) signifiant asphixier, étouffer.

⁹ : P. de Marcillac, N. Coron, G. Dambier, J. Leblanc, J.-P. Moalic *Nature* **2003**, 422, 876 – 878.

¹⁰ : Académie des Sciences (France) "*Histoire de l'Académie royale des sciences*" Ed. Imprimerie Royale (Paris) **1753**, 190-194. Disponible en ligne : <http://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k3551g/f201.image.r=royal.langEN> [consulté le 10 juin 2017]

¹¹ : <http://www.lennotech.fr/periodique/elements/bi.htm> : consulté le [10 juin 2017].

¹² : Potentiel standard par rapport à ENH : $\text{Bi}^{5+} + 2 e^- = \text{Bi}^{3+}$: $E^\circ = 2 \text{ V}$; $\text{Bi}^{3+} + 3 e^- = \text{Bi}_{(s)}$: $E^\circ = 0,32 \text{ V}$.

2. Toxicité des dérivés du bismuth

Les effets toxiques du Bi ont longtemps été confondus par certaines autorités sanitaires avec ceux du plomb notamment, car le Bi était un co-produit du raffinage du plomb et sa pureté était sujette à caution. Sa purification actuelle bien maîtrisée procède par électrolyse, alors que les méthodes les plus anciennes utilisaient l’affinité de ce métal pour les chalcogènes (S, O) qui est similaire à celles du Pb. Le Bi est encore plus chalcophile que l’arsenic ou l’antimoine.

La toxicité des sels de bismuth n’est pas une histoire tranchée. Bien que fortement utilisés dans la pharmacopée mondiale (Pepto-Bismol®, De-Nol®, Tritec® : cf. Schéma 1), certains de leurs effets secondaires (dysarthrie, ataxie, tremblements, désorientation, hallucinations, convulsions) ont amené les autorités médicales à faire preuve de plus de vigilance. Même si les effets secondaires les plus spectaculaires se sont avérés réversibles et principalement causés par leur administration à haute dose (à la petite cuillère), ils restent néanmoins prescrits.

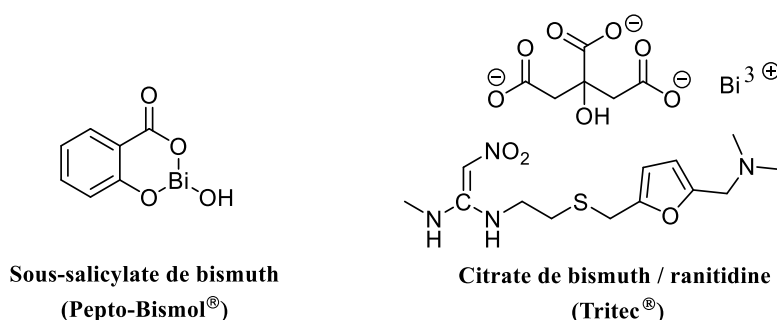


Schéma 1 : Exemples de molécules principes actifs à base de bismuth

Certains médicaments sont prescrits sans ordonnance sur le continent nord-américain, mais en France, leur prescription est réglementée depuis 1974¹³ : à très faible dose en médecine ORL, ou à plus haute dose pour le Pepto-Bismol® (dont le principe actif est le sous-salicylate de bismuth 1,75 %) contre l’ulcère duodéal.¹⁴ Par rapport à la relation dose/effet, le bismuth est devenu un métal acceptable d’un point de vue biologique.

De ce fait, le bismuth remplace souvent le plomb dans notre environnement quotidien : des cristaux synthétiques de bismuth passivés sont utilisés en joaillerie moderne (cf. Figure 1) ; dans les « plombs » de chasse ainsi que ceux de pêche sous forme d’alliage (5% d’étain) évitant ainsi l’intoxication des poissons et des oiseaux.

¹³ : Décret n° 77-418 du 19 avril paru le 21 avril 1977 relatif à la réglementation applicable aux médicaments renfermant des sels de bismuth Journal officiel de la république française 21 avril 1977.

¹⁴ : D. W. Bierer *Review of Infectious diseases* **1990**, 12(1), S3 – S8.

L’alliage de Darcet qui fond à 95 °C sert à fabriquer des fusibles électriques ou à couler des moulages pour les réglages mécaniques (matrices, tronçons). D’autres alliages à plus bas point de fusion (~47 °C) servent d’obturateur/joint sur les extincteurs automatiques à eau (sur les sprinklers).¹⁵

On retrouve également du triphénylbismuth (Ph₃Bi) dans les implants dentaires en raison de son caractère opacifiant aux rayons X, facilitant les lectures radiographiques.¹⁶

De nombreux oxydes de bismuth sont utilisés comme pigments dans le verre ou la céramique en peinture. Le plus marquant étant celui utilisé notamment pour les grues jaunes de chantier (Bi₂O₃). L’oxychlorure BiOCl est un pigment blanc employé dans la synthèse des perles artificielles mais également en pyrotechnie.

*Le bismuth est considéré comme le métal lourd le moins toxique, surtout en comparaison de ses voisins du tableau périodique, plomb et antimoine, de plus ses effets secondaires sont réversibles.*¹⁷

3. Stabilité des organobismuths

Les sels de bismuths BiX₃ sont des réactifs très hygroscopiques et commerciaux à des prix abordables.¹⁸ En revanche, seuls quelques triarylbismuths sont commerciaux mais hors de prix.¹⁹ Une des raisons est que la plupart des organylbismuths sont instables à l’eau, à l’air et à la lumière. Seuls ceux comportant un ou plusieurs noyaux aromatiques sur le bismuth peuvent être stables. Les trialkyl- et alkényl- bismuths sont décrits comme s’enflammant spontanément à l’air. Les trialkynylbismuths sont instables à l’humidité en raison de la protonation de la liaison C[sp]–Bi, libérant ainsi l’alcyne vrai correspondant. Parmi les triorganylbiomuths, seul le *triscyclopropylbismuth* et ceux portant au minimum un noyau aromatique, sont stables. Ainsi les triarylbismuths sont de loin les espèces de triorganylbiomuths les plus stables : recristallisables dans le méthanol, résistants aux milieux acides, stables sur gel de silice. Ils ne se dégradent pas vis-à-vis de la lumière et de l’air,

¹⁵ : A. Gasser, D. Soulat, C. Dausson *International Journal of material & Product Technology* **2008**, 32, 92 – 106.

¹⁶ : G. Chatterjee, I. Cabasso, J. Smid *Polymeric Material Science and Engineering* **1993**, 69, 331 – 332.

¹⁷ : **a)** S. Maeda *The Chemistry of Organic Arsenic, Antimony and Bismuth Compounds* (Ed. S. Patai), Wiley, New York **1994**, chap. 19, p. 725 ; **b)** H. Suzuki, T. Kegami, Y. Matano *Synthesis*, **1999**, 249 – 267.

¹⁸ : Catalogue Aldrich consulté le 13 oct. 2017 : BiCl₃ : 100 g : 182,50 € ; BiBr₃ : 100 g : 253,00 €.

¹⁹ : Catalogue Aldrich consulté le 09 janv. 2018 : *p*An₃Bi : 25 mg : 125,00 € ; (*p*FC₆H₄)₃Bi : 25 mg : 125,00 €.

même après plusieurs années. Cette facilité de manipulation justifie que la chimie des triarylbismuths soit de loin la plus développée parmi toutes les espèces d’organobismuths.⁵

L’analyse de la famille des diarylbismuths Ar_2Bi-Z , montre que la stabilité des composés en question est également dépendante de l’atome lié au bismuth. Si Z est un halogène, le composé sera stable. Si Z est un alkynyle, le composé sera relativement stable, mais s’il s’agit d’un alkyle, il le sera beaucoup moins. Si Z est un oxygène, il faut que l’oxanion correspondant qui ligande le bismuth soit stabilisé (carboxylate, sulfonate). Si Z est un azote, le composé sera instable tout comme si Z est un hydrogène. Les mêmes observations peuvent être effectuées pour la famille des monoarylbismuths $ArBiZ_2$ à quelques nuances près. Les monoaryldihalobismuths $ArBiX_2$ sont stables mais très sensibles à l’humidité.

Au sein des organobismuths (V), seuls les pentarylbismuths Ar_5Bi et les diacétoxytriarylbismuths $Ar_3Bi(OAc)_2$ sont décrits comme relativement stables.⁵

Pour ainsi dire, seuls les arylbismuths (III) sont stables dans des conditions classiques vis-à-vis de l’oxygène, de la lumière et de l’eau. Les triarylbismuths(III) Ar_3Bi sont les plus stables. Pour qu’un diaryl ou monoarylbismuth(III), respectivement Ar_2BiZ ou $ArBiZ_2$ soit stable, il faut que l’anion Z^\ominus soit assez stable (carboxylate, sulfonate...) et/ou que la structure soit stabilisée par un cycle.

II. Synthèse des arylbismuths

Ce paragraphe va se concentrer sur la synthèse des arylbismuths (III), sachant que certaines des voies décrites ci-dessous peuvent également être employées pour la synthèse d’alkylbismuth(III), moyennant l’aménagement des conditions opératoires afin d’éviter tout contact avec l’air ou l’eau.

Le **Schéma 2** ci-dessous donne une vue d’ensemble de la synthèse des arylbismuths et la manière dont les synthèses sont interconnectées. Le **numéro** des transformations se réfère aux types de réaction/mécanisme et non aux conditions chimiques exactes car des variantes en termes de réactifs, et de stœchiométrie existent.

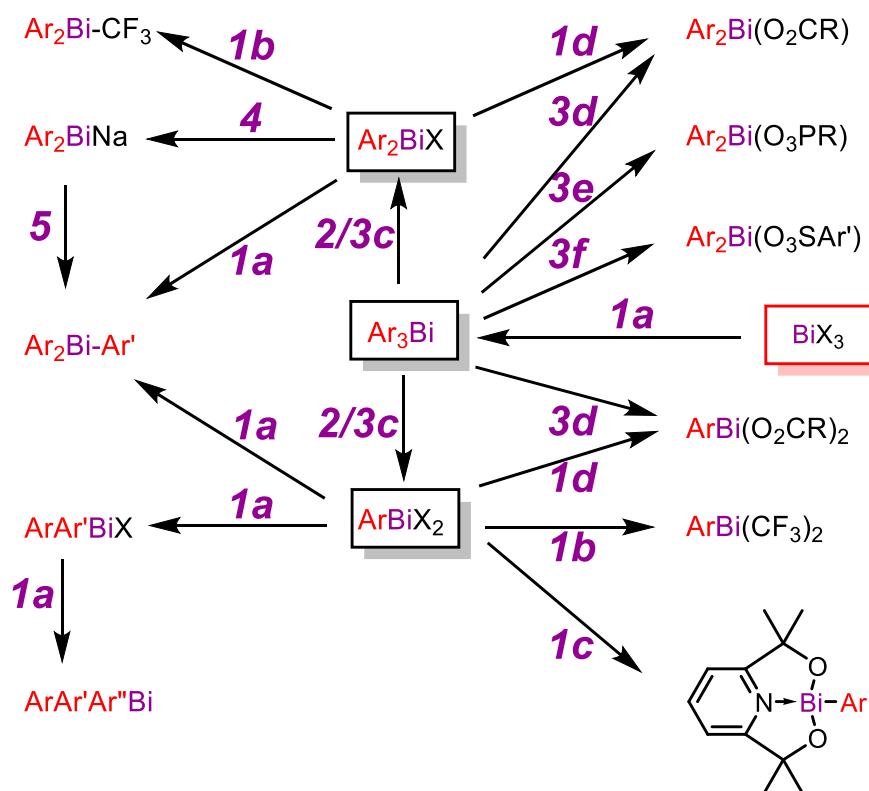


Schéma 2 : Différents types de voies de synthèse d’arylbismuths (III)

Ce Schéma 2 montre notamment que le réactif initial à toute synthèse est le trihalogénure de bismuth (BiX_3) et que 3 molécules sont des synthons clés : les triarylbismuths symétriques (Ar_3Bi), les halodiarylbismuths symétriques (ArBiX_2) et les dihaloarylbismuths symétriques (Ar_2BiX).

Les transformations **1** sont des substitutions nucléophiles sur le bismuth, d’un halogénure par un nucléophile (**a** : aromatique, grâce à un organométallique nucléophile Ar-Met ; **b** : CF_3 grâce à un organométallique nucléophile fluoré $\text{Cd}(\text{CF}_3)_2$ ²⁰ ; **c** : alcoolate²¹ ; **d** : carboxylate²²).

La transformation **2** est une métathèse d’un arylbismuth avec un trihalogénure de bismuth BiX_3 .²³

Les transformations **3** sont des protolyses de la liaison Bi-Ar et formation de Ar-H . Le type d’acide utilisé (**c** : acide halohydrique⁵ ; **d** : acide carboxylique²⁴ ; **e** : acide

²⁰ : N. V. Kirij, S. V. Pasenok, Y. L. Yagupolskii, D. Naumann, W. J. Tyrro *Fluorine Chem.* **1994**, 69, 219 – 223.

²¹ : M. L. N. Rao, S. Shimada, M. Tanaka *Org. Lett.* **1999**, 1, 1271 – 1273.

²² : F. Huber, S. Z. Bock *Naturforsch. B.* **1982**, 37, 815 – 817.

²³ : a) D. H. R. Barton, N. Y. Bhatnagar, J.-P. Finet, W. B. Motherwell *Tetrahedron* **1986**, 42, 3111 – 3122 ; b) M. M. Rahman, Y. Matano, H. Suzuki *Organometallics* **1997**, 16, 3565 – 3568.

²⁴ : G. B. Deacon, W. R. Jackson, J. M. Pfeiffer *Aust. J. Chem.* **1984**, 37, 527 – 535.

phosphonique²⁵ ; *f* : acide sulfonique²⁶) conduit à un produit possédant au moins un noyau aromatique de moins que le réactif, ce qui globalement donne l’impression d’une substitution de l’Ar par la base conjuguée de l’acide.

La transformation **4** est une réduction de la liaison Bi–X, typiquement selon les conditions de Birch avec le sodium naphthalène.^{23b}

La transformation **5** est une substitution nucléophile d’un bismuthure sodium, nucléophile, sur une source d’aryle électrophile : iodure d’aryle ou sel d’aryldiazonium.^{23b}

Les paragraphes suivants détailleront un peu plus certaines voies de synthèse, en donnant des exemples comparatifs et des explications sur le choix des réactifs, et en aiguillant sur le choix des voies possibles. Cela permettra également d’apprécier la stabilité de la liaison Bi–C vis-à-vis de certaines conditions réactionnelles.

1. Triarylbismuths symétriques : Ar₃Bi

Dans la suite, nous verrons que les triarylbismuths symétriques sont les réactifs arylbismuths les plus utilisés.

a) A partir de trihalogénures de bismuth BiX₃

La voie de synthèse classique consiste en une succession de trois substitutions nucléophiles des halogénures de BiX₃ (généralement BiCl₃) par un arylmétal nucléophile, relativement facile d’accès. Le choix du métal (Li ; Mg ; Zn) dépend de la compatibilité de la méthode de synthèse de l’organométallique (Ar–Li ; Ar–MgX ; Ar–ZnX) avec les fonctions chimiques présentes sur le noyau aromatique. D’ordinaire, le précurseur organique de l’arylmétal est un halogénure aromatique, le plus souvent bromé Ar–Br. Cependant, quelques variables existent à partir de dérivés iodés ou de dérivés protonés par activation directe et sélective de la liaison C–H. (cf. Éq. 1)



Éq. 1 : Equation bilan de la réaction de synthèse de triarylbismuths à partir d’un organométallique nucléophile

²⁵ : R. K. Metre, S. Kundu, R. S. Narayanan, V. Chandrasekhar *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2015**, *190*, 2134 – 2141.

²⁶ : V. V. Sharutin, O. K. Sharutina *Russ. J. Inorg. Chem.* **2014**, *59*, 1119 – 1122.

Evidemment, le nucléophile Ar–Met doit être ajouté à hauteur de 3 équivalents par rapport à BiX₃. En général, un faible excès est ajouté (3,5 éq.).

❖ Voie Lithienne

La voie lithienne par échange/halogène-métal permet de préparer des organométalliques très nucléophiles aptes à réagir même s'ils sont très encombrés. Cette méthode est incompatible avec beaucoup de fonctions chimiques, telles que les fonctions électrophiles (aldéhyde, cétone, nitrile, nitro...). Elle nécessite l'utilisation d'un solvant inerte (THF ou éther anhydre) et doit être menée à basse température. Elle permet ainsi de réduire des liaisons C–Br très difficiles à réduire par le magnésium, telle que dans la *p*-bromo-*N,N*-diméthylaniline (cf. Schéma 3).²⁷

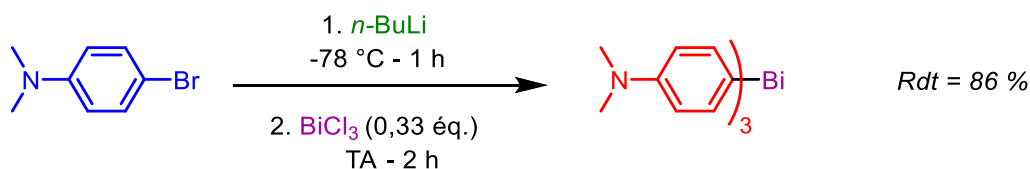


Schéma 3 : Synthèse du *tris*(4-diméthylaminophényl)bismuth par la voie lithienne

Dans le cas de certains dérivés hétéroaromatiques, la déprotonation directe est possible. La sélectivité est apportée par les doublets non liant de l'hétéroatome (O, S) chélatant le lithium et stabilisant l'état de transition, guidant ainsi la base sur l'hydrogène en C-2, rendue plus acide que l'hydrogène en C-3 par les effets -I de l'hétéroatome.²⁸

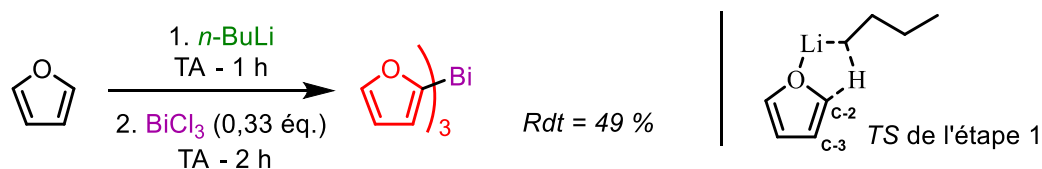


Schéma 4 : Synthèse du *tris*(2-furyl)bismuth par la voie lithienne

❖ Voie magnésienne

La voie sollicitant un réactif de Grignard^{23a,29,30} (cf. Schéma 5) est la plus utilisée car elle est plus facile à mettre en œuvre comparée à la voie lithienne (TA contre -78 °C).

²⁷ : A. Hassan, S. R. Breeze, S. Couretenay, C. Deslippe, S. Wang *Organometallics* **1996**, *15*, 5613 – 5621.

²⁸ : A. Lemus, P. Sharma, A. Cabrera, C. Alvarez, N. Rosas, E. Gomez, M. Sharma, C. Cespedes, S. Hernandez *Main Group Met. Chem.* **2001**, *24*, 835 – 839.

²⁹ : R. F. De Ketelaere, F. T. Deleke, G. P. Van der Kelen *J. Organomet. Chem.* **1971**, *30*, 365 – 368.

³⁰ : A. Banfi, M. Bartoletti, E. Bellora, M. Bignotti, M. Turconi. *Synthesis* **1994**, 775 – 776.

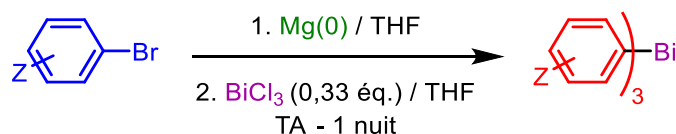


Schéma 5 : Méthode de synthèse des triarylbismuths à partir d’un réactif de Grignard

Néanmoins, elle présente également des incompatibilités avec les mêmes fonctions chimiques, dont la fonction ester notamment. La méthode de Knochel passant par un échange halogène-métal à basse température peut contourner cette difficulté. Dans ce cas, des fonctions chimiques très sensibles (CN et NO₂) peuvent être introduites.³¹ Toutefois, l’utilisation de dérivés iodés plus coûteux que les dérivés bromés est préconisée ainsi que la synthèse de l’organomagnésien à de très basses températures, ne permettant pas d’apporter l’énergie d’activation nécessaire à son addition nucléophile sur le groupement fonctionnel électrophile.³²

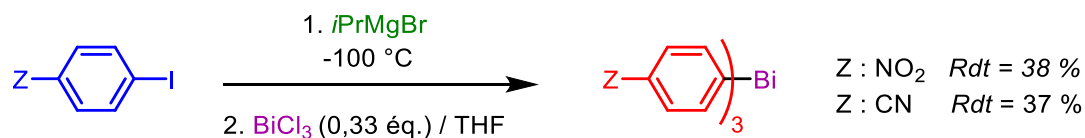


Schéma 6 : Méthode de préparation des triarylbismuths à partir d’un organomagnésien synthétisé selon la méthode de Knochel

❖ Voie zincique

Le caractère faiblement nucléophile des organozinciques permet d’incorporer de nombreux groupements fonctionnels sensibles tels que des esters, nitriles ou trifluorométhyles. La préparation de ces organométalliques se fait selon la méthode de Gosmini utilisant une catalyse au cobalt et de la poudre de zinc activée *in-situ* dans l’acétonitrile. Le mélange réactionnel est utilisé directement après filtration de l’excès de zinc en poudre.³³

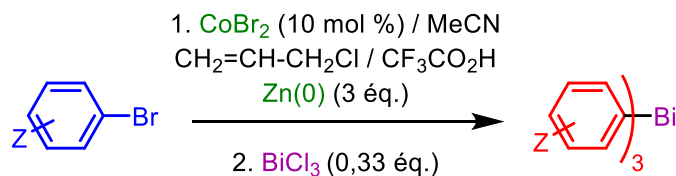


Schéma 7 : Méthode de synthèse des triarylbismuths à partir d’un organozincique préparé selon la méthode de Gosmini

³¹ : O. Loog, U. Mäeorg *Synlett* **2004**, 14, 2537 – 2540.

³² : M. Hébert, P. Petiot, E. Benoit, J. Dansereau, T. Ahmad, A. Le Roch, X. Ottenwaelder, A. Gagnon *J. Org. Chem.* **2016**, 81, 5401 – 5415.

³³ : K. Urgan, C. Aubé, C. Pichon, M. Pipelier, V. Blot, C. Thobie-Gautier, E. Léonel, D. Dubreuil, S. Condon *Tetrahedon Lett.* **2012**, 53, 1894 – 1896.

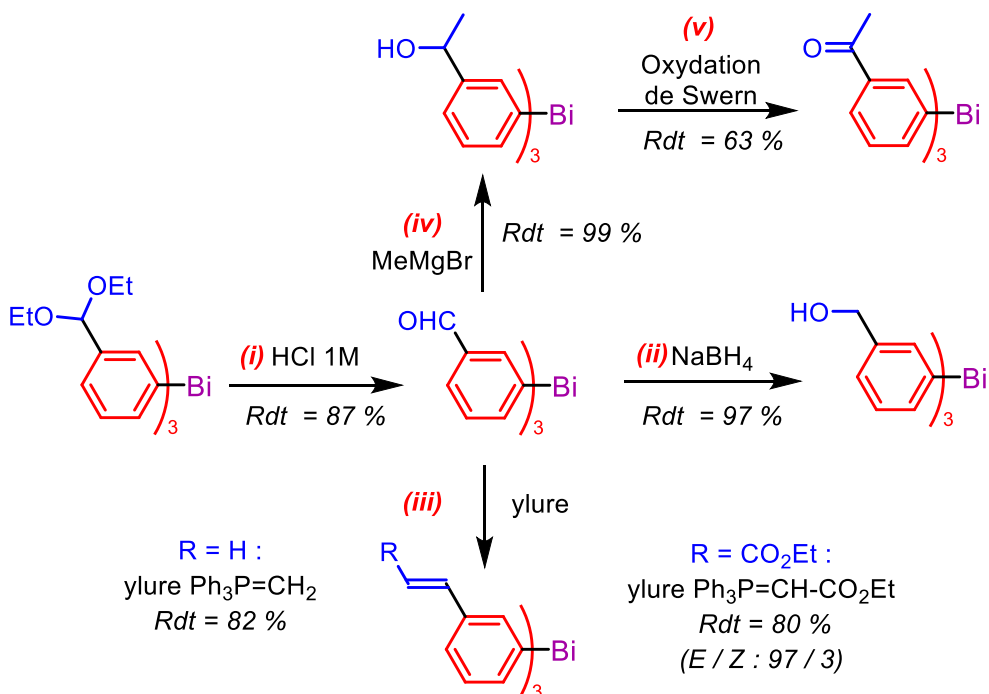
b) Par modification chimique de groupement fonctionnel sur Ar_3Bi

Malgré ces améliorations, certains groupements fonctionnels (acides ou fonctions très électrophiles) doivent être introduits de manière masquée, *via* des groupements protecteurs. Le dérivé bromé doit donc être fonctionnalisé de manière adéquate avant d’être engagé dans la voie lithienne ou magnésienne. Après avoir isolé le triarylbismuth ainsi fonctionnalisé, celui-ci peut ensuite être déprotégé. Ainsi, un alcool peut être introduit par le biais d’un éther silylé, déprotégé ensuite par des ions fluorures.⁵ La fonction aldéhyde est introduite *via* un acétal puis déprotégée de manière classique, en présence de HCl (1M), attestant de la robustesse de la liaison C-Bi en milieu acide.³⁵



Schéma 8 : Synthèse du tris(4-formyl-phényl)bismuth après déprotection de la fonction acétale

La fonction aldéhyde étant un élément très réactif qui, une fois placée sur l’organobismuth, a permis de réaliser des réactions de Wittig avec des ylures stabilisés ou non stabilisés, ainsi que des réductions en alcool primaire ou secondaire impliquant respectivement le borohydrure de sodium (NaBH_4) ou un organomagnésien.



Conditions : (i) HCl 1M, $\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$ (1 : 3), TA, 1 nuit ; (ii) NaBH_4 (3,2 éq.), MeOH, 0 °C - TA, 30 min ; (iii) (a) Ph_3PMeI (3,0 éq.) ; *t*-BuOK (3,5 éq.) THF, -10 °C - TA, 2 h ; (iii) (b) $\text{BrCH}_2\text{CO}_2\text{Et}$ (5,5 éq.) PPh_3 (4,5 éq.) NaHCO_3 aq., TA, 1 nuit ; (iv) MeMgBr (3,3 éq.) THF, -10 °C - TA, 5 min ; (v) Chlorure d’oxalyle (4,6 éq.), DMSO (9,2 éq.), Et_3N (9,2 éq.), CH_2Cl_2 , -78 °C - TA, 2 h.

Schéma 9 : Synthèse de triarylbismuths hautement fonctionnalisés par interconversion de groupements fonctionnels (FGI)³²

Il est intéressant de noter que les conditions d’oxydation de Swern sont compatibles avec la présence de la liaison Bi–C.

2. Halogénures de bismuth symétriques : Ar_2BiX ou ArBiX_2

Il existe une seule synthèse décrite pour produire le chlorodiarylbismuth à partir de BiCl_3 en utilisant un organolithien. Les auteurs ont joué sur la stœchiométrie, et sur le fait que l’organométallique nucléophile était fortement encombré. Visiblement l’introduction du second aryle, fournit une espèce de type Ar_2BiCl trop encombrée autour du Bi pour pouvoir être attaquée à son tour par un nouveau nucléophile.

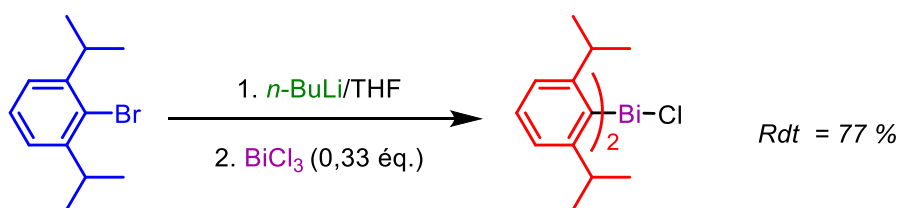


Schéma 10 : Préparation d’un chlorodiarylbismuth encombré à partir d’un organolithien

De manière plus générale, les méthodes de métathèse et de protolyse permettent de préparer les halogénures d’arylbismuths.

Les bismuths symétriques Ar_2BiX et ArBiX_2 , en jouant sur la stœchiométrie. Ces deux méthodes font appel à un réactif commun : un triarylbismuth Ar_3Bi .

a) Par métathèse

La méthode opérant par métathèse est relativement élégante et procède par économie d’atome, puisqu’aucun atome n’est perdu dans le processus, conduisant ainsi à la formation d’aucun déchet. De là, en travaillant sur le rapport stœchiométrique $\text{Ar}_3\text{Bi} / \text{BiX}_3$, il est possible d’obtenir très sélectivement l’halodiarylbismuth Ar_2BiX ($\text{Ar}_3\text{Bi} / \text{BiX}_3 : 2 / 1$) ou le dihaloarylbismuth ArBiX_2 ($\text{Ar}_3\text{Bi} / \text{BiX}_3 : 1 / 2$). Dans l’ensemble, chacune des espèces de bismuth engagées transfère un de ses ligands.

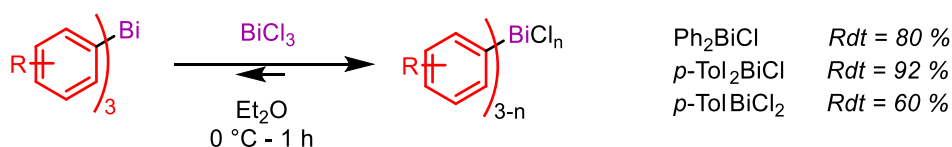
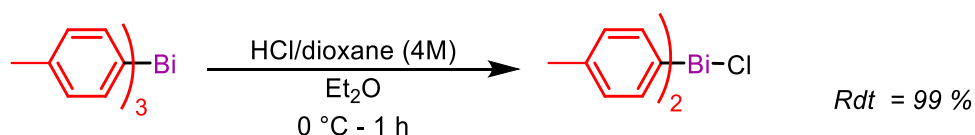


Schéma 11 : Préparation d’halodiarylbismuths et de dihaloarylbismuths par métathèse²³

b) Par protonation de liaison Bi–C

Une méthode alternative, qui procède par protonation de la liaison Bi–C, n’est quant à elle pas économique en atome puisqu’un des aryles introduits lors de l’étape précédente est perdu sous forme Ar–H. Cette étape doit être réalisée en absence d’eau ou de solvant protique afin d’éviter la solvolysse de l’espèce désirée, d’où l’utilisation d’éther ou de dioxane anhydre comme solvant.



Éq. 2 : Synthèse du bis(*p*-tolyl)chlorobismuth par protonation de la liaison Bi–C⁵

Ici également la stœchiométrie est importante car l’ajout d’un équivalent de HX par rapport au triaryl bismuth conduit sélectivement à la formation de l’halodiaryl bismuth, tandis que l’ajout de deux équivalents oriente la réaction vers la formation du dihaloaryl bismuth.

3. Arylbismuths dissymétriques

L’atome de bismuth peut représenter un élément de chiralité si les trois substituants qu’il portent, sont différents en considérant le doublet non liant comme étant la dernière des priorités selon les règles établies par Cahn, Ingold et Prelog.

Le premier composé présentant ce centre de chiralité, est un diarylbromobismuth préparé sous forme d’un mélange racémique par Bras *et al* en 1981.³⁴ Le seul et unique triaryl bismuth Bi-chirogénique préparé sous la forme d’un mélange racémique a été isolé par cette même équipe deux ans plus tard. Au début des années 1990, Suzuki fut le premier à obtenir des chlorodiaryl bismuths énantiopures grâce à un dédoublement du mélange racémique à l’aide d’une HPLC chirale semi-préparative.

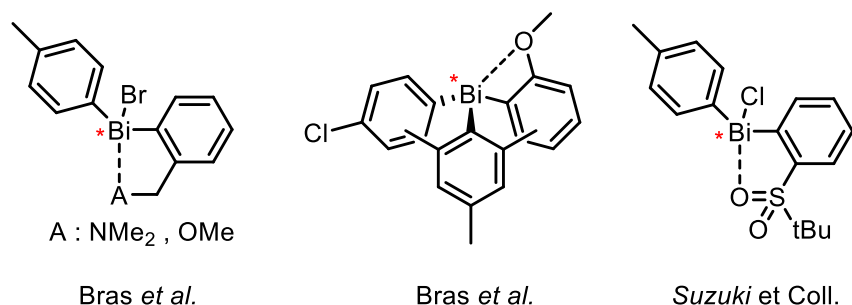


Schéma 12 : Exemples de structures d’organobismuths chiraux

³⁴ : P. Bras, H. Herwijer, J. J. Wolters *Organomet. Chem.* **1981**, 212, C7.

Par ailleurs, la seule et unique synthèse asymétrique de composé Bi-chirogénique énantiopure fut reportée par Murafuji.³⁵ Elle se base ainsi sur une succession de transfert de chiralité intramoléculaire d’un ferrocène portant un groupement chélatant du lithium (NMe₂), de manière diastéréosélective (carbone asymétrique *R* et plan de chiralité du ferrocène *pS*). En effet, de façon à minimiser les gênes stériques, le méthyle se positionne au-dessus du plan du cyclopentadiène et l’azote dans le plan. L’anion lithié agit ensuite en tant que nucléophile sur le chloro-*bis*(*p*-chlorophényl)bismuth. L’étape suivante consiste en la rupture sélective d’une des liaisons C-Bi. Les auteurs n’expliquent pas la sélectivité dans ce processus, mais il est intéressant de remarquer qu’il s’agit de la liaison Bi–C en anti de l’interaction Bi···N qui aboutit sélectivement au diastéréoisomère (*R*, *pS*, *R*_{Bi}).

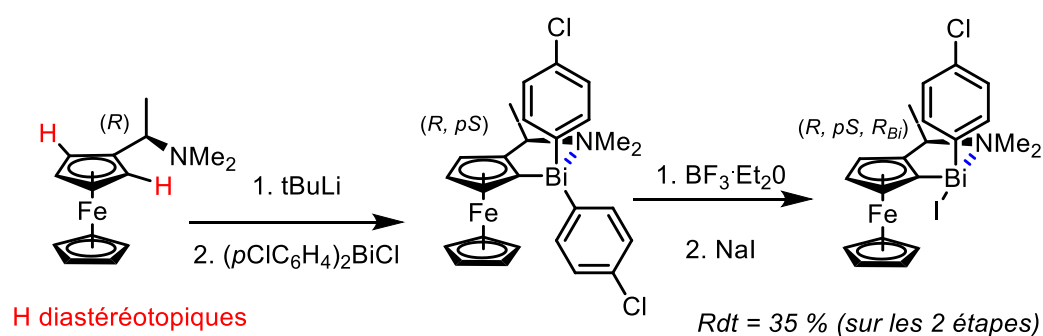


Schéma 13 : Synthèse asymétrique du ferrocenyliodobismuth énantiopure

L’interaction intramoléculaire hypervalente Bi···N entre le bismuth et l’azote du groupement diméthylamino- a été mise en évidence par DRX. La plupart des organobismuths chiraux possèdent une interaction intramoléculaire hypervalente qui empêche l’inversion de chiralité du bismuth. Des études théoriques utilisant une approche semi-empirique (PM3) ont été menées sur les barrières d’inversion de différents alkylbismuths R₃Bi (R = H, Me, *t*-Bu et vinyl) et de Ph₃Bi.³⁶ En plus d’avoir prédit des structures pyramidales pour tous les composés étudiés, les barrières d’inversion pyramidales (BIPs) ont été estimées entre 33,7 kcal/mol (R = vinyl) et 68,7 kcal/mol (R = H), *via* un état de transition plan au niveau des liaisons Bi–C.

³⁵ : T. Murafuji, K Satoh, Y. Sugihara *Organometallics* **1998**, *17*, 1711 – 1715.

³⁶ : R. Fossheim *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *284*, 167 – 174.

III. Structure des organylbismuths

La caractérisation de monocristaux par diffraction de RX (DRX) ou par diffraction d’électron en phase gaz (GED) de divers organobismuths permet une analyse structurale comparative. Les structures proviennent de la *Cambridge Crystallographic Data Centre* (CCDC), et sont référencées avec leurs références CCDC.³⁷

1. Tris-organylbismuths symétriques

En premier lieu, analysons la série des deux trialkylbismuths décrits obtenus par GED : Me_3Bi et $i\text{Pr}_3\text{Bi}$. Ces deux composés présentent une symétrie C_3 où le bismuth adopte une géométrie pyramidale. La liaison Bi-C est par nature relativement longue ($d_{\text{C-Bi moy}} = 2,266 \text{ \AA}$ dans Me_3Bi). Celle-ci est allongée quand la répulsion stérique augmente autour du bismuth, alors que l’angle ne varie pas et reste proche de $96,8^\circ$ garantissant un angle de liaison très fermé.

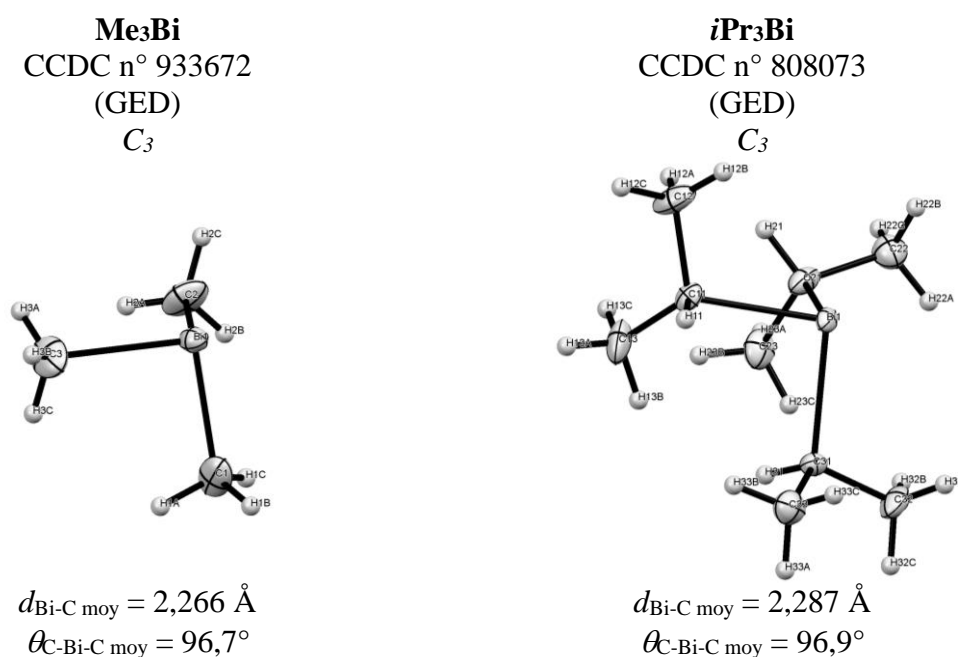


Figure 2 : Comparaison des structures cristallographiques du Me_3Bi et $i\text{Pr}_3\text{Bi}$

Comparons désormais trois molécules présentant une symétrie C_3 : Me_3Bi , Bn_3Bi et Ph_3Bi .

³⁷ : Référence de *Cambridge Structural Database* : <https://www.ccdc.cam.ac.uk/>.

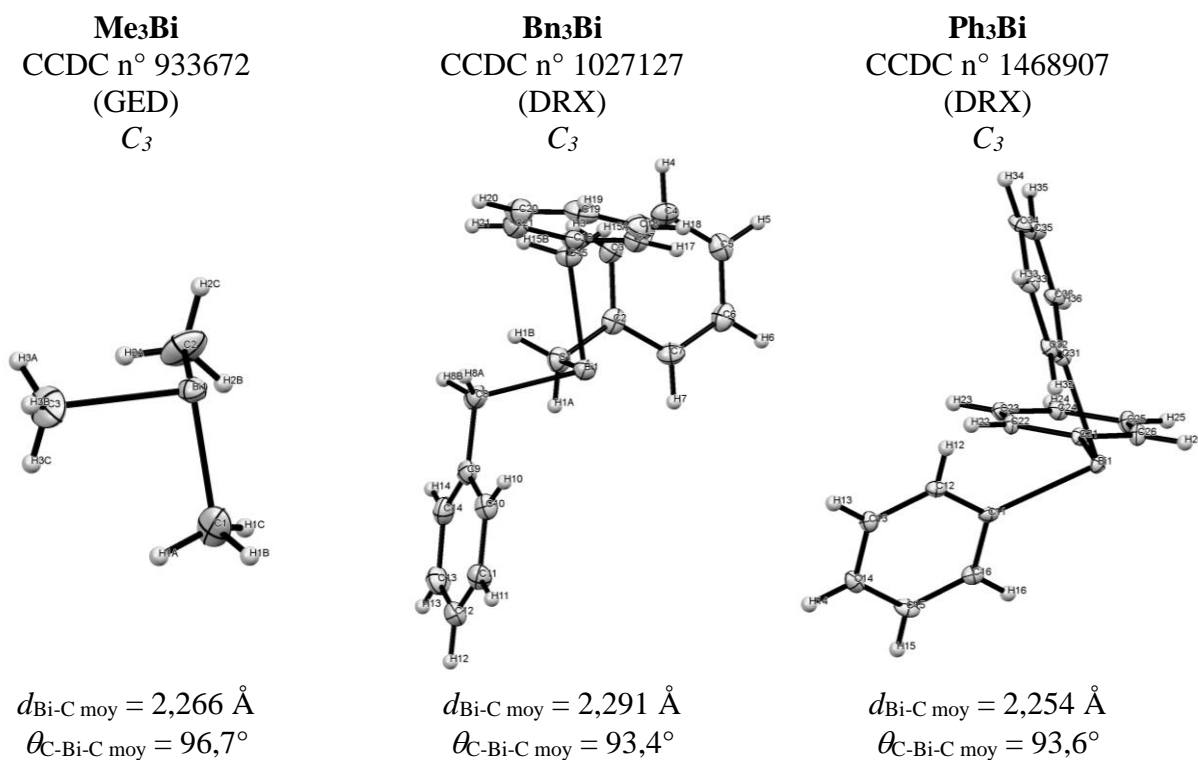


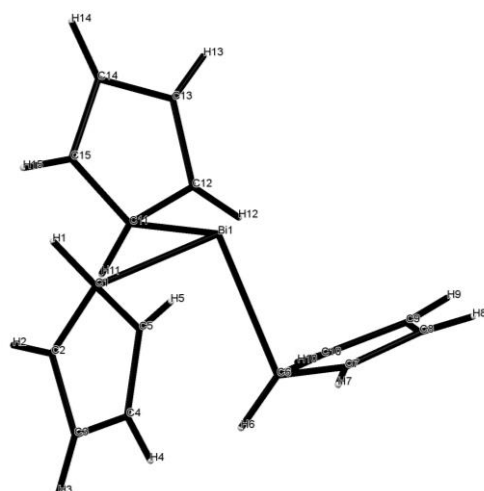
Figure 3 : Comparaison des structures cristallographiques du Me₃Bi, Bn₃Bi et Ph₃Bi

On peut remarquer que l’angle $\theta_{\text{C-Bi-C}}$ est très fermé et que l’environnement stérique du Bi décrit une pyramide trigonale, attestant que le Bi ne serait pas hybridé sp^3 ni sp^2 . Même si, ces analyses ne permettent pas de placer le doublet non liant (DNL) du bismuth, néanmoins le fait que la figure de répulsion du Bi ne soit pas plane amène à la conclusion, que le doublet non liant possède des propriétés similaires (*i.e* non délocalisé) quel que soit le cas étudié.

Le fait que la liaison $d_{\text{Bi-C}}$ soit plus courte au sein de Me₃Bi qu’au sein de Ph₃Bi, s’explique *a priori* par le changement d’hybridation du carbone. En revanche, le fait que cette liaison soit particulièrement plus longue au sein de Bn₃Bi suppose qu’il existe dans cette structure une interaction intramoléculaire, en l’occurrence un effet allylique restant à définir.

Enfin prenons le cas du *tris*-cyclopentadiénylbismuth Cp_3Bi . Pour un même cyclopentadiénure, les distances $d_{\text{Bi-C}}$ sont différentes : une distance courte, la liaison Bi–C ($d_{\text{Bi-C}} = 2,342 \text{ \AA}$), deux plus longues ($d_{\text{Bi-C}} = 2,855 \text{ \AA}$), et deux encore plus longues ($d_{\text{Bi-C}} = 3,375 \text{ \AA}$). L’angle de valence du Bi $\theta_{\text{C-Bi-C}}$ est de $94,8^\circ$, donc assez peu différent de ce qu’il est dans les structures analysées auparavant. Le cyclopentadiénure n’est pas parfaitement plan : le C portant le bismuth sortant du plan des 4 autres atomes. De ce fait l’H porté par ce carbone (*ipso*) est également hors du plan. De ce fait la liaison Bi–C est presque à la perpendiculaire par rapport au plan du cyclopentadiénure ($93,6^\circ$). Ces conclusions amènent donc à penser que

le ligand Cp ne se comporte pas comme un ligand η^5 , ce qui est classique pour ce type de ligand mais plutôt comme un ligand η^1 (ligand de type σ).



Cp₃Bi
CCDC n° 1305385
(DRX).
*C*₁

$$d_{\text{Bi-C-1}} = 2,342 \text{ \AA}$$

$$d_{\text{Bi-C-2}} = d_{\text{Bi-C-5}} = 2,855 \text{ \AA}$$

$$d_{\text{Bi-C-3}} = d_{\text{Bi-C-4}} = 3,375 \text{ \AA}$$

$$\theta_{\text{C-Bi-C}} \text{ moy} = 94,8^\circ$$

Figure 4 : Structure cristallographique du *tris*-cyclopentadiénylbismuth Cp₃Bi

2. Triarylbismuths symétriques

Du fait de la stabilité et de la facilité de préparation de ces composés, il existe un nombre assez important de DRX de ces composés, ce qui permet de les classer par type de substitution (*ortho*, *mé*ta et *para*).

a) Composés substitués en *para*

Les 3 composés substitués en *para* (*p*) présentés dans le tableau suivant ont été analysés d’un point de vue de la distance $d_{\text{Bi-C}}$ et de l’angle $\theta_{\text{C-Bi-C}}$ en comparaison des valeurs relevées dans Ph₃Bi. Tous ces composés ont montré une symétrie C₃.

Structure	Substituant	CCDC n°	$d_{\text{Bi-C}}$	$\theta_{\text{C-Bi-C}}$
	H	1468907	2,254 Å	93,6°
	<i>p</i> -Me	1115925	2,251 Å (- 0,13 %)	94,7°
	<i>p</i> -OMe	1470684	2,251 Å (- 0,13 %)	93,8°
	<i>p</i> -CO ₂ Me	1470687	2,257 Å (+ 0,13 %)	93,4°

Tableau 1 : Comparaison des distances et angles de liaison entre Ph₃Bi et des Ar₃Bi substitués en *para*

Si on se réfère aux seuls composés présentés ici, la liaison Bi–C semblerait se rallonger très légèrement par la présence de groupement attracteur et se raccourcir très légèrement par la présence de groupement donneur : +/- 0,13 % : autant dire que le substituant positionné en *para* n’a pas d’influence sur la longueur de liaison. Il existe une variation plus importante sur les angles, mais qui pourrait être due au « *packing* » cristallin. Ces différences ne sont donc pas jugées comme étant significative.

b) Composés substitués en *mé*ta

On retrouve plus de composés substitués en *mé*ta (*m*) caractérisés par DRX, voire également des composés *m,m'*-disubstitués. Du fait de la géométrie pyramidale, le substituant en *mé*ta peut se positionner vers l’intérieur de la pyramide (*endo*) ou vers l’extérieur de la pyramide (*exo*). Par conséquent la présence des trois noyaux aromatiques fait que la molécule peut adopter quatre types de conformations : *exo*₃/*endo*₀, *exo*₂/*endo*₁, *exo*₁/*endo*₂ et *exo*₀/*endo*₃. Le type de conformation influe évidemment sur la stabilité de la molécule de même que la compacité cristalline. Le **Tableau 2** ci-dessous indique donc la conformation obtenue à l’intérieur du cristal, sans pour autant qu’il faille y accorder beaucoup d’importance :

Structure	Substituant / conformation	CCDC n°	<i>d</i> _{Bi-C}	θ _{C-Bi-C}
	H -	1468907	2,254 Å	93,6°
	<i>m</i> -CH ₂ OH <i>exo</i> ₃ / <i>endo</i> ₀	1470680	2,253 Å (-0,04 %)	93,0°
	<i>m</i> -cPy <i>exo</i> ₃ / <i>endo</i> ₀	1470682	2,253 Å (-0,04 %)	94,4°
	<i>m</i> -CHO <i>exo</i> ₃ / <i>endo</i> ₀	949485	2,266 Å (+0,5 %)	94,3°
	<i>m</i> -CN <i>exo</i> ₀ / <i>endo</i> ₃	1470686	2,269 Å (+0,7 %)	94,0°
	<i>m,m'</i> -F ₂ -	1470683	2,261 Å (+0,3 %)	94,0°

Tableau 2 : Comparaison des distances et angles de liaison entre le triphénylbismuth et des Ar₃Bi substitués en *mé*ta

Généralement les molécules se présentent sous une conformation symétrique C_3 de type *exo*₃. Dans un seul cas, celui qui place en *mé*ta un substituant linéaire peu encombrant (-CN), la conformation observée est de type *endo*₃.

L’analyse des longueurs de liaison C-Bi tend à confirmer ce qui a été observé avec les composés substitués en *para* du Bi, c’est-à-dire que des groupements accepteurs (*m*-CHO, *m*-CN, *m,m'*-F₂) contribuent à l’allongement de la liaison C-Bi. Cette fois-ci la tendance est plus marquée, probablement due à la faible distance entre le bismuth et les substituants (effet inductif) mais également parce que les substituants placés en *mé*ta sont plus électroattracteurs que ceux placés en *para*. Néanmoins les effets observés sont tout de même très faibles.

c) Composés substitués en ortho

Plusieurs composés Ar₃Bi substitués en *ortho* (*o*) ont été analysés par DRX en plus de divers composés polysubstitués sur le noyau aromatique. (cf. Tableau 3, p. 22) Les composés monosubstitués peuvent aussi se présenter à l’état solide sous diverses conformations *exo*_n/*endo*_(3-n).

Au sein de cette série, la présence d’un groupement en *ortho-exo* augmente la longueur de liaison. On peut remarquer que l’allongement des liaisons C-Bi est bien plus notable que la variation de l’angle de valence. Or, généralement, il est plus facile de déformer un angle de liaison que la longueur de liaison. La raison de l’allongement de la liaison ne semble pas très évidente puisque aucune gêne stérique n’est clairement visible entre les 3 substituants. Néanmoins, certaines analyses de DRX montrent qu’il existe une interaction de type hypervalente entre des substituants présentant un hétéroatome (avec doublet(s) non-liant(s)) bien disposé(s) par rapport à l’atome de Bi (cf. Chélation intramoléculaire, p. 24).

La présence d’un autre groupement en *ortho* supplémentaire qui se placera donc en *endo* augmente considérablement la longueur de liaison et l’angle de valence autour du Bi afin de minimiser les gênes stériques induites par les trois substituants à l’intérieur de la pyramide trigonale. Evidemment si ces groupements sont très volumineux (-Ph) ou électroniquement dense (-CF₃) cette gêne stérique et/ou électronique devient très importante ce qui se traduit par une augmentation encore plus considérable des longueurs et angles de liaison.

Structure	Substituant / conformation	CCDC n°	$d_{\text{Bi-C}}$	$\theta_{\text{C-Bi-C}}$
	H -	1468907	2,254 Å	93,6°
	<i>o</i> -Me <i>exo</i> ₃ / <i>endo</i> ₀	1005301	2,258 Å (+0,18%)	95,0°
	<i>o,o'</i> -Me ₂ -	1005302	2,290 Å (+1,60%)	103,1°
	<i>o,p,o'</i> -Me ₃ -	1005300	2,299 Å * (+2,00%)	102,5° *
	<i>o,p</i> -OMe ₂ <i>exo</i> ₃ / <i>endo</i> ₀	1005299	2,260 Å (+0,27%)	92,1°
	<i>o,o'</i> -OMe ₂ -	1207310	2,262 Å (+0,35%)	99,4°
	<i>o,p,o'</i> -(CF ₃) ₃ -	1197067	2,364 Å * (+4,88%)	106,0° *
	<i>o,p,o'</i> -(Ph) ₃ -	1197067	2,357 Å (+4,57%)	105,8°
	<i>o</i> -CHO <i>exo</i> ₃ / <i>endo</i> ₀	1470689	2,291 Å (+1,61%)	91,9°
	<i>o</i> -CH(OEt) ₂ <i>exo</i> ₃ / <i>endo</i> ₀	1470685	2,266 Å (+0,53%)	94,0°
	<i>o</i> -CH ₂ NMe ₂ <i>exo</i> ₃ / <i>endo</i> ₀	1470683	2,280 Å (+1,15%)	94,1°

* les longueurs et angles de liaison de ces structures ne sont pas équivalents

Tableau 3 : Comparaison des distances et angles de liaison entre le triphénylbismuth et des Ar₃Bi monosubstitués en *ortho* ou polysubstitués en *ortho* et *para*

3. Diarylhalobismuths

Un certain nombre de DRX de dérivés chloro/bromodiarylbismuths existe. Néanmoins, au sein de beaucoup d’entre eux, des chélation intramoléculaires apparaissent, ce qui ne permet pas de voir directement l’influence de la substitution d’un aromatique par un halogène. Les deux seules données de Ar_2BiX sans interactions chélatantes intramoléculaires sont celles où le noyau aromatique est très volumineux : mésityl- ($2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{-}$) et $2,4,6\text{-(CF}_3\text{)}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{-}$.

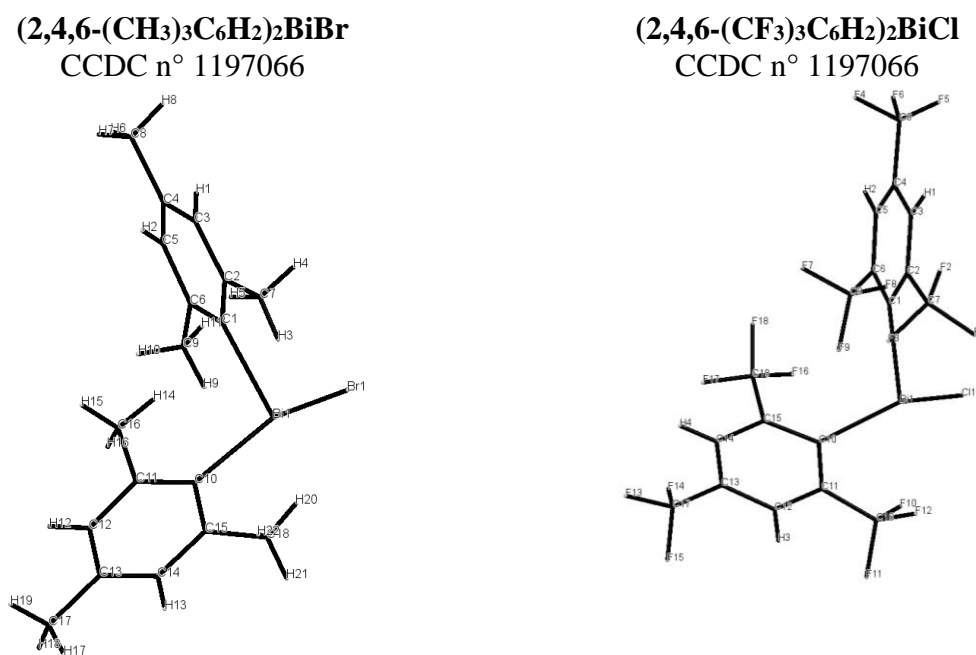


Figure 5 : Exemples de structures cristallographiques de dérivés chloro/bromodiarylbismuths

Il est donc intéressant de voir la variation de la distance $d_{\text{Bi-C}}$ et l’angle de valence en remplaçant un Ar très volumineux par un Cl / Br.

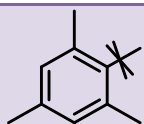
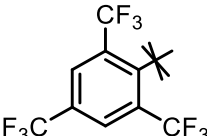
Ar :	Ar_3Bi	X de Ar_2BiX
	$d_{\text{Bi-C}} = 2,299 \text{ \AA}$ $\theta_{\text{C-Bi-C}} = 102,5^\circ$	X : Br $d_{\text{Bi-C}} = 2,270 \text{ \AA}$ $\theta_{\text{C-Bi-C}} = 98,1^\circ$
	$d_{\text{Bi-C}} = 2,364 \text{ \AA}$ $\theta_{\text{C-Bi-C}} = 106,0^\circ$	X : Cl $d_{\text{Bi-C}} = 2,343 \text{ \AA}$ $\theta_{\text{C-Bi-C}} = 98,1^\circ$

Tableau 4 : Distances et angles de liaison de dérivés chloro/bromodiarylbismuths

On voit ainsi que la géométrie pyramidale autour du Bi n’est pas dramatiquement changée, mais que le fait de changer un Ar volumineux par halogène raccourcit la distance Bi-C et diminue l’angle de valence.

4. Aryldihalobismuths

Il existe quelques données cristallographiques de dibromoarylbismuths. La structure obtenue par DRX montre que l’espèce ArBiX_2 n’existe pas à proprement parler à l’état solide. Il s’agirait plutôt d’une espèce $(\text{ArBiX}_2)_n$, dimère ou polymère. Les unités monomériques de cette chaîne di/polymère inorganique sont reliées par des ponts $\mu\text{-X}$. Le nombre de pont $\mu\text{-X}$ entre chaque unité dépend de la taille de l’aromatique mais également de la présence de solvant dans la sphère de coordination du métal. Cependant dans ces unités, la longueur de liaison C-Bi ne change pas pour ainsi dire par rapport à ce qu’elle vaut dans Ar_3Bi . Du fait de ces coordinations supplémentaires, le bismuth adopte une géométrie pyramidale à base carrée, comme illustré dans la Figure 6 avec $(\text{PhBiBr}_2)_2$.

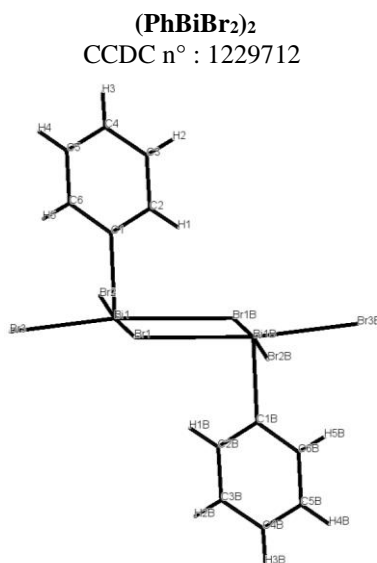


Figure 6 : Structure cristallographique de $(\text{PhBiBr}_2)_2$

5. Chélation intramolécule

Comme précisé dans le paragraphe consacré aux triarylbismuths possédant un substituant oxygéné ou azoté en *ortho* du noyau aromatique, des chélation ont été mises en évidence du fait que la distance entre cet hétéroatome (O,N) soit inférieure à la somme des rayon de van der Waals des deux atomes considérés. Ainsi, les groupements -OMe , -CHO , -CH(OEt)(OEt) , $\text{-CH}_2\text{OMe}$ ont montré cette interaction intramolécule faisant passer la sphère de coordination d’une pyramide à base triangulaire à un octaèdre.

Dans le cas de monoarylbismuth(III)bisalcoolate complexé par une pyridine intramoléculaire, l’analyse DRX montre que le composé se présente sous une forme dimérique à l’état solide (cf. Figure 7).

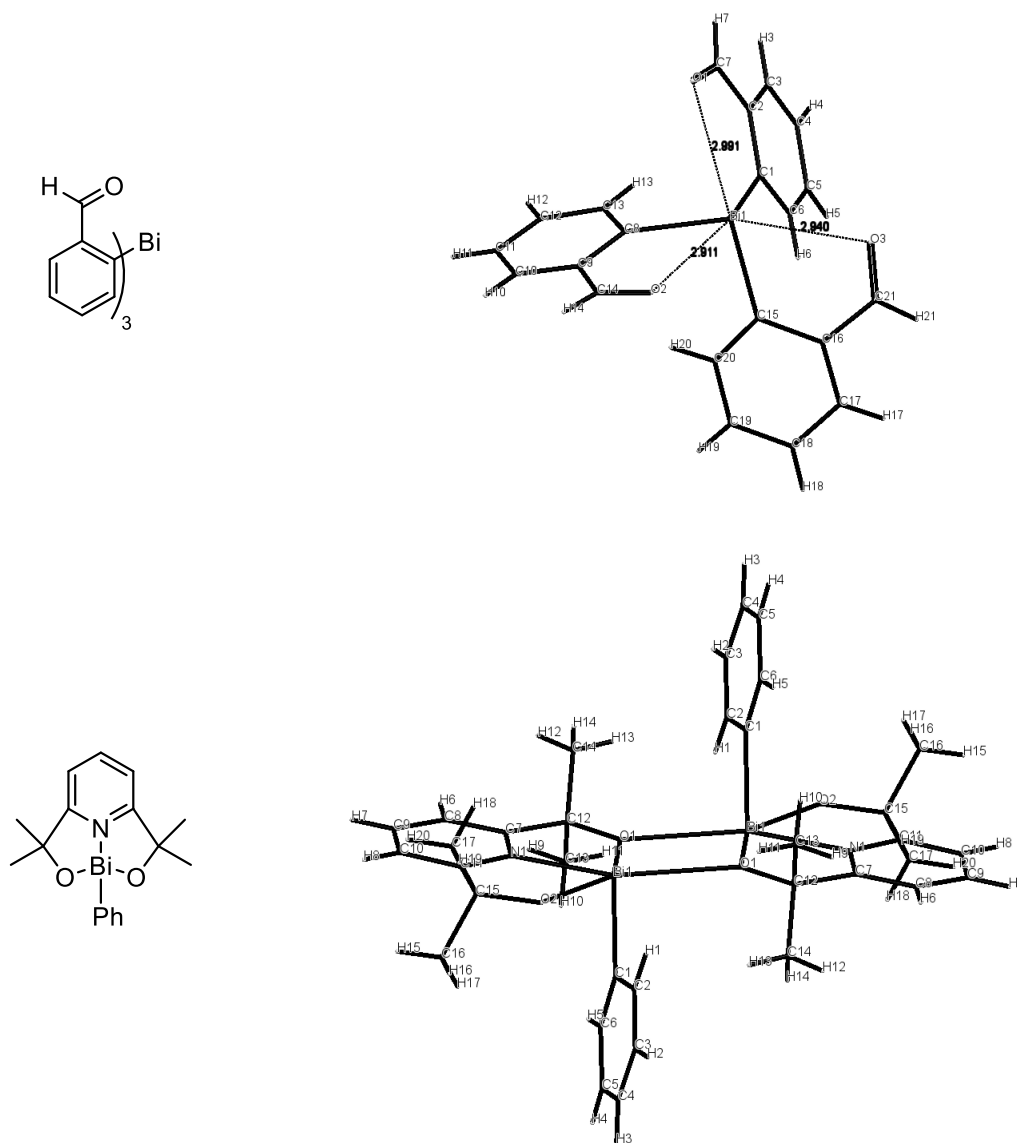


Figure 7 : Structures cristallographiques du *tris(o-formylphenyl)bismuth* et d’un monoarylbismuth(III)bisalcoolate complexé par une pyridine intramoléculaire

6. Conclusion sur la structure des arylbismuths(III)

De manière générale, le bismuth adopte une géométrie pyramidale avec un angle C-Bi-C proche de 90°. Cette géométrie peut être complétée par des ligands supplémentaires modifiant la sphère de coordination au niveau octaédrique.

Dans le cas des triarylbismuths, les composés *para* et *méta* disubstitués, présentent des longueurs de liaison C-Bi et des angles C-Bi-C très similaires quels que soient les substituants du noyau aromatique. En revanche, ces données structurales sont très affectées par des

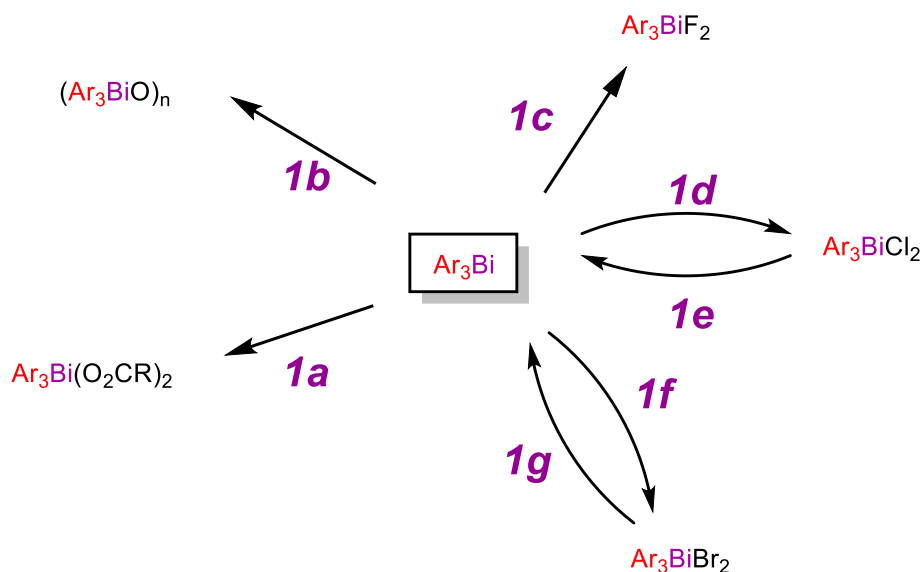
substituants positionnés en *ortho*. Le fait qu’un substituant positionné en *ortho-exo* augmente la longueur de liaison C-Bi et diminue l’angle de valence pourrait être dû à des interactions intramoléculaires, qui restent à prouver. Tandis que l’augmentation de la longueur de liaison C-Bi et de l’angle de valence quand un substituant est positionné en *ortho-endo*, résulte clairement de la gêne stérique.

IV. Réactivité des Arylbismuths(III)

Les arylbismuths(III) sont des précurseurs d’arylbismuth(V) mais sont surtout utilisés en tant que réactifs, comme sources d’aryles.

1. Oxydation des arylbismuths(III) en arylbismuths(V)

Le Schéma 14 indique les diverses espèces d’arylbismuth(V) pouvant être obtenues par oxydation d’un triarylbismuth. Généralement des oxydants assez forts sont requis : dihalogène, composés peroxy (ZO–OZ) ou des espèces hypervalentes du xénon ou de l’iode. Dans le cas des di(chloro/bromo)triarylbismuths(V), des conditions chimiques permettent un retour à l’espèce Ar_3Bi .



Conditions : *1a* : $(\text{BzO})_2$, $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ou RCO_2H , H_2O_2 ; *1b* : PhIO ; *1c* : XeF_2 ; *1d* : Cl_2 ou SO_2Cl_2 ou PhICl_2 ; *1e* : $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$; *1f* : Br_2 ; *1g* : H_2S ou $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ou $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.

Schéma 14 : Différentes méthodes d’oxydation d’arylbismuths(III) en arylbismuths(V)

Les dihalogènes réagissent avec les triarylbismuths par oxydation du doublet non liant en donnant des espèces hypervalentes du bismuth.

2. Réactions catalysées au Pd

Les réactions les plus courantes impliquant les triarylbismuths en tant que donneur d'aryle sont sous catalyse au palladium. Il est très important de noter que quelles que soient les réactions décrites ci-dessous, sous catalyse au palladium, les trois aryles de Ar_3Bi sont transférés. Ainsi aucun groupement aryle n'est « gaspillé ». Bien que dans certains cas les triarylbismuths permettent les mêmes transformations que les organoboroniques (réactifs des réactions connues de Suzuki), ce caractère économique les démarque avantageusement de leurs concurrents.

Dans l'ensemble, les réactions engageant les Ar_3Bi sous catalyse au Pd se classent en trois types : l'homodimérisation, le couplage croisé avec un halogénure et les réactions tandem.

a) L'homodimérisation

La réaction d'homodimérisation est généralement perçue comme étant la réaction parasite de toutes celles qui seront détaillées par la suite, sous catalyse au palladium. Elle peut être néanmoins mise à profit pour préparer des biaryles symétriques Ar-Ar à partir de Ar_3Bi . Uemura et Coll.³⁸ ont montré que l'emploi de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (≤ 1 mol%) et l'air comme oxydant dans un solvant polaire protique (EtOH) à 25°C donnent des rendements (CPG uniquement) très satisfaisants (> 80 %) pour bon nombre de substituants placés en *para* ou *métra* (cf. Schéma 15). En revanche, si un méthyle est placé en *ortho*, le rendement chute drastiquement, sans pour autant donner le produit protoné.

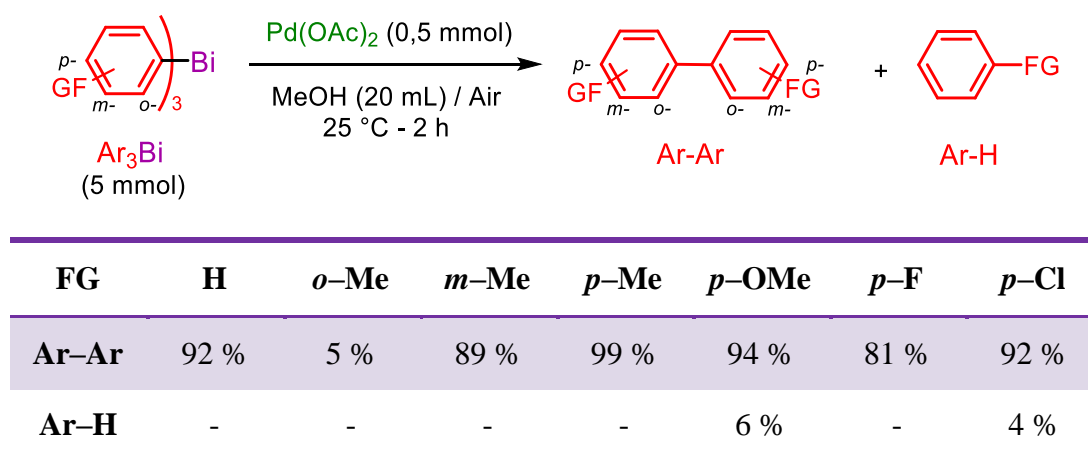


Schéma 15 : Réaction d'homodimérisation des triarylbismuths pallado-catalysée

³⁸ : T. Ohe, T. Tanaka, M. Kuroda, C. S. Cho, K. Ohe, S. Uemura *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1999**, 72, 1851 – 1855.

Uemura et coll.³⁸ ont proposé un cycle catalytique non prouvé mais plausible concernant la dimérisation des triarylbismuths en biaryles (cf. Schéma 16). Une succession de deux métathèses sur le palladium au degré d’oxydation (II) (étapes 1 et 2) aboutit à la formation d’un complexe diaryle palladium(II) lequel subit une élimination réductrice (étape 3) donnant naissance au palladium au degré d’oxydation (0). Ces trois étapes sont généralement celles invoquées pour réduire le pré-catalyseur de degré d’oxydation (II) en espèce palladiée active. En absence de dérivés halogénés mais en présence de dioxygène et de molécules protiques (eau, alcool, acide acétique), le palladium est oxydé (étape 4) pour fournir un hydroxyde de palladium (II). Les étapes 5 et 6 sont invoquées pour régénérer l’acétate de palladium (II).

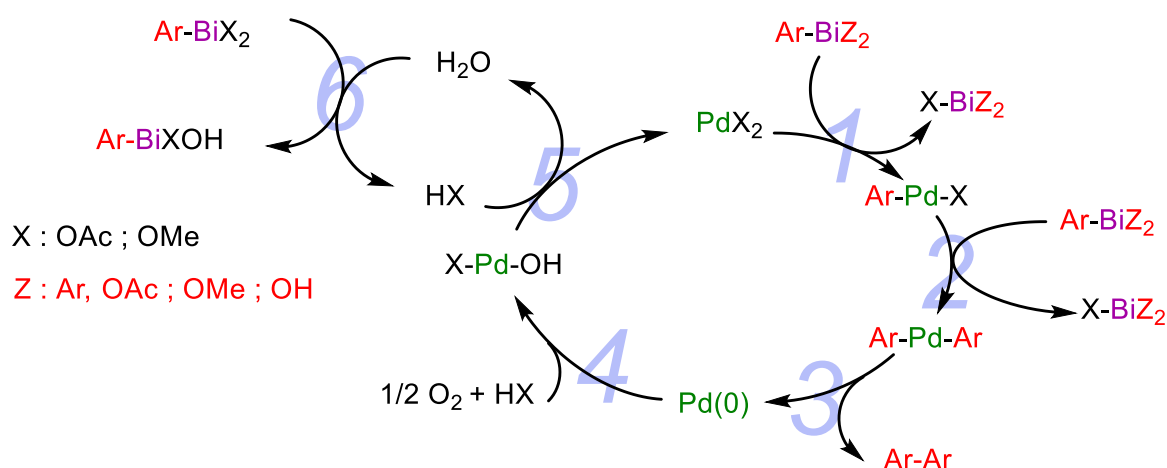


Schéma 16 : Cycle catalytique de la dimérisation des Ar_3Bi en biaryles proposé par Uemura et coll.³⁸

Ainsi, les triarylbismuths interviendraient uniquement dans une étape de métathèse. Le fait que le *tri o*-tolylbismuth ne réagisse pas n’est pas expliqué.

b) Le couplage croisé avec des dérivés halogénés

Les réactions de couplage croisé entre un triarylbismuth symétrique et un dérivé halogéné ont initialement été décrites par Asano et Kawamura dans les années 1970, puis par Barton dans les années 1980. Ces travaux préliminaires n’ont été poursuivis que dans les années 2000 et essentiellement dans 3 équipes (de M.L.N. Rao, de A. Gagnon et de S. Condon) qui travaillent sur ces réactifs de C-arylation sous catalyse palladiée, contrairement à la catalyse au Cu qui favorise l’hétéroarylation (essentiellement développée par l’équipe Gagnon). L’équation générale de ces transformations serait la suivante, avec des variables sur le catalyseur ou le pré-catalyseur palladié, sur le substrat halogéné ou pseudohalogéné mais également sur le type d’arylbismuth.

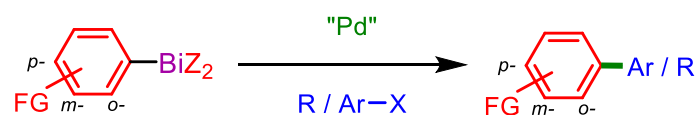


Schéma 17 : Equation générale des réactions de couplages croisés pallado-catalysées entre des Ar_3Bi et des dérivés halogénés

❖ Arylbismuths engagés

Initialement, les premiers arylbismuths engagés dans les réactions de couplage sous catalyse au palladium possédaient une structure originale, où un seul aryle pouvait être transféré.

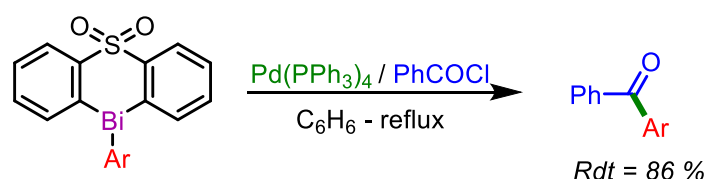


Schéma 18 : Réaction de couplage croisé pallado-catalysée entre un organobismuth et un chlorure d'acyle³⁹

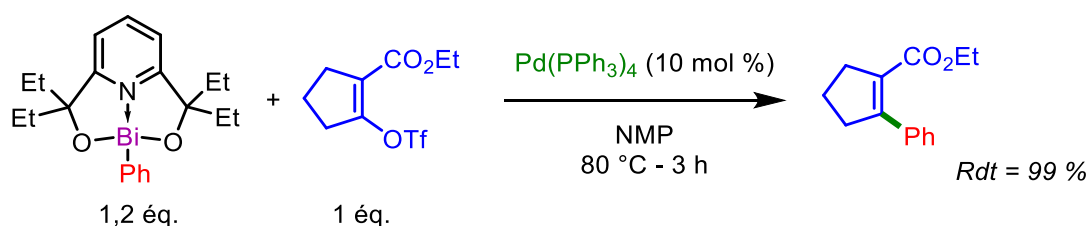


Schéma 19 : Réaction de couplage croisé pallado-catalysée entre un dialcoxyde arylbismuth et un organotriflate²¹

L'inconvénient de ces structures d'arylbismuth repose sur la complexité de leur préparation en plus de la perte d'une partie des atomes engagés au cours de ce processus. La géométrie de ce type de substrat détaillée plus haut fait apparaître une chélation intramoléculaire.

De manière à devenir plus compétitif, les conditions chimiques ont été perfectionnées notamment par l'ajout de base en quantité sur-stœchiométrique (de 3 à 6 éq. de : CsF, TBAF, K_2CO_3 , Et_3N , K_3PO_4 , Et_3N). Cela a non seulement permis d'utiliser des triarylbismuths plus simples à préparer, mais également de transférer leurs trois groupements aryles.

Notons que le *tris o*-tolylbismuth *oTol*₃Bi ne semble jamais conduire au produit de couplage à l'exception notable de la réaction ci-dessous, où le catalyseur est supporté (Pd/C) et où il est opposé à un dérivé iodé.⁴⁰

³⁹ : H. Suzuki, T. Murafuji, N. Azuma *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1992**, 1593 – 1600.

⁴⁰ : Y. Monguchi, T. Hattori, Y. Miyamoto, T. Yanase, Y. Sawama, H.Sajiki *Adv. Synth. Catal.* **2012**, 354, 2561 – 2567.

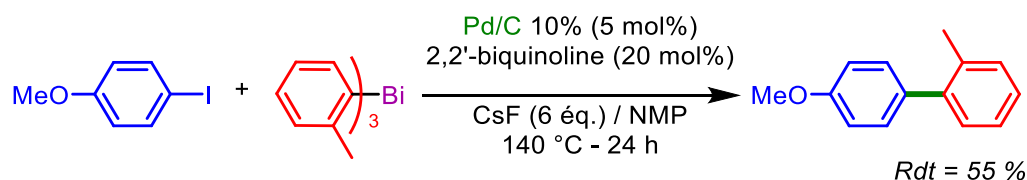


Schéma 20 : Réaction de couplage croisé entre un iodure aromatique et *tris(o-tolyl)bismuth* catalysée par du Pd sur charbon

❖ **Substrats halogénés réactifs**

Les réactions de couplage engageant des triarylbismuths symétriques ont été développées en se concentrant sur la gamme des substrats halogénés. Une grande gamme de substrats halogénés a ainsi été mise à jour.

Il est possible de faire de l'arylation de chlorures d'acyle ce qui permet l'obtention d'aryles cétones. Cette réaction peut être étendue à la préparation de diarylcétones symétriques en utilisant le chlorure d'oxalyle (COCl)₂, qui lors du processus se décarbonyle. Ce dernier est utilisé en excès.

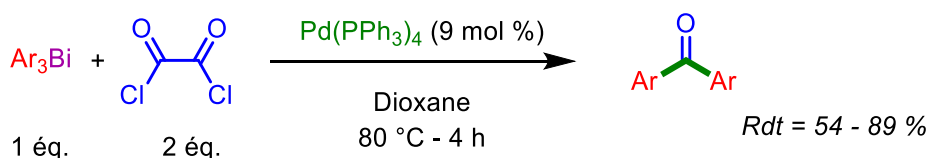


Schéma 21 : Réaction de couplage croisé pallado-catalysée entre des Ar₃Bi et le chlorure d'oxalyle

Il est également possible de réaliser un couplage aryle–aryle. Les premiers réactifs ont été les iodures, bromures ou triflates (pseudohalogénures) aromatiques. En série hétéroaromatique, la nature de l'hétérocycle (riche ou pauvre en électron) impose le type d'halogène. Quand ce dernier est appauvri en électrons ou que la position du cycle est électrodéficiente, l'utilisation des chlorures est possible (pyridine et diazine). A l'inverse, quand celui-ci est enrichi en électron, l'usage d'iodure reste la seule possibilité pour mener à bien la réaction (furanne, chromone). Le **Schéma 22** ci-dessous, indique l'équation générale puis détaille en dessous les diverses possibilités d'halogénures (hétéro)aromatiques utilisés.

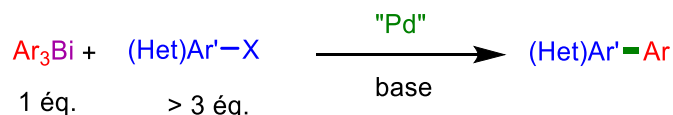


Schéma 22 : Equation générale des réactions de couplage croisé pallado-catalysées entre des Ar₃Bi et des halogénures (hétéro)aromatiques

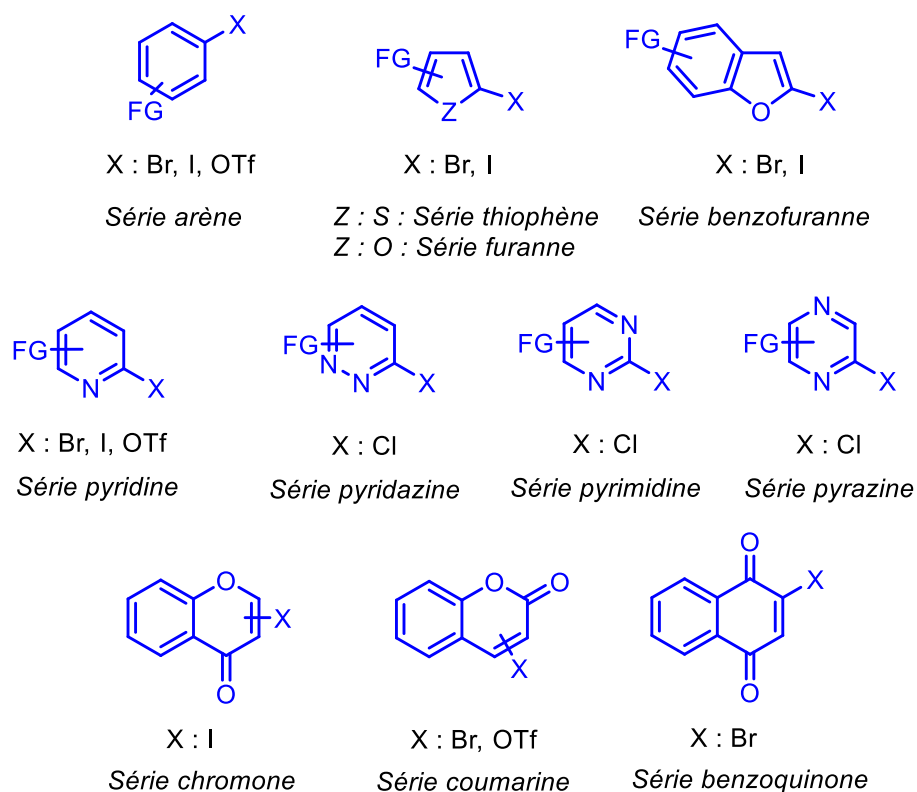


Schéma 23 : Exemples de réactifs hétérocycliques halogénés engagés dans les réactions de couplage

Quand le réactif opposé au triarylbismuth Ar_3Bi est polyhalogéné, des sélectivités apparaissent en faveur de la liaison C–I vs C–Cl et en faveur de l’halogène porté par la position la plus électrodéficente.

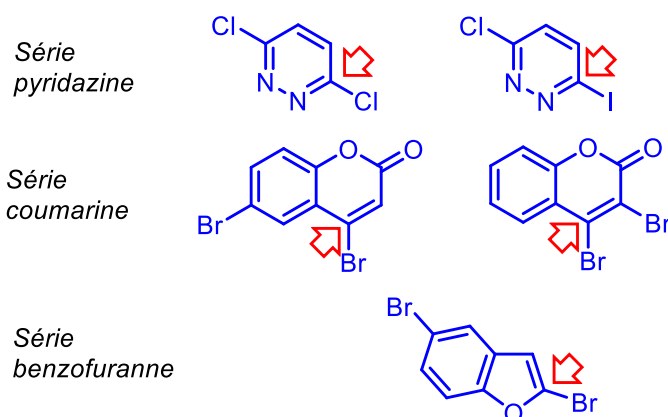


Schéma 24 : Exemples de réactifs hétérocycliques polyhalogénés engagés dans les réactions de couplage

D’autres composés peuvent être utilisés sans qu’il soit nécessaire que le carbone fasse partie d’un cycle aromatique. Quelques limitations sont ici observées : il ne faut pas que l’élimination de H–X soit possible. Les substrats généralement présentés, ne possèdent aucun H en β de l’halogène, où la présence d’un cycle rend cette élimination impossible. Ces possibilités sont listées dans le schéma suivant.

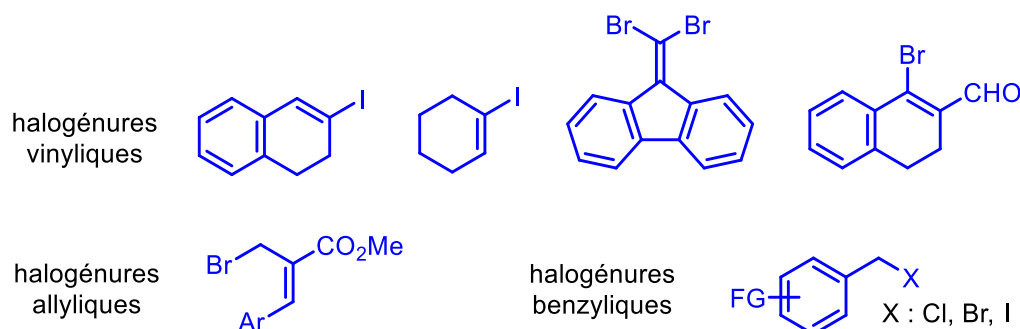


Schéma 25 : Exemples de réactifs vinyliques, allyliques et benzyliques halogénés engagés dans les réactions de couplage

Notons également le cas des bromures propargyliques qui réagissent selon le réarrangement propargylique, alors que les bromures allyliques précédemment décrits ne subissent pas cette transformation.

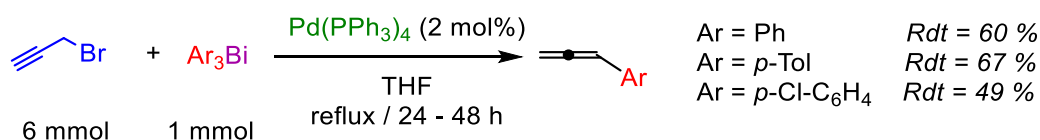


Schéma 26 : Réaction de couplage croisé pallado-catalysée entre des Ar₃Bi et un bromure propargylique

Ce type de réarrangement pose alors la question du mécanisme : s'agit-il d'un mécanisme de type couplage de Suzuki comme souvent proposé, ou dans ce cas, d'un couplage de type Tsuji-Trost ?

❖ Mécanisme proposé

Le cycle proposé pour le couplage entre dérivés halogénés non allyliques et triarylbismuthines est classique et ressemble à ceux proposés et prouvés pour les réactions de couplage de Suzuki. L'intérêt de ce cycle réside dans l'explication de la décomposition du catalyseur à haute température en présence de triarylbismuth (étape 4). Les auteurs⁴¹ ont prouvé par RMN ³¹P que Pd(PPh₃)₄ se décomposait rapidement dans le DMF *d*₇ en présence de triarylbismuth. En revanche dans les mêmes conditions, mais en présence d'arylbismuth Bi-chélaté par un azote, la décomposition est moins rapide, ce qui explique les meilleurs rendements dans ce cas et le fait que ces types de réactifs arylbismuths complexes aient été développés en premier.

⁴¹ : O. Yamasaki, T. Tanaka, S. Shimada, Y. Suzuki, M. Tanaka *Synlett* **2004**, 1921–1924.

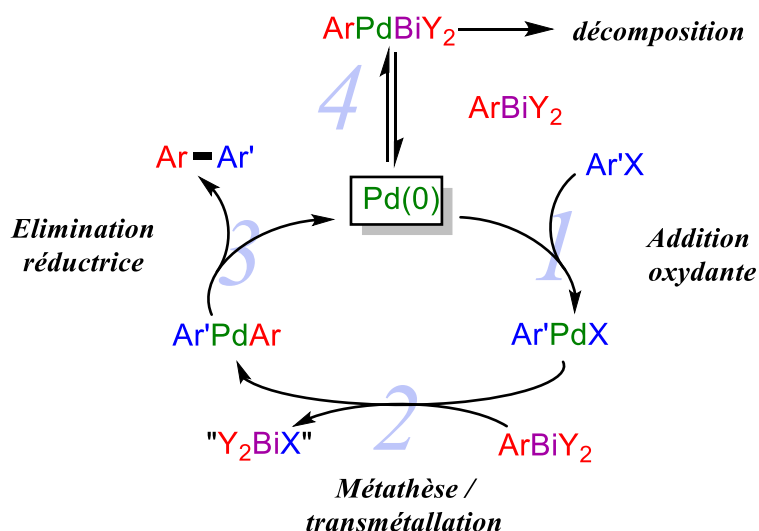


Schéma 27 : Cycle catalytique proposé pour le couplage entre dérivés halogénés non allyliques et Ar_3Bi

❖ Catalyseur et précatalyseur palladié

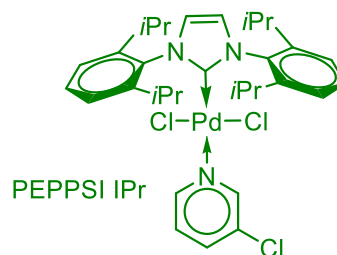
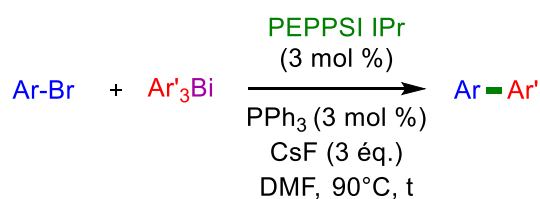
Une grande variété de source de palladium peut être engagée dans les réactions citées précédemment, sans explication rationnelle sur le choix de l’espèce palladiée. Initialement les auteurs engageaient le palladium tétrakis commercial $\text{Pd(PPh}_3)_4$ car il invoquait un cycle catalytique basé sur le couple Pd(0)/Pd(II) comme décrit précédemment. Néanmoins ce composé est facilement oxydable à l’air ce qui le rend plus difficile à manipuler qu’une espèce de Pd(II) introduite sous cet état, et réduite en Pd(0) dans les conditions opératoires. Ainsi l’utilisation de précatalyseur, des espèces de Pd(II) ont fait leur apparition : Pd(OAc)_2 réduit par la triphénylphosphine, $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, voire le chlorure de palladium en présence de triphénylphosphine et de triéthylamine. Une grande variété de ligands sur le palladium existe : phosphine, amine, NHC.

Ainsi récemment, notre équipe a montré que les réactions de couplage biarylique peuvent être optimisées (minimisation de la réaction parasite d’homodimérisation) par l’emploi du système catalytique PEPPSI/ PPh_3 .⁴²

Une étude cinétique a permis de montrer que l’espèce active était une espèce NHC-Pd(0)-PPh_3 et réagissait selon le cycle catalytique proposé ci-dessus (cf. Schéma 27). La première étape reposerait sur un mécanisme associatif d’addition oxydante et l’étape 2 de transmétallation serait l’étape cinétiquement déterminante. Elle serait défavorisée par la

⁴² : B. Cassirame, S. Condon, C. Pichon *J. Mol. Catal. A : Chem.* **2016**, 425, 2065 – 2078.

présence de groupements électroattracteurs sur les noyaux aromatiques du triarylbismuth Ar_3Bi .



Entr\u00e9e	R\u00e9actifs		Produit de couplage	Tps de r\u00e9action (heures)	Rdt isol\u00e9 (Rdt CPG)
	Ar-Br	Ar' ₃ Bi			
1				1 h	95 % (97 %)
2				1 h	91 % (96 %)
3				5,5 h	69 % (96 %)
6				1 h	85 % (97 %)
7				1,25 h	86 % (91 %)
8				8 h	0% (0%)

Tableau 5 : Exemples de r\u00e9actions de couplage catalys\u00e9es par le PEPPSI

Ce tableau montre que la cin\u00e9tique est li\u00e9e \u00e0 l’organobismuth utilis\u00e9. En effet, plus ce dernier porte des groupements \u00e9lectroattracteurs, plus la r\u00e9action se fait lentement. Enfin, une fois de plus, le tri-*o*-tolylbismuth ne r\u00e9agit pas que ce soit en r\u00e9action de couplage ou en r\u00e9action d’homodim\u00e9risation.

Enfin, les auteurs ont montré que le triarylbismuth Ar_3Bi était aussi le réducteur de l’espèce de Pd(II) grâce à une succession de deux métathèses suivie d’une élimination réductrice, fournissant à la fois le Pd(0) mais également une quantité équivalente en Ar_2 .

c) Le couplage croisé avec des dérivés *gem*-dihalogénés

La réaction tandem d’élimination/couplage sur des alcènes *gem*-dibromés est une réaction spécifique pallado-catalysée des organobismuths. En effet, cette réaction mise au point par Rao permet de synthétiser en une étape un alcyne disubstitué à partir d’un alcène *gem*-dibromé, préparé selon la réaction de Wittig-Ramirez (ylure : $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CBr}_2$).

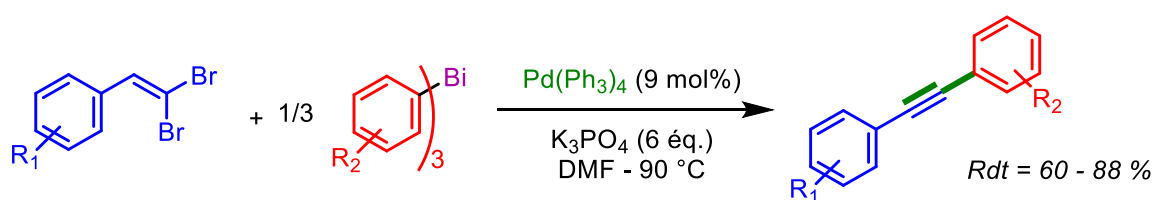


Schéma 28 : Réaction tandem d’élimination/couplage sur des alcènes *gem*-dibromés

Le mécanisme supposé ferait intervenir une étape d’élimination de H-Br probablement catalysée par l’organobismuth (basique). Le doute subsiste sur le placement de cette étape au sein du couplage. Soit cette étape s’intercale au sein du mécanisme global de couplage croisé (*possibilité 1*) ou est préalable au cycle catalytique (*possibilité 2*).

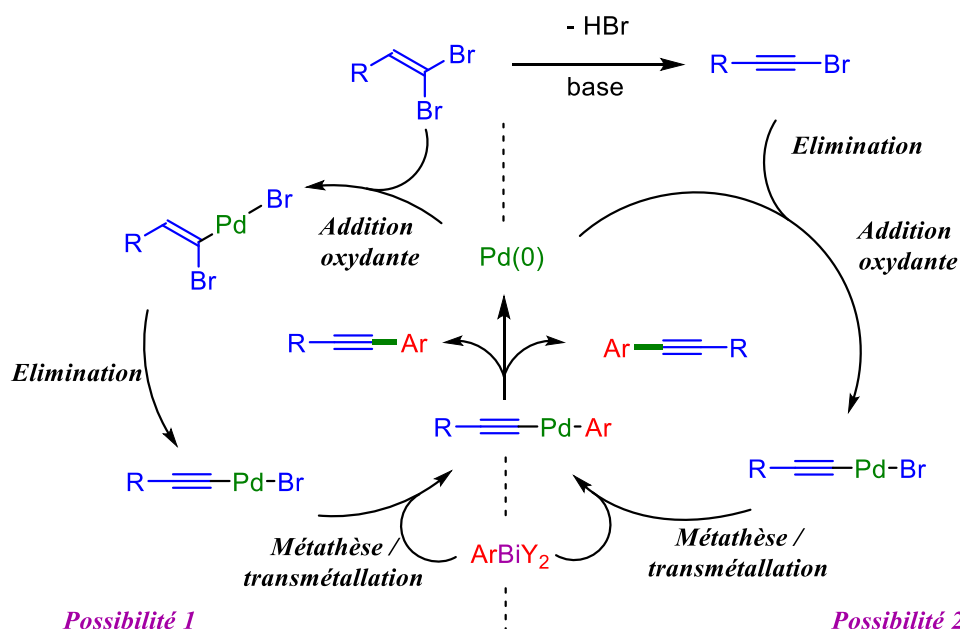


Schéma 29 : Mécanisme de la réaction domino élimination-couplage engageant des alcènes *gem*-dibromés

De plus, cette réaction est chimiosélective. La fonction alcène *gem*-dibromé est plus réactive que la fonction bromure aromatique.

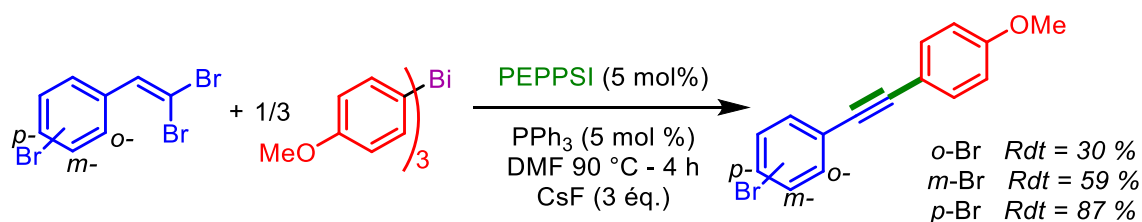


Schéma 30 : Réaction tandem d'élimination/couplage chimiosélective en faveur des alcènes *gem*-dibromés

d) Le couplage de type Heck

En 1973, Asano a montré qu'en quantité stœchiométrique que le styrène réagit avec Ph_3Bi et $\text{Pd}(\text{OAc})_2$. Malheureusement, le produit de couplage est obtenu avec un rendement modeste de 7 %. Le produit majoritaire est le biphenyle, produit d'homocouplage.⁴³ Quelques années plus tard, une réaction similaire utilisant l'acrylate d'éthyle (en large excès), le triphénylbismuth et un équivalent de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ permet d'obtenir un rendement de 80% en cinnamate d'éthyle. Cependant, la diminution de la quantité de catalyseur fait augmenter la proportion de biphenyle Ph_2 .⁴⁴

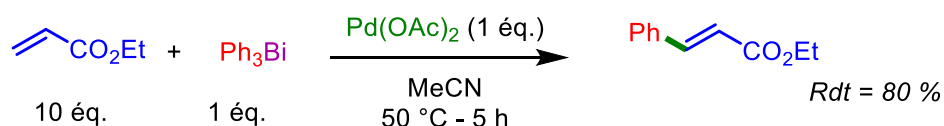


Schéma 31 : Réaction de couplage de type Heck entre Ph_3Bi et l'acrylate d'éthyle

Depuis des optimisations ont eu lieu permettant une augmentation du rendement en diminuant la charge catalytique.

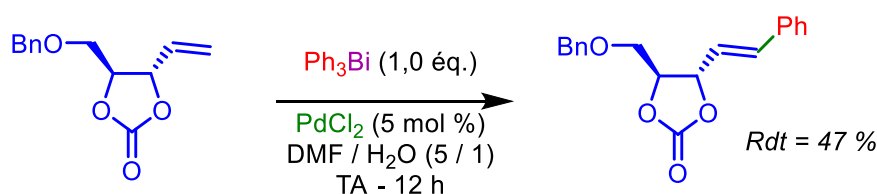


Schéma 32 : Réaction de couplage de type Heck entre Ph_3Bi et un carbonate de vinyle

e) Le couplage avec des alcynes terminaux

Un couplage pallado-catalysé développé par Rao permet l'arylation d'alcynes terminaux.

⁴³ : R. Asano, I. Moritani, Y. Fujiwara, S. Teranishi *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1973**, 46, 2910 – 2911.

⁴⁴ : T. Kawamura, K. Kikukawa, M. Takagi, T. Matsuda *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1977**, 50, 2021 – 2024.

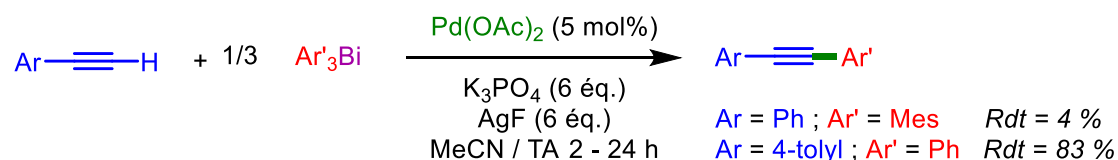


Schéma 33 : Arylation directe d'alcynes vrais pallado-catalysée avec des triarylbismuths

En plus du catalyseur au Pd, la réaction nécessite un large excès de sels d'argent qui ont pour but de réduire le palladium(II) mais également de former *in-situ* un organométallique acétylénique pour faciliter la transmetallation au palladium.⁴⁵

f) Le couplage avec des isonitriles

Un couplage oxydatif entre un isonitrile et un triarylbismuth en présence de palladium permet d'obtenir des *bis*-imines avec de très bons rendements.⁴⁶

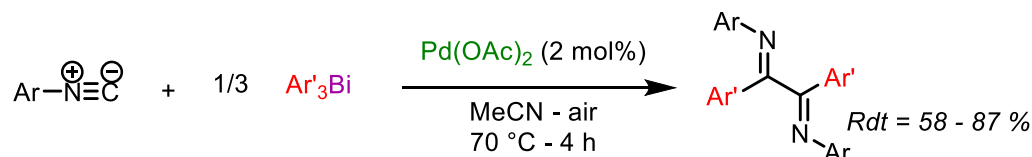


Schéma 34 : Réaction de couplage croisé entre des Ar₃Bi et des isocyanures

Aucune indication mécanistique n'est donnée.

g) L'addition conjuguée sur des accepteurs de Michaël

L'addition conjuguée de triarylbismuths sur des énones est catalysée par un système catalytique Pd/Cu. Miyaura montra que la configuration du centre stéréogène était bien contrôlée par des ligands bisphosphines P-chirogéniques tels que le (*S,S*)-DIPAMP.⁴⁷

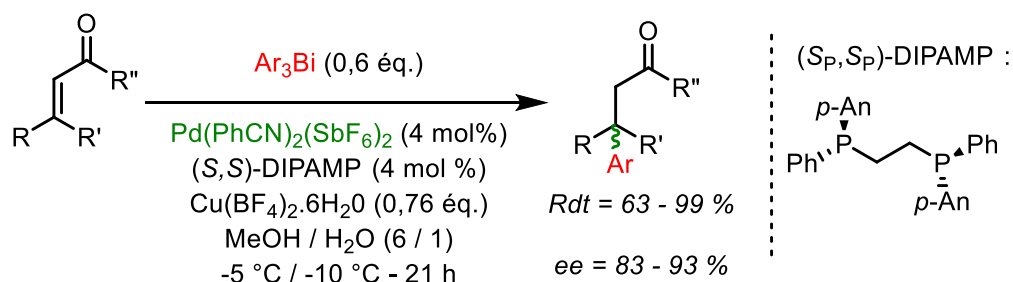


Schéma 35 : Réaction d'addition conjuguée de triarylbismuths sur des accepteurs de Michaël

⁴⁵ : M. Matsumura, M. Yamada, T. Tsuji, Y. Murata, N. Kakusawa, S. Yasuike *J. Organomet. Chem.* **2015**, 794, 70 – 75.

⁴⁶ : Y. Kobiki, S.-i. Kawaguchi, A. Ogawa *Org. Lett.* **2015**, 17, 3490 – 3493.

⁴⁷ : **a)** T. Nishikata, Y. Yamamoto, N. Miyaura *Chem. Commun.* **2004**, 1822 – 1823 ; **b)** T. Nishikata, Y. Yamamoto, I. D. Gridnev, N. Miyaura *Organometallics* **2005**, 24, 5025 – 5032.

h) La formation de liaison C–P

Enfin, il existe une réaction d’arylation d’un hétéroatome pallado-catalysée, les autres étant d’ordinaire sous catalyse au cuivre. Il s’agit de la réaction d’arylation de diarylphosphites.⁴⁸

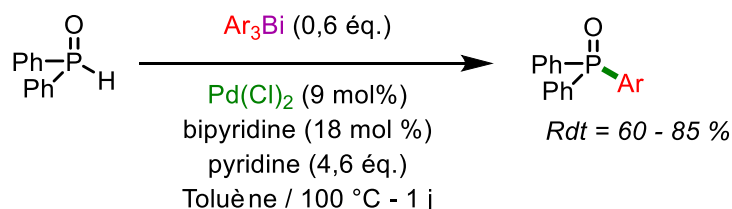


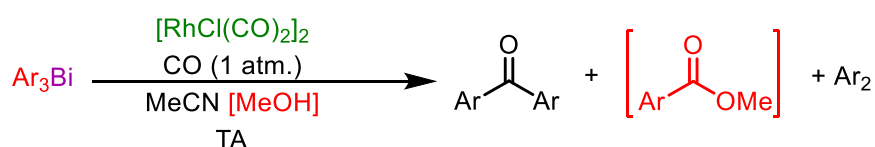
Schéma 36 : Réaction d’arylation de triarylbismuths sur des diarylphosphites

3. Réactions catalysées au rhodium

Il existe également quelques réactions sous catalyse au rhodium Rh.

a) Le couplage carbonyle

Uemura a démontré que le rhodium catalyse la carbonylation des triarylbismuths pour former des diarylcétones avec de bons rendements.⁴⁹ Les conditions optimales pour la formation de cétone est d’employer soit $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ ou soit $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (10 mol %) comme catalyseur, dans l’acétonitrile sous 1 atm. de CO à TA. Quand l’acétonitrile est remplacé par le méthanol, l’arylcarboxylate de méthyle est également formé en quantité moindre.



Ar	Solvant	Produits (%)		
		ArCOAr	ArCO ₂ Me	Ar-Ar
Ph	MeCN	71	–	5
Ph	MeOH	73	26	0
<i>p</i> -Tol	MeCN	72	–	9
4-Cl-C ₆ H ₄	MeCN	67	–	1

Tableau 6 : Réaction de carbonylation des triarylbismuths catalysée au rhodium avec du monoxyde de carbone

⁴⁸ : T. Wang, S. Sang, L. Liu, H. Qiao, Y. Gao, Y. Zhao *J. Org. Chem.* **2014**, 79, 608 – 617.

⁴⁹ : a) C. S. Cho, T. Ohe, O. Itoh, S. Uemura *Chem. Commun.* **1992**, 453 – 454 ; b) C. S. Cho, Y. Yoshimori, S. Uemura *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, 68, 950 – 957.

Cette réaction peut permettre l’utilisation de deux triarylbismuths différents ce qui conduit dans certains cas à l’obtention de diarylcétones dissymétriques avec de bons rendements.

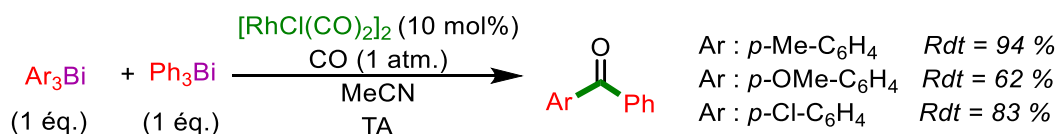


Schéma 37 : Réaction de carbonylation dissymétrique avec des triarylbismuths différents catalysée au rhodium

b) L’addition sur carbonyle

L’addition nucléophile d’un organobismuth sur un aldéhyde activé par la présence d’un groupement électroattracteur peut être catalysée par le Rh(I). L’exemple suivant a permis l’addition nucléophile diastéréosélective sur l’hydrate de glyoxylate de 8-phénylmenthyle avec de bons rendements mais des excès diastéréoisomériques (*ed*) modérés.⁵⁰

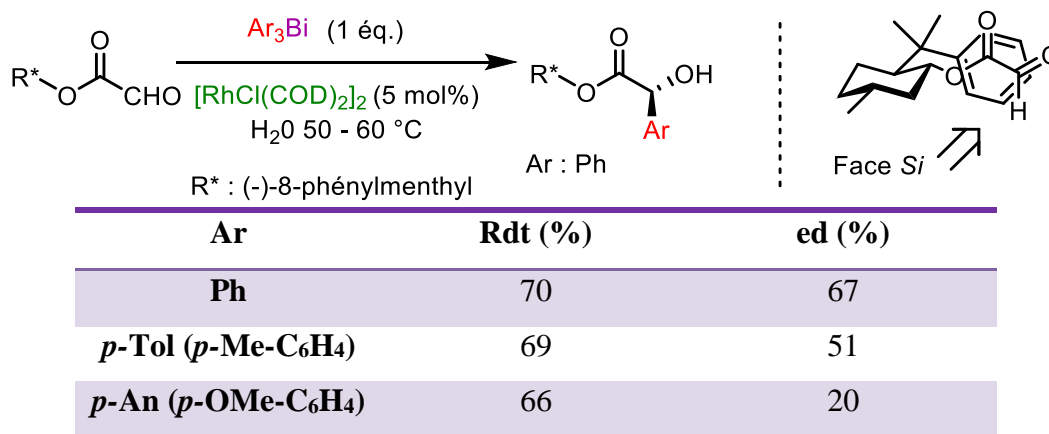


Tableau 7 : Réaction d’addition catalysée au rhodium de triarylbismuths sur un hydrate de glyoxylate chiral

4. Réactions catalysées au Cu

Les réactions de N- et O- arylations ont initialement été développées par l’emploi d’arylbismuth(V). Il a ensuite été possible de générer ces espèces *in-situ*, et d’employer directement leurs précurseurs, les triarylbismuths.

⁵⁰ : R. Ding, C.-S. Ge, Y.-J. Chen, D. Wang *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 7789 – 7791.

a) *N*-Arylation

Les sels de cuivre peuvent catalyser les *N*-arylations par des triarylbismuths.⁵¹ En 1988, Barton a été le premier à phényler des amines ou des anilines avec Ph₃Bi en tant que source de phényle électrophile.⁵²

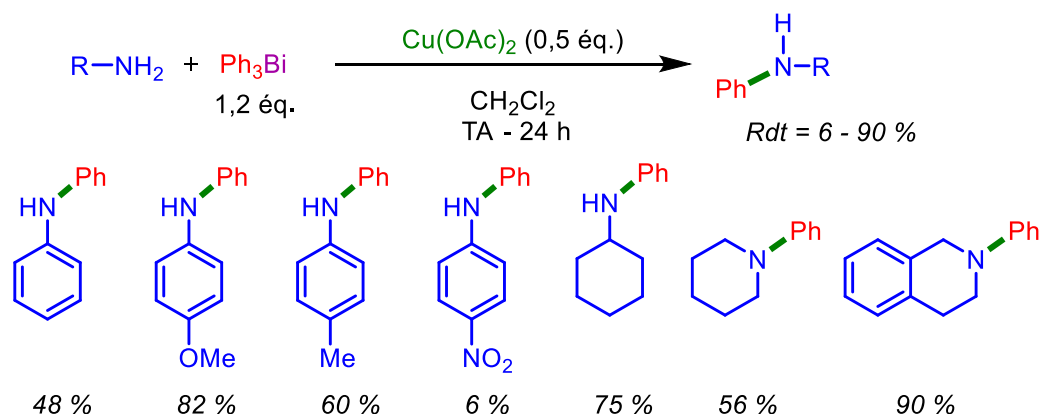
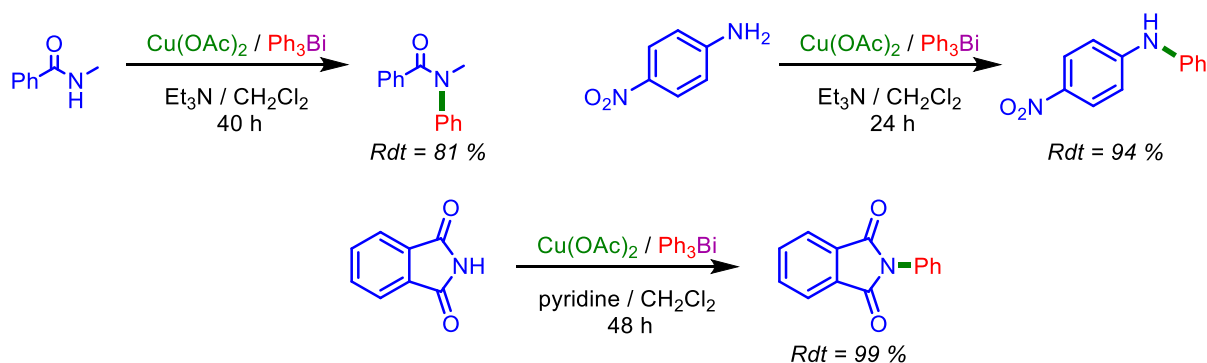


Schéma 38 : Premiers travaux de Barton sur les triarylbismuths en tant qu'agent de couplage

La relation substrat / rendement montre clairement que la gêne stérique n'est pas le paramètre clé de cette réaction. En revanche, le *p*Ka de l'amine semble avoir un rôle crucial puisque les amines / anilines les plus basiques donnent les meilleurs rendements.

Chan reporta l'arylation d'amides, d'imides, d'urées, de carbamates, de sulfonamides et d'anilines (1 éq.) avec le triphénylbismuth (1 - 2 éq.) en présence d'acétate de cuivre(II) (1 - 1,5 éq.) et en présence d'une base.⁵³ Il a été montré que la triéthylamine est le meilleur promoteur pour les amides tandis que la pyridine est plus efficace pour des arylation sur des fonctions plus acides tels que les imides et sulfonamides. Les rendements sont toujours très bons (Schéma 39).

Schéma 39 : Modifications apportées par Chan sur les réactions de *N*-arylations catalysées par l'acétate de cuivre(II) avec des Ar₃Bi

⁵¹ : H. Suzuki, T. Ikegami, Y. Matano *Synthesis* **1997**, 249 – 267.

⁵² : D. H. R. Barton, N. Ozbalik, M. Ramesh *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 887 – 890.

⁵³ : D. M. T. Chan *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 9013 – 9016.

D’autres substrats azotés en présence d’acétate de cuivre ont été étudiés avec de multiples triarylbismuths, notamment l’arylation des hydrazines,⁵⁴ l’arylation d’imides⁵⁵ (entre autres le 5,5-diméthyle hydantoïne) et l’arylation de carbamates.⁵⁶

b) *O*-Arylation

Les *O*-arylations utilisant directement un triarylbismuth sont des réactions très substrats dépendants.

L’arylation des phénols par Ar₃Bi catalysée par l’acétate de cuivre(II) a été décrite par Gagnon.⁵⁷ Elle est chimiosélective des phénols par rapport aux alcools. Si l’acétate de cuivre est utilisé en quantité stœchiométrique, aucun oxydant n’est nécessaire alors que s’il est utilisé en quantité catalytique un apport continu d’O₂ est nécessaire. Enfin notons que le *tris ortho*-tolylbismuth réagit très bien dans ces réactions, contrairement aux réactions pallado-catalysées.

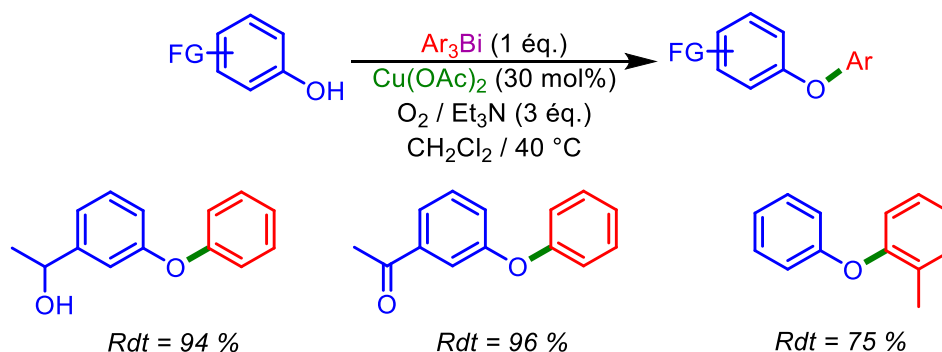


Schéma 40 : Réaction d’*O*-arylation des phénols catalysées par l’acétate de cuivre(II) avec des Ar₃Bi

Si les réactions d’arylation utilisant des espèces de Bi(V) tels que Ar₃Bi(OCOCF₃)₂ ou Ar₄BiX, peuvent aryler la plupart des alcools en présence de diacétate de cuivre et d’une base, les triarylbismuths ne peuvent aryler que des alcools formant une liaison hydrogène avec un autre groupement fonctionnel de la molécule (amine, alcool, carbonyle). Ces réactions nécessitent l’emploi d’un oxydant (O₂, oxone, peracide). (cf. Schéma 41 & Schéma 42)

⁵⁴ : a) O. Loog, U. Mäeorg, U. Ragnarsson *Synthesis* **2000**, 11, 1591 – 1597 ; b) O. Tšubrik, U. Mäeorg, R. Sillardb, U. Ragnarsson *Tetrahedron* **2004**, 60, 8363 – 8373.

⁵⁵ : H. M. Hügel, C. J. Rix, K. Fleck *Synlett* **2006**, 14, 2290 – 2292.

⁵⁶ : P. Starkov, I. Zemskov, R. Sillard, O. Tšubrik, U. Mäeorg *Tetrahedron Lett.* **2007**, 48, 1155 – 1157.

⁵⁷ : C. Crifar, P. Petiot, T. Ahmad, A. Gagnon *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 2755 – 2760.

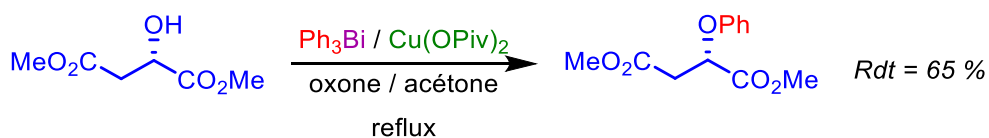


Schéma 41 : Réaction de transfert d'aryle impliquant des espèces de Bi(V) en présence de pivalate de cuivre (II) et de l'oxone

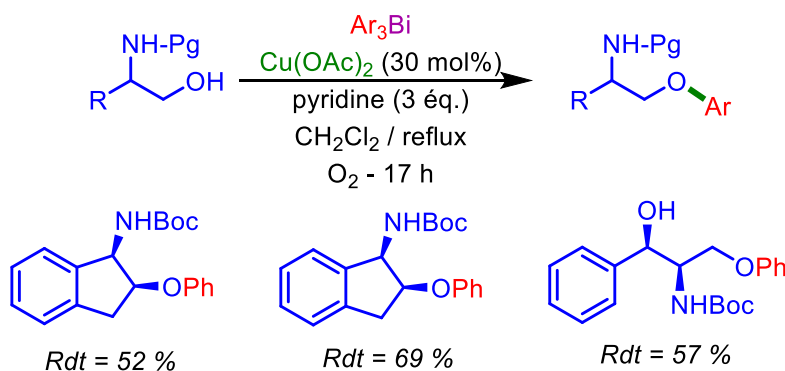


Schéma 42 : Réactions d'O-arylation de 1,2-amino alcools catalysées par l'acétate de cuivre(II) avec des Ar₃Bi

c) S-Arylation

S. Yasuike *et al.*⁵⁸ ont décrit la réaction entre des disulfures d'aryle et des triarylbismuths en présence de CuOAc (10 mol%) et de 1,10-phénanthroline (10 mol%). Les sulfures d'aryle dissymétriques sont isolés avec des rendements satisfaisants.

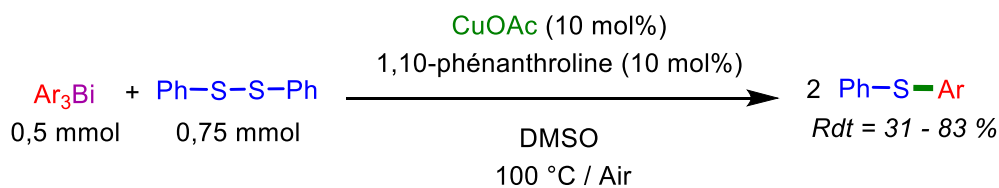


Schéma 43 : Réaction de S-arylation entre des disulfures d'aryle et des triarylbismuths

⁵⁸ : S. Yasuike, M. Nishioka, N. Kakusawa, J. Kurita *Tetrahedron Lett.* **2011**, 52, 6403 – 6406.

V. Conclusion de chapitre

Les triarylbismuths symétriques sont des réactifs de plus en plus utilisés en synthèse organique qui ont un caractère ambivalent : sous catalyse au cuivre, ce sont des sources d'aryles électrophiles alors que sous catalyse au palladium, ce sont des sources d'aryles nucléophiles. Cela permet des réactions sélectives et orthogonales selon le catalyseur employé.

De plus, la nature du catalyseur impose la stœchiométrie en arylbismuth. Sous catalyse au palladium, la plupart des réactions permettent l'emploi de 1/3 éq. de Ar_3Bi par rapport au rapport au dérivé halogéné alors que sous catalyse au cuivre, ce même réactif doit être employé à hauteur minimal de 1 éq.

De ce fait, les réactions pallado-catalysées engageant des triarylbismuths sont de plus en plus utilisées car ce réactif est alors considéré comme vert : du fait de l'économie d'atome engendrée par le transfert des 3 aryles, mais également par la faible toxicité des dérivés du Bi, de leur stabilité et de leur facilité d'emploi, voire de préparation.

Cependant des incertitudes ou des doutes subsistent :

- Les cycles catalytiques proposés, similaires à ceux des réactions de couplage de Suzuki, n'ont jamais été prouvés, même si des faisceaux d'informations concordantes convergent vers ces cycles catalytiques.
- L'explication du fait que les trois groupements aryles soient transférables n'a jamais été expliquée. De plus, il n'y a aucune information qui tend à montrer quel serait l'ordre de transfert de ces aryles dans les réactions.

Tous cela est en grande partie dû au fait que peu de connaissances théoriques, voire structurales existe sur ces composés.

CHAPITRE II

Les méthodes de chimie quantique

Ce *deuxième chapitre* vise à présenter les différentes méthodes de chimie théorique utilisées dans cette thèse. Après avoir posé l'équation de Schrödinger et introduit l'approximation de Born-Oppenheimer, nous discuterons dans un premier temps des familles des méthodes *ab-initio* et de la fonctionnelle de la densité (DFT). Puis, dans un second temps, nous décrirons les applications de ces méthodes ainsi que les outils employés pour étudier les systèmes considérés : l'introduction des effets de solvation, la caractérisation de la surface d'énergie potentielle (SEP) et la description des vibrations moléculaires (pour l'étude des propriétés physico-chimiques).

I. L'équation de Schrödinger

Les équations développées en chimie quantique reposent sur la résolution de l'équation de Schrödinger (cf. Éq. 3).⁵⁹ Cette équation fondamentale a été proposée en 1925 par le physicien Erwin Schrödinger, et lui a valu le prix Nobel de Physique en 1933. Elle permet de décrire le mouvement des électrons et des noyaux dans les atomes et les molécules, ainsi que toutes les propriétés qui en découlent. L'équation de Schrödinger dite indépendante du temps, relie la fonction d'onde Ψ à l'Hamiltonien \hat{H} pour donner l'énergie totale E du système. Cette relation mathématique s'écrit sous la forme suivante :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad \text{Éq. 3}$$

Pour une molécule, l'opérateur Hamiltonien \hat{H} inclut des termes relatifs à l'énergie cinétique des noyaux et des électrons, des termes associés à l'interaction coulombienne entre particules chargées (électron-électron, électron-noyau, noyau-noyau) et d'autres termes d'interaction fine et hyperfine (souvent négligés en première approximation). (cf. Éq. 4) Ainsi, l'Hamiltonien \hat{H} (en unités atomiques : $e = \hbar = m_e = 4\pi\epsilon_0 = 1$) pour un système à N noyaux et n électrons (cf. Figure 8) est défini par :

⁵⁹ : E. Schrödinger *Ann. Phys.* **1926**, 79, 361 – 376.

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} \quad \text{Éq. 4}$$

- ✓ \hat{T}_e : le terme d'énergie cinétique des n électrons :

$$\hat{T}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 \quad \text{Éq. 5}$$

- ✓ \hat{T}_N : le terme d'énergie cinétique des N noyaux :

$$\hat{T}_N = -\sum_{K=1}^N \frac{1}{2M_K} \nabla_K^2 \quad \text{Éq. 6}$$

- ✓ \hat{V}_{eN} : le potentiel d'interaction électrons-noyaux :

$$\hat{V}_{eN} = -\sum_{i=1}^n \sum_{K=1}^N \frac{Z_K}{R_{iK}} \quad \text{Éq. 7}$$

où : $R_{iK} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_K|$ et Z_K est la charge du noyau K

- ✓ \hat{V}_{ee} : le potentiel d'interaction électron-électron :

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad \text{Éq. 8}$$

où : $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$

- ✓ \hat{V}_{NN} : le potentiel d'interaction noyau-noyau :

$$\hat{V}_{NN} = \sum_{K=1}^{N-1} \sum_{L=K+1}^N \frac{Z_K Z_L}{R_{KL}} \quad \text{Éq. 9}$$

où : $R_{KL} = |\mathbf{R}_K - \mathbf{R}_L|$

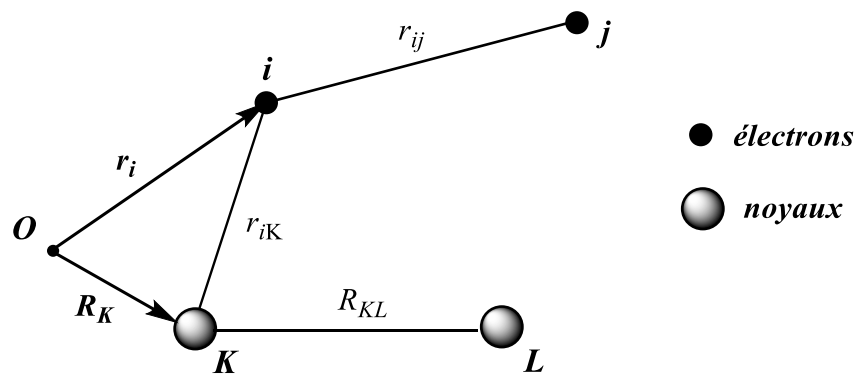


Figure 8 : Définition des distances particule-particule relatives à une origine quelconque O

A cause des termes couplant les différentes coordonnées, la résolution analytique de l'équation de Schrödinger est compliquée. De ce fait, l'idée a été de recourir à des approximations pour approcher au mieux la solution exacte.

II. Approximation de Born-Oppenheimer

Une des premières approximations appliquées est l'approximation proposée par Born et Oppenheimer⁶⁰ en 1927. Elle consiste à découpler les mouvements des électrons de ceux des noyaux. En effet, les électrons, ayant des masses beaucoup plus petites que celles des noyaux ($m_p / m_e \approx 1836$), se déplacent beaucoup plus rapidement. Dans la description des états électroniques, les noyaux peuvent être considérés donc comme immobiles. Cette conjecture amène à une simplification de l'équation de Schrödinger en une partie électronique, dont la solution fournit le potentiel pour le mouvement des noyaux, qui sera ensuite utilisé pour la résolution de l'équation de Schrödinger pour les noyaux seuls. Dans l'équation électronique, les positions des noyaux jouent le rôle de paramètres simples que l'on fixe. Par conséquent dans l'Éq. 10 ci-dessous, qui définit l'Hamiltonien électronique (\hat{H}_{el}), l'énergie cinétique des noyaux (\hat{T}_N) n'est pas considérée et le terme associé au potentiel de répulsion noyau-noyau (\hat{V}_{NN}) est une constante :

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_e + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} \quad \text{Éq. 10}$$

Ainsi l'approximation de Born-Oppenheimer nous amène à calculer l'énergie électronique (E_{el}) à travers la résolution de :

$$\hat{H}_{el}\Psi_{el} = E_{el}\Psi_{el} \quad \text{Éq. 11}$$

où : Ψ_{el} est la fonction d'onde électronique

Pour une configuration nucléaire donnée, la résolution de l'Éq. 11 donne directement accès aux états électroniques quantifiés du système étudié ainsi que l'énergie associée à ces états. La fonction décrivant l'énergie électronique en fonction des positions des noyaux constitue l'hypersurface d'énergie potentielle (SEP).

Malgré la simplification introduite par l'approximation de Born-Oppenheimer, la résolution de l'Éq. 11 n'est possible que pour les systèmes les plus simples (par ex. l'atome d'hydrogène, la molécule H_2^+). Une grande partie des efforts des chimistes théoriciens a consisté à trouver des méthodes de résolutions approchées de cette équation pour les systèmes

⁶⁰ : M. Born, R. Oppenheimer *Ann. Phys.* **1927**, *84*, 457 – 484.

les plus complexes. Depuis les années 50, deux grandes familles de méthodes de résolution approchée se sont développées : les approches basées sur la fonction d'onde électronique (cf. **Méthodes ab-initio** ; p. 47) et les approches basées sur la densité électronique (cf. **Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)** ; p. 55).

III. Méthodes *ab-initio*

Le terme *ab-initio* se traduit littéralement par « depuis les premiers principes ». Les méthodes *ab initio* sont des méthodes non empiriques. Elles ne font appel à aucun paramètre expérimental. Elles sont basées sur la détermination de la fonction d'onde électronique à partir de l'équation de Schrödinger, où tous les électrons sont traités explicitement. Bien que ces méthodes soient précises et qu'elles offrent la possibilité d'apporter des améliorations systématiques aux résultats obtenus, l'effort et le coût de calcul requis croissent très rapidement avec la taille du système et la sophistication de l'approche utilisée. L'enjeu majeur des améliorations et des développements actuels consiste à diminuer les coûts des calculs de ces méthodes tout en gardant une bonne précision afin de décrire des systèmes de plus en plus grands et complexes.

Notre point de départ lors d'une étude de structure électronique d'un système moléculaire, se fait généralement par la résolution approchée de l'équation de Hartree-Fock (HF).

1. Théorie Hartree-Fock

Ce modèle, complété par Fock⁶¹ en 1930, permet d'obtenir une solution approchée de l'équation de Schrödinger électronique, en utilisant une approximation de champ moyen pour simplifier la représentation des interactions électron-électron.

a) L'approximation orbitale

La théorie de Hartree-Fock utilise l'approximation orbitale, selon laquelle la fonction d'onde à n électrons est constituée essentiellement d'un produit de spin-orbitales ϕ_i . En utilisant un simple produit, les électrons sont ainsi considérés comme étant indépendants. Ce produit est appelé également *produit d'Hartree (HP)*⁶² :

⁶¹ : V. Fock *Z. Phys., D At. Mol. Clust.* **1930**, *61*, 126 – 148.

⁶² : D. R. Hartree *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **1928**, *24*, 89 – 110.

$$\Psi^{HP}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n) = \phi_i(\mathbf{x}_1)\phi_j(\mathbf{x}_2) \dots \phi_m(\mathbf{x}_n) \quad \text{Éq. 12}$$

avec $\mathbf{x}_i = (\mathbf{r}_i, s_i)$, et \mathbf{r}_i, s_i les coordonnées spatiales et de spin de l'électron i , respectivement.

Pour que la fonction d'onde soit physiquement acceptable, il faut qu'elle réponde aux conditions d'indiscernabilité des électrons et d'antisymétrie. Afin de satisfaire ces contraintes, la fonction d'onde polyélectronique est écrite sous la forme d'un déterminant (dit de *Slater (DS)*).⁶³

b) Le déterminant de Slater

En 1929, Slater a proposé d'écrire la fonction d'onde électronique sous la forme d'un déterminant construit à partir d'un ensemble de spin-orbitales orthonormales :

$$\Psi^{DS}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{x}_1) & \phi_2(\mathbf{x}_1) & \dots & \phi_N(\mathbf{x}_1) \\ \phi_1(\mathbf{x}_2) & \phi_2(\mathbf{x}_2) & \dots & \phi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\mathbf{x}_N) & \phi_2(\mathbf{x}_N) & \dots & \phi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad \text{Éq. 13}$$

où $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est un facteur de normalisation.

Chaque spin-orbitale ϕ_i est le produit d'une fonction pour la partie spatiale dépendant des coordonnées \mathbf{r}_i et d'une fonction de spin, α ou β .

Pour une fonction d'onde polyélectronique, on constate bien que cette forme satisfait la condition d'indiscernabilité des électrons. Ainsi, si l'on permute les coordonnées de deux électrons dans la fonction d'onde, $|\Psi|^2$ doit rester inchangé. En plus, puisque les électrons sont des fermions, la fonction d'onde doit être antisymétrique par rapport à la permutation de n'importe quel couple de coordonnées électroniques. Le principe d'antisymétrie est le reflet dans la fonction d'onde du principe d'exclusion de Pauli.⁶⁴ Dans un système à n électrons, il est impossible que deux électrons soient décrits par la même spin-orbitale. Si deux électrons ont la même fonction d'onde spatiale, c'est qu'ils doivent forcément avoir des fonctions de spin différentes.

On constate que le DS exprime la fonction d'onde comme une somme algébrique de produits d'Hartree. Ceci va au-delà d'une description en termes de particules complètement indépendantes et introduit une forme élémentaire de corrélation électronique (dite corrélation de Fermi).

⁶³ : J. C. Slater *Phys. Rev.* **1930**, 35, 210 – 211.

⁶⁴ : W. Pauli *Phys. Rev.* **1940**, 58, 716 – 722.

À partir du déterminant de Slater, pour une configuration électronique donnée, on peut déduire l'ensemble des spin-orbitales $\{\phi_i\}$ en appliquant la méthode variationnelle.

c) La méthode variationnelle

Dans le cadre de la méthode variationnelle, la condition est la suivante :

$$\delta E = 0 \quad \text{Éq. 14}$$

où : $E = \langle \Psi | \hat{H}_{el} | \Psi \rangle$, est celle qui permet de déterminer les spin-orbitales, en tenant compte de la contrainte de leurs orthonormalisations.

d) L'équation d'Hartree-Fock

La condition de minimisation de l'énergie E avec la contrainte d'orthonormalité des spin-orbitales $\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}$ est imposée en utilisant la méthode des multiplicateurs de Lagrange. Ceci mène à l'équation suivante :

$$\delta \left(E - \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \lambda_{ij} \langle \phi_i | \phi_j \rangle \right) = 0 \quad \text{Éq. 15}$$

où : λ_{ij} sont les multiplicateurs de Lagrange.

L'énergie du système E s'exprime :

$$E = \langle \Psi | \hat{H}_{el} | \Psi \rangle \quad \text{Éq. 16}$$

où : \hat{H}_{el} , l'Hamiltonien monoélectronique s'écrit :

$$\hat{H}_{el} = \sum_i \hat{h}(i) + \sum_{i<j} g(i,j) = \sum_i \hat{h}(i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} g(i,j) \quad \text{Éq. 17}$$

avec : $\hat{h}(i)$, l'opérateur monoélectronique :

$$\hat{h}(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_K \frac{Z_K}{R_{iK}} \quad \text{Éq. 18}$$

et avec : $g(i,j)$, l'opérateur biélectronique :

$$g(i,j) = \frac{1}{r_{ij}} \quad \text{Éq. 19}$$

L'énergie E devient alors (formule de Slater) :

$$\begin{aligned}
 E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle &= \sum_i \langle \phi_i(1) | \hat{h}(1) | \phi_i(1) \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j} (\langle \phi_i \phi_j | \phi_i \phi_j \rangle - \langle \phi_i \phi_j | \phi_j \phi_i \rangle) \\
 &= \sum_i \hat{h}(i) + \frac{1}{2} \sum_{ij} (J_{ij} - K_{ij})
 \end{aligned}
 \tag{Éq. 20}$$

où: $\phi_i(p)$ est une représentation simplifiée de $\phi_i(x_p)$,

J_{ij} est l'intégrale coulombienne :

$$J_{ij} = \langle \phi_i(1) \phi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \phi_i(1) \phi_j(2) \rangle = \langle \phi_i \phi_j | \phi_i \phi_j \rangle
 \tag{Éq. 21}$$

et K_{ij} est l'intégrale d'échange :

$$K_{ij} = \langle \phi_i(1) \phi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \phi_i(2) \phi_j(1) \rangle = \langle \phi_i \phi_j | \phi_j \phi_i \rangle
 \tag{Éq. 22}$$

L'Éq. 20 conduit donc à l'expression suivante :

$$\delta \left(\sum_i \langle \phi_i(1) | \hat{h}(1) | \phi_i(1) \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j} (\langle \phi_i \phi_j | \phi_i \phi_j \rangle - \langle \phi_i \phi_j | \phi_j \phi_i \rangle) - \sum_{i,j} \lambda_{ij} \langle \phi_i | \phi_j \rangle \right) = 0
 \tag{Éq. 23}$$

L'Éq. 23 est transformée en un système d'équations intégréo-différentielles (dites *équations de Hartree-Fock*):

$$\begin{aligned}
 \hat{h} \phi_i(1) + \sum_j \int \frac{\phi_j^*(2) \phi_j(2)}{r_{12}} d\tau_2 \phi_i(1) - \sum_j \int \frac{\phi_j^*(2) \phi_i(2)}{r_{12}} d\tau_2 \phi_j(1) &= \sum_j \lambda_{ij} \phi_j(1) \\
 i = 1, 2, \dots, n
 \end{aligned}
 \tag{Éq. 24}$$

On définit alors : \hat{J} , l'opérateur coulombien :

$$\hat{J} \phi_i(1) = \sum_j^{occ} \int \frac{\phi_j^*(2) \phi_j(2)}{r_{12}} d\tau_2 \phi_i(1)
 \tag{Éq. 25}$$

Et \hat{K} , l'opérateur d'échange :

$$\hat{K} \phi_i(1) = \sum_j^{occ} \int \frac{\phi_j^*(2) \phi_i(2)}{r_{12}} d\tau_2 \phi_j(1)
 \tag{Éq. 26}$$

L'opérateur \hat{K} est un opérateur non local qui ne possède aucune signification physique au sens classique. Il corrige le terme de répulsion coulombienne et il est la conséquence directe de l'antisymétrie de la fonction d'onde.

On définit ainsi l'opérateur de Fock \hat{f} selon:

$$\hat{f} = \hat{h} + \hat{J} - \hat{K} \quad \text{Éq. 27}$$

En ce qui concerne l'opérateur \hat{f} , l'Éq. 24 devient :

$$\hat{f}\phi_i(1) = \sum_j \lambda_{ij}\phi_j(1) \quad \text{Éq. 28}$$

Il est possible de montrer qu'il existe une transformation unitaire de la base $\{\phi_i\}$ amenant la matrice des multiplicateurs de Lagrange λ_{ij} à une forme diagonale. Cette transformation conduit à un ensemble de pseudo-équations aux valeurs propres, dites *équations de Hartree-Fock*, sous la forme :

$$\hat{f}\phi_i = \varepsilon_i\phi_i \quad \text{Éq. 29}$$

où : $\varepsilon_i = \lambda_{ii}$ sont les énergies des spin-orbitales moléculaires ϕ_i (dites canoniques).

L'Éq. 29 est une pseudo-équation aux valeurs propres car \hat{J} et \hat{K} (cf. Éq. 25 et Éq. 26) dépendent des solutions ϕ_i

e) L'approximation LCAO

En 1951, Roothaan⁶⁵ et Hall⁶⁶ ont proposé une méthode de résolution des équations d'Hartree-Fock à partir de l'approximation LCAO⁶⁷ (*Linear Combination of Atomic Orbitals*). Cette approche permet d'écrire l'Éq. 29 sous forme matricielle facilitant sa résolution. La méthode consiste à exprimer chaque orbitale moléculaire φ_k par une combinaison linéaire de M orbitales atomiques χ_μ :

$$\varphi_k = \sum_{\mu=1}^M C_{\mu k}\chi_\mu \quad \text{Éq. 30}$$

Chaque fonction χ_μ représente soit une orbitale atomique d'un atome donné, soit un développement linéaire adapté en symétrie d'orbitales atomiques (SALC). La troncature de la base $\{\chi_\mu\}$ introduit une approximation dans l'évaluation des orbitales φ_k .

En substituant l'Éq. 30 dans l'Éq. 29 et en prenant les produits scalaires avec les éléments de la base $\{\chi_\mu\}$, on obtient l'équation de Roothaan-Hall :

⁶⁵ : C. C. J. Roothaan *Rev. Mod. Phys.* **1951**, 23, 69 – 89.

⁶⁶ : G. G. Hall *Proc. Roy. Soc.* **1951**, A205, 541 – 552.

⁶⁷ : R. S. Mulliken *Phys. Rev.* **1928**, 32, 186 – 222.

$$FC = SC\varepsilon$$

Éq. 31

où \mathbf{F} est la matrice de Fock, \mathbf{C} est la matrice dont les colonnes sont les coefficients définissant les orbitales moléculaires, \mathbf{S} est la matrice de recouvrement et ε est une matrice diagonale dont les éléments sont les énergies des orbitales moléculaires.

Pour résoudre cette équation il est nécessaire d'utiliser une procédure itérative car la matrice \mathbf{F} contient déjà les solutions. Cette procédure, dite du champ auto-cohérent (SCF pour *Self-Consistent Field*), consiste à calculer itérativement à partir d'un jeu de fonctions φ_i d'essai, les équations de Hartree-Fock aux valeurs propres qui fournissent à la fois les énergies ainsi qu'un nouveau jeu d'orbitales moléculaires améliorées. La boucle s'achève lorsqu'il y a convergence dans les valeurs des énergies, des normes matricielles, des coefficients des orbitales moléculaires, etc.

L'approche HF se décline sous plusieurs méthodes selon les contraintes de spin et de symétrie que l'on impose sur la fonction Ψ_{e1} et qui se reflètent sur les orbitales moléculaires. Par exemple, dans la méthode RHF (*Restricted Hartree-Fock*), on impose que la partie spatiale des spin-orbitales α soit identique à celle des spin-orbitales β . Typiquement, dans cette approche, on impose aussi sur les orbitales moléculaires des contraintes de symétrie. De cette façon, la fonction d'onde peut être rendue fonction propre de l'opérateur de spin \hat{S}^2 et des opérateurs de symétrie.

Dans la méthode UHF (*Unrestricted Hartree-Fock*), la contrainte d'égalité de la partie spatiale des spin-orbitales α et β est levée. Ceci détermine en général, pour les systèmes à couches ouvertes, une relaxation des orbitales par rapport à la fonction RHF, ce qui conduit en général à une diminution de l'énergie électronique. Parfois dans la fonction UHF, même les contraintes de symétrie des orbitales sont levées. L'avantage de l'approche UHF par rapport à RHF est sa capacité à donner une meilleure description de la dissociation moléculaire. Par contre la fonction cesse en général d'être fonction propre de l'opérateur \hat{S}^2 et peut présenter, surtout pour des configurations nucléaires éloignées de l'équilibre, des contaminations avec des fonctions correspondant à d'autres multiplicités de spin.

La méthode HF constitue généralement un bon point de départ pour l'application de méthodes de structure électronique plus avancées et précises. Elle permet néanmoins une bonne prédiction des géométries moléculaires. Les erreurs sont de l'ordre de 0,025 à 0,05 Å pour les longueurs de liaison et de quelques degrés pour les angles. En revanche, la méthode est moins efficace pour l'évaluation des propriétés qui dépendent de la distribution de la

charge électronique, telles que les moments dipolaires, les polarisabilités, et la réorganisation électronique sous l'action d'un champ électrique externe.

f) *La corrélation électronique*

La méthode HF permet de récupérer 99% de l'énergie électronique totale. Cependant il ne faut pas oublier que dans cette méthode, les interactions électron-électron sont simplement décrites par un champ moyen. Le 1% restant correspond à la corrélation électronique, qui est fondamentale pour la description correcte des processus chimiques, de la spectroscopie des systèmes moléculaires et des propriétés thermodynamiques de ces systèmes.

La corrélation électronique vient du fait que les mouvements des électrons dans une molécule ne sont pas indépendants. Elle regroupe deux types de contributions : la corrélation statique et la corrélation dynamique.

❖ *Corrélation statique*

Ce type de corrélation est relié à la présence de plusieurs configurations électroniques quasi-dégénérées, contribuant à la fonction d'onde du système. Ceci est le cas, par exemple, lorsqu'on se rapproche de la dissociation ou à proximité d'un croisement évité, où plusieurs états électroniques deviennent dégénérés ou quasi-dégénérés. Cette situation est très courante en chimie organométallique, quand on étudie des métaux de transition (à cause des couches électroniques *d* incomplètes) ou des processus de rupture de liaisons. Il est alors nécessaire de compléter le calcul Hartree-Fock par une méthode capable de traiter plusieurs déterminants de Slater à la fois. Pour ce faire, la méthode du champ multiconfigurationnel auto-cohérent (en anglais *Multi Configuration Self-Consistent Field* MCSCF)⁶⁸ permet d'introduire astucieusement un nombre restreint de déterminants de Slater supplémentaires dans la fonction d'onde sous forme de développement linéaire. La méthode permet entre autres d'optimiser variationnellement de façon simultanée le jeu d'orbitales du développement linéaire en déterminants de Slater. Nous ne détaillerons pas plus cette méthode qui dépasse le cadre de cette thèse.

❖ *Corrélation dynamique :*

Cet effet également important provient de la répulsion coulombienne entre les électrons et de leur mouvement corrélé, induit par leurs répulsions mutuelles instantanées. Pour décrire ce phénomène, il faut ajouter dans la fonction d'onde un grand nombre de déterminants de

⁶⁸ : P. J. Knowles, H. J. Werner *J. Chem. Phys.* **1980**, 73, 2342 – 2356.

Slater dont les coefficients sont faibles par rapport au déterminant Hartree-Fock (et aux déterminants plus importants contribuant à la corrélation statique), mais fondamentaux dans la description des énergies et des propriétés moléculaires. Il y a plusieurs moyens d'intégrer la corrélation dynamique dans la fonction d'onde électronique. Dans la méthode *internally contracted multiconfiguration-reference configuration interaction* (MRCI),⁶⁹ par exemple, ces déterminants sont obtenus par excitation des électrons, à partir de l'espace d'excitation restreint (espace actif) défini dans un calcul précédent de type MCSCF, vers des orbitales virtuelles de hautes énergies.

D'autres méthodes, autres que l'approche MCSCF et MRCI citées précédemment, ont été développées pour le traitement de la corrélation électronique. Parmi les plus importantes nous citons: la méthode des perturbations (Møller-Plesset MPn), la méthode des clusters couplés (*coupled-cluster* CCSD). Dans la suite, nous traiterons uniquement la méthode MPn qui a été utilisée lors de nos travaux.

2. Méthode des perturbations : Møller-Plesset d'ordre n, MPn

Introduite en 1934, par Møller et Plesset⁷⁰, cette méthode s'appuie sur la théorie des perturbations de Rayleigh-Schrödinger^{71,72} pour décrire les effets de corrélation électronique. Dans cette approche, on suppose que l'Hamiltonien du système \hat{H}_{el} peut se décomposer en deux termes :

$$\hat{H}_{el} = \hat{H}_0 + \hat{W} \quad \text{Éq. 32}$$

où \hat{H}_0 est l'opérateur de Fock :

$$\hat{H}_0 = \hat{F} = \sum_{i=1}^n \hat{f}_i \quad \text{Éq. 33}$$

dont on connaît toutes les solutions (déterminant Ψ_0 , orbitales ϕ_k et les énergies orbitales ε_k) et \hat{W} le terme perturbatif de \hat{H}_{el} .

À l'ordre zéro, l'énergie $E^{(0)}$ vaut :

⁶⁹ : P. J. Knowles, H. J. Werner *Chem. Phys. Lett.* **1988**, 145, 514 – 522.

⁷⁰ : C. Møller, M. S. Plesset *Phys. Rev.* **1934**, 46, 618 – 622.

⁷¹ : J. W. S. Rayleigh, *Theory of Sound*, 2nd edition 1894, Vol. I, 115 – 118.

⁷² : E. Schrödinger *Annalen der Physik*, Vierte Folge, **1926**, 80, 437.

$$E^{(0)} = \langle \Psi_0 | H_0 | \Psi_0 \rangle = \sum_i \varepsilon_i \quad \text{Éq. 34}$$

La somme des énergies orbitales est donc la solution MP0. Au premier ordre, on a :

$$E^{(1)} = \langle \Psi_0 | \widehat{W} | \Psi_0 \rangle = -\frac{1}{2} \sum_i \sum_j (J_{ij} - K_{ij}) \quad \text{Éq. 35}$$

Ce qui donne :

$$E^{(0)} + E^{(1)} = E^{HF} \quad \text{Éq. 36}$$

L'énergie associée à la perturbation d'ordre 1 n'est autre que l'énergie HF. Pour avoir une première amélioration à l'énergie HF, il est alors nécessaire de passer à l'ordre 2.

D'après le théorème de Brillouin, les déterminants qui correspondent aux excitations doubles sont les seuls à pouvoir agir sur la fonction d'onde HF.

L'énergie corrigée au deuxième ordre (MP2) correspond à l'équation suivante :

$$E^{(2)} = \sum_{i < j}^{occ} \sum_{a < b}^{vir} \frac{|\langle \phi_i \phi_j | \phi_a \phi_b \rangle - \langle \phi_i \phi_j | \phi_b \phi_a \rangle|^2}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b} \quad \text{Éq. 37}$$

où i, j identifient des spin-orbitales occupées et a, b des spin-orbitales virtuelles

L'énergie MP2 s'exprime :

$$E_{MP2} = E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} \quad \text{Éq. 38}$$

La méthode MP2 est réputée pour être une approche représentant un bon compromis entre précision et temps de calcul. Il est même possible d'aller au-delà du second ordre. Au troisième ordre (MP3), l'amélioration apportée n'est pas significative et au quatrième ordre (MP4), on obtient une très bonne estimation de l'énergie de corrélation. Toutefois pour l'approche MP4 les calculs deviennent très onéreux, ce qui explique qu'elle soit très peu utilisée.

IV. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Jusqu'à présent nous avons décrit des approches pour lesquelles il était possible d'avoir à l'issue du calcul, la fonction d'onde de l'état du système et l'énergie de cet état. A partir de cette fonction, toutes les propriétés moléculaires peuvent être déterminées. La théorie de la fonctionnelle de la densité, autrement appelée DFT (*Density Functional Theory*) est une

méthode de chimie quantique qui connaît depuis les deux dernières décennies, un essor phénoménal. La DFT offre une alternative à cette description basée sur la fonction d'onde en remplaçant cette dernière par la densité électronique. Le gain en termes de complexité est évident : nous passons d'une fonction mathématique à $3n$ variables d'espace à une fonction à trois variables. La densité électronique est une grandeur observable notamment par diffraction des rayons X, ce qui permet de faire un lien direct avec l'expérience (cf. Figure 9). Ceci explique en partie le succès de cette méthode qui fait l'objet de nombreuses publications dont une grande partie concerne des collaborations avec des expérimentateurs provenant de domaines divers et variés.

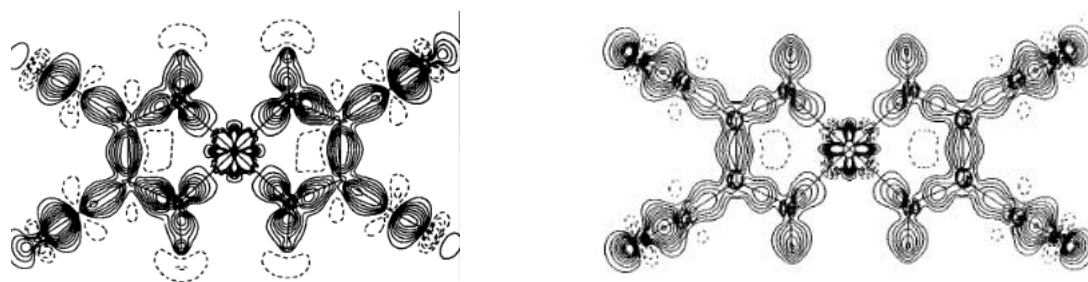


Figure 9 : Cartographie de la densité électronique au sein du complexe de bis(diiminosuccinonitrilo)nickel⁷³
à gauche : mesurée expérimentalement par diffraction RX à droite : calculée par DFT

1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn

La méthode s'est tout d'abord développée sur le modèle de Thomas-Fermi^{74,75} établi en 1927. L'idée qui se dégage est que toute propriété électronique d'un système peut être déduite à partir de sa densité électronique. En 1964, Hohenberg et Kohn⁷⁶ (Prix Nobel de Chimie en 1998 partagé avec Pople) ont repris cette idée pour démontrer un théorème qui prouve qu'il existe une correspondance entre l'énergie fondamentale E d'un système et sa densité électronique $\rho(\mathbf{r})$. En effet, il est possible d'obtenir toutes les propriétés électroniques d'un système dans son état fondamental, en connaissant tout simplement sa densité électronique.

Le premier théorème énonce que :

*pour tout système d'électrons soumis à un potentiel externe $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, ce potentiel est déterminé uniquement, à une constante près, par la densité électronique à l'état fondamental.*⁷⁶

⁷³ : C-H. Lee, T-S. Hang, Y. Wang, S-M. Peng, C-S. Hwang *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 2934 – 2941.

⁷⁴ : L. H. Thomas *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **1927**, *23*, 542 – 548.

⁷⁵ : E. Fermi *Rend. Accad. Naz. Lincei.* **1927**, *6*, 602 – 607.

⁷⁶ : P. Hohenberg, W. Kohn *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864-B871.

La densité électronique fixe également le nombre d'électrons n du système *via* la condition de normalisation :

$$n = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad \text{Éq. 39}$$

où : \mathbf{r} représente les coordonnées des électrons.

La densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ est définie par :

$$\rho(\mathbf{r}) = n \int |\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_n)|^2 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_n \quad \text{Éq. 40}$$

avec : Ψ la fonction d'onde solution de l'équation de Schrödinger électronique définie par l'Éq. 11 (en s'affranchissant de \hat{V}_{NN} , terme de répulsion nucléaire) :

$$\hat{H}_{el}\Psi = [\hat{T} + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee}]\Psi = E\Psi \quad \text{Éq. 41}$$

où : \hat{T} , est le terme d'énergie cinétique des électrons.

En pratique, le potentiel d'interaction électron-noyau \hat{V}_{eN} est souvent remplacé par un potentiel extérieur V_{ext} , regroupant en plus de \hat{V}_{eN} , les diverses perturbations externes (champs électriques, etc...).

La densité électronique totale $\rho(\mathbf{r})$ peut-être exprimée en fonction des densités de spin ρ_α et ρ_β :

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_\alpha(\mathbf{r}) + \rho_\beta(\mathbf{r}) \quad \text{Éq. 42}$$

L'énergie électronique de l'état fondamental apparait donc comme une « fonctionnelle » de la densité car elle est fonction de la densité électronique, elle-même fonction de la position des électrons. Elle sera notée $E[\rho]$ avec $\rho = (\rho_\alpha, \rho_\beta)$.

La fonctionnelle d'énergie se décompose de la façon suivante :

$$E[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] + E_{eN}[\rho_0] \quad \text{Éq. 43}$$

où : E , T , E_{ee} , E_{eN} et ρ_0 désignent respectivement les termes d'énergie électronique, d'énergie cinétique, de répulsion électronique, d'attraction électron-noyau, et la densité électronique exacte de l'état fondamental.

Ces termes peuvent être séparés en deux parties :

$$E[\rho_0] = F_{HK}[\rho_0] + E_{eN}[\rho_0] \quad \text{Éq. 44}$$

Sous la nouvelle fonctionnelle F_{HK} , ont été regroupés les termes T et E_{ee} . L'expression exacte de F_{HK} demeure inconnue. En revanche, l'expression du terme associé à l'interaction électron-noyau est connue, ce qui permet d'écrire :

$$E[\rho_0] = F_{HK}[\rho_0] + \int \rho_0(\mathbf{r})V_{ext}d\mathbf{r} \quad \text{Éq. 45}$$

Dans cette expression il faut donc déterminer la fonctionnelle F_{HK} . Cela nous amène au second théorème de Hohenberg-Kohn qui postule que :

Une fonctionnelle universelle pour l'énergie de l'état fondamental $E[\rho]$ peut être définie selon la densité $\rho(\mathbf{r})$. L'énergie exacte de l'état fondamental est le minimum global de cette fonctionnelle.⁷⁶

Appliqué à notre cas, on comprend que la fonctionnelle universelle F_{HK} fournit l'énergie fondamentale E_0 du système, si et seulement si la densité prise en compte correspond à la valeur exacte ρ_0 .

C'est une application du principe variationnel à la DFT, ainsi pour une densité ρ d'essai, on a :

$$E_0 \leq E[\rho] = F_{HK}[\rho] + E_{eN}[\rho] \quad \text{Éq. 46}$$

Ainsi pour récapituler selon le premier théorème, il existe une fonctionnelle exacte associant la densité et l'énergie de l'état fondamental. Le deuxième théorème établit que la densité électronique peut être optimisée variationnellement. Mais pour appliquer des procédures d'optimisation variationnelle, il faut savoir comment E et ρ sont reliées et déterminer les autres termes de l'expression de $E[\rho]$.

2. Méthode de Kohn-Sham

Malgré que la DFT s'affranchit de la description sous forme d'orbitales, le développement et les applications de la méthode en termes de densité électronique seule, sont compliqués. Cette difficulté est liée à la complexité de pouvoir bien représenter le terme d'énergie cinétique (cf. modèle de Thomas-Fermi^{74,75}).

Pour résoudre ce problème, Kohn et Sham⁷⁷ ont proposé de considérer un système fictif de n électrons sans interaction évoluant dans un potentiel externe. Ces électrons pris indépendamment les uns des autres, donnent lieu à la même densité que dans le système réel.

L'énergie cinétique de Kohn-Sham $T_S[\rho]$ de ce système sans interaction correspond à celle d'un déterminant de Slater (indice S) et s'exprime :

$$T_S[\rho] = \sum_i \langle \phi_i | -\frac{\nabla_i^2}{2} | \phi_i \rangle \quad \text{Éq. 47}$$

où : ϕ_i sont les spin-orbitales de Kohn-Sham qui sont reliées à la densité électronique par la relation :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^n |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad \text{Éq. 48}$$

Le terme d'énergie cinétique pour un système d'électrons sans interactions est donc connu de manière exacte mais ne correspond pas à l'énergie cinétique du système réel.

Les spin-orbitales de Kohn-Sham ϕ_i sont obtenues par analogie avec l'approche HF, par la résolution de l'équation suivante :

$$\hat{f}^{KS} \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad \text{Éq. 49}$$

avec : \hat{f}^{KS} , l'opérateur monoélectronique de Kohn-Sham qui s'écrit :

$$\hat{f}^{KS} = -\frac{\nabla_i^2}{2} + V_s(\mathbf{r}_i) \quad \text{Éq. 50}$$

où le terme V_s est un potentiel effectif qui représente un champ moyen agissant sur les électrons indépendants. La densité électronique de ce système correspond à celle du système réel :

$$\rho_s(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r}) \quad \text{Éq. 51}$$

La fonctionnelle d'énergie totale s'exprime alors :

$$E_S[\rho] = T_S[\rho] + V_s \quad \text{Éq. 52}$$

Cependant, comme il a été énoncé plus haut, la fonctionnelle $T_S[\rho]$ pour l'énergie cinétique des électrons dans l'équation précédente est, pour un système réel, seulement une approximation de la fonctionnelle exacte. Dans la méthode de Kohn-Sham, la différence entre

⁷⁷ : W. Kohn, L. J. Sham *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133 – A1138.

l'énergie cinétique exacte et T_S est injectée dans le terme d'échange-corrélation de la fonctionnelle universelle F_{HK} . Ce qui donne l'expression suivante :

$$F_{HK} = (T[\rho] - T_s[\rho]) + T_s[\rho] + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) + J[\rho] \quad \text{Éq. 53}$$

Autrement dit :

$$F_{HK} = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad \text{Éq. 54}$$

où : $E_{xc}[\rho]$ désigne l'énergie d'échange-corrélation :

$$E_{xc}[\rho] = (T[\rho] - T_s[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) \quad \text{Éq. 55}$$

La première parenthèse comprend le terme de correction par rapport à l'énergie cinétique c'est-à-dire la différence entre l'énergie cinétique exacte des électrons « corrélés », et l'énergie cinétique d'un système d'électrons « non corrélés ». La deuxième parenthèse comporte la correction apportée à l'énergie de corrélation et au terme d'échange. D'où l'appellation de ce terme d'énergie d'**échange-corrélation**. La forme universelle de cette fonctionnelle demeure actuellement inconnue.

Nous pouvons également définir le potentiel d'échange-corrélation :

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{dE_{xc}[\rho]}{d\rho(\mathbf{r})} \quad \text{Éq. 56}$$

Ainsi l'énergie réelle du système peut s'écrire sous la forme :

$$E[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] + E_{eN}[\rho] \quad \text{Éq. 57}$$

Autrement écrit :

$$E[\rho] = \sum_i^n \langle \phi_i | -\frac{\nabla^2}{2} | \phi_i \rangle - \sum_i^n \int \sum_K^N \frac{Z_K}{r_{1K}} |\phi_i(\mathbf{r}_1)|^2 d\mathbf{r}_1 + \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_j^n \iint |\phi_i(\mathbf{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\phi_j(\mathbf{r}_2)|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad \text{Éq. 58}$$

Cette expression conduit à la résolution de la pseudo-équation aux valeurs propres suivante :

$$\hat{h}_{KS} \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad \text{Éq. 59}$$

où : \hat{h}_{KS} représente l'Hamiltonien monoélectronique de la densité électronique de KS.

La résolution de ces équations fournit les orbitales de Kohn-Sham (KS) et leurs énergies. Tout comme un calcul Hartree-Fock, l'énergie KS est minimisée par le principe variationnel. Une méthode itérative et auto-cohérente (SCF) est donc utilisée, mais à la différence d'un calcul HF, l'énergie KS contient les contributions dues à la corrélation électronique.

Cependant, la difficulté principale de la méthode reste l'expression du terme échange-corrélation, pour lequel de nombreuses expressions ont été proposées.

3. Les Fonctionnelles de la DFT

Un des défis de la communauté des développeurs des méthodes DFT consiste à développer des fonctionnelles les plus performantes possibles, c'est-à-dire capables d'approcher au maximum le terme d'échange-corrélation V_{xc} , et de fournir des résultats suffisamment précis permettant la comparaison avec l'expérience.

A ce jour, il existe de nombreuses approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation, lesquelles se distinguent en 3 grandes catégories d'approximations :

- ✓ l'approximation de la densité locale (LDA)
- ✓ l'approximation du gradient généralisé (GGA)
- ✓ les fonctionnelles hybrides

a) Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale LDA (*Local Density Approximation*) est fondée sur le modèle du gaz uniforme d'électrons où la densité électronique est une fonction qui varie très lentement en fonction de la position. La fonctionnelle d'échange-corrélation de type LDA s'écrit sous la forme :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad \text{Éq. 60}$$

où : $\varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ désigne l'énergie d'échange-corrélation par électron d'un gaz uniforme d'électrons de densité électronique $\rho(\mathbf{r})$

On peut aussi séparer $\varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ en deux contributions : échange $\varepsilon_x[\rho(\mathbf{r})]$ et corrélation $\varepsilon_c[\rho(\mathbf{r})]$.

$$\varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \varepsilon_x[\rho(\mathbf{r})] + \varepsilon_c[\rho(\mathbf{r})] \quad \text{Éq. 61}$$

L'énergie d'échange $\varepsilon_x[\rho(\mathbf{r})]$ est exprimée *via* la formule de Dirac :

$$\varepsilon_x[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{3}{4} \sqrt{\frac{3\rho(\mathbf{r})}{\pi}} \quad \text{Éq. 62}$$

L'approche a été étendue aux systèmes sans contrainte de spin (*unrestricted*), avec l'approximation de densité de spin locale LSDA (*Local Spin Density Approximation*). La fonctionnelle d'échange-corrélation discerne les densités α et β et s'écrit de la façon suivante :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[\rho_\alpha, \rho_\beta] d\mathbf{r} \quad \text{Éq. 63}$$

La forme analytique de l'énergie de corrélation d'un gaz uniforme d'électrons, à utiliser dans le cadre de l'approximation LDA, a été obtenue à partir de formules d'interpolation de données calculées avec des simulations de type Monte-Carlo. Une forme très utilisée est, par exemple, celle de type Vosko, Wilk, Nusair (VWN).⁷⁸

L'approximation LDA est assez correcte pour estimer les géométries moléculaires et les fréquences des vibrations harmoniques, mais la précision est insuffisante pour calculer les énergies de réaction, d'atomisation, de liaison etc.

b) Approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé (*Generalized Gradient Approximation*) est une amélioration du modèle LDA. Elle généralise l'approximation précédente en considérant que les fonctions d'échange-corrélation ne dépendent pas uniquement de la densité en un point donné, mais aussi au voisinage de chaque point (gradient de la densité). La fonctionnelle d'échange-corrélation s'écrit alors :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta] d\mathbf{r} \quad \text{Éq. 64}$$

où : $\nabla\rho(\mathbf{r})$ est le gradient de la densité

Dans cette approximation, différentes expressions ont été proposées pour les termes d'échange et de corrélation. Diverses combinaisons de ces termes, donnent naissance à différentes fonctionnelles d'échange-corrélation.

Ces fonctionnelles ont été établies selon deux concepts différents :

- ✓ A partir de paramètres empiriques issus d'un panel de molécules représentatives, ajustés pour reproduire des données exactes ou expérimentales. Pour la partie d'échange, c'est

⁷⁸ : S. H. Vosko, L. Wilk, M. Husair *Can. J. Phys.* **1980**, 58, 1200 – 1211.

l'exemple des fonctionnelles notées B⁷⁹ (Becke) très utilisées, mais aussi la fonctionnelle d'échange PW91 (Perdew-Wang)⁸⁰.

- ✓ A partir des principes de la mécanique quantique et de considérations physiques. C'est le cas par exemple des fonctionnelles d'échange PBE⁸¹ (Perdew, Burke et Ernzerhof).

Il en existe de même pour la partie corrélation.

Il est possible de combiner de toutes sortes une quelconque fonctionnelle d'échange avec une quelconque fonctionnelle de corrélation. Parmi les combinaisons les plus courantes, on retrouve par exemple BLYP qui associe la fonctionnelle d'échange de Becke⁷⁹ variante de 1988 et la fonctionnelle de corrélation de Lee, Yang et Parr (LYP).⁸²

c) Les Fonctionnelles Hybrides

Le concept a été proposé en 1993 par Becke. Les fonctionnelles hybrides combinent une partie du terme d'échange HF exact (non local), avec des termes d'échange-corrélation locaux et semi-locaux.

Parmi les plus utilisées, on retrouve les fonctionnelles B3LYP^{82,83} et PBE0^{84,85}, qui ont été utilisées dans notre travail de thèse.

Comme nous l'avons vu, le nom des fonctionnelles hybrides provient généralement des initiales du nom de leurs auteurs, avec en premier ceux associés à la contribution d'échange puis en second ceux associés à la partie corrélation. Pour la fonctionnelle hybride B3LYP, il s'agit d'une fonctionnelle d'échange de Becke à trois paramètres et la fonctionnelle LYP pour la partie corrélation. Son expression s'écrit sous la forme :

$$E_{xc}^{B3LYP} = E_{xc}^{LDA} + a_0(E_x^{HF} - E_x^{LDA}) + a_x(E_x^{GGA} - E_x^{LDA}) + a_c(E_c^{GGA} - E_c^{LDA}) \quad \text{Éq. 65}$$

avec comme valeurs : $a_0 = 0,20$; $a_x = 0,72$ et $a_c = 0,81$

a_0 , a_x , a_c sont des paramètres semi-empiriques ajustés sur la base G1^{86,87} par une méthode des moindres carrés. Ils ont été optimisés pour être en adéquation avec les résultats

⁷⁹ : A. D. Becke *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098 – 3100.

⁸⁰ : J.P. Perdew, Y. Wang *Phys. Rev. B* **1992**, 45, 13244 – 13249.

⁸¹ : J.P. Perdew, K. Burke, et M. Ernzerhof *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865 – 3868.

⁸² : C. Lee, W. Yang, R.G. Parr *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785 – 789.

⁸³ : A. D. Becke *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648 – 5652.

⁸⁴ : C. Adamo, V. Barone *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 6158 – 6170.

⁸⁵ : J.P. Perdew, K. Burke, et M. Ernzerhof *J. Chem. Phys.* **1996**, 105, 9982 – 9985.

⁸⁶ : J. A. Pople, M. Head-Gordon, D. J. Fox, K. Raghavachari, L. A. Curtiss *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 5622 – 5629.

expérimentaux. E_x^{GGA} et E_c^{GGA} sont des approximations GGA : avec la fonctionnelle d'échange de Becke ⁸⁷ et la fonctionnelle de corrélation de Lee, Yang et Parr⁸². E_c^{LDA} est l'approximation LDA de VWN pour la contribution de corrélation.

Les 3 paramètres définissant B3LYP ont été ajustés à partir de la fonctionnelle de Becke B3PW91 afin de reproduire les valeurs d'énergies d'atomisation, de potentiels d'ionisation, d'affinités protoniques et d'énergies atomiques totales.⁸³

La fonctionnelle hybride PBE0 (ou PBE1PBE) a été introduite par Adamo et Barone.^{84,85} Elle fait partie des fonctionnelles hybrides non-empiriques, c'est-à-dire qu'elle n'a pas été paramétrée sur une base de données. Elle se présente sous la forme :

$$E_{xc}^{PBE0} = \frac{1}{4}E_x^{HF} + \frac{3}{4}E_x^{PBE} + E_c^{PBE} \quad \text{Éq. 66}$$

avec : E_x^{HF} l'énergie d'échange de type Hartree-Fock ; E_x^{PBE} et E_c^{PBE} sont respectivement l'énergie d'échange et de corrélation de la fonctionnelle PBE développée par Perdew, Burke et Ernzerhof.⁸¹

L'utilisation de méthodes hybrides basées sur l'approximation GGA a montré une amélioration significative des résultats. La méthode PBE0, par exemple, est très performante dans l'évaluation précise des énergies d'interactions dans les complexes. Elles représentent aujourd'hui des méthodes de choix dans le domaine de la chimie quantique, la fonctionnelle B3LYP restant la plus populaire à l'heure actuelle. De nouveaux types de fonctionnelles continuent d'apparaître, notamment les méta-hybrides HM-GGA (*Hybrid-Meta GGA*) avec un concept similaire à celui des fonctionnelles hybrides. Il s'agit de fonctionnelles hybrides, *i.e.* incluant une partie d'échange HF, construites à partir de fonctionnelles de type *m*-GGA, qui dépendent de la densité électronique, de ses dérivées premières (gradient), et des dérivées secondes (laplacien).

On peut citer à titre d'exemple les fonctionnelles B1B95⁸⁸ ou M05-2X⁸⁹. La fonctionnelle M05-2X, introduite par l'équipe de Truhlar, présente dans sa paramétrisation une contribution de l'énergie d'échange HF assez élevée (56 %) en comparaison avec B3LYP (20 %). De plus, elle est plus performante pour la description des interactions non-covalentes ainsi que pour la précision des propriétés thermochimiques et cinétiques.⁹⁰ C'est pourquoi cette fonctionnelle a aussi été utilisée lors de notre travail de thèse.

⁸⁷ : L. A. Curtiss, C. Jones, G. W. Trucks, K. Raghavachari, J. A. Pople *J. Chem. Phys.* **1990**, 93, 2537 – 2545.

⁸⁸ : A.D. Becke *J. Chem. Phys.* **1996**, 104, 1040 – 1046.

⁸⁹ : Y. Zhao, N.E. Schultz, D.G. Truhlar *J. Chem. Theory Comput.* **2005**, 2, 364 – 382.

⁹⁰ : E.G. Hohenstein, S.T. Chill, C.D Sherrill *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, 4, 1996 – 2000.

Ces deux fonctionnelles sont accessibles dans la plupart des logiciels de calculs de chimie quantique commerciaux. Elles sont réputées pour leurs performances et leurs fiabilités en termes de résultats. Néanmoins quelques lacunes restent à corriger, notamment sur la description des interactions faibles de type van der Waals.

d) Correction de Grimme

Les interactions non-covalentes (de longue portée) de type van der Waals, concernant particulièrement les effets de dispersion (forces de London), sont souvent mal décrites par les fonctionnelles les plus courantes (telles que B3LYP ou PBE). En effet, ceci provient principalement de leur caractère local ou semi-local. Pour parer ce problème, Grimme^{91,92,93} a développé des méthodes de correction de la dispersion (appelées «DFT-D», D pour dispersion) applicables aux différentes fonctionnelles. Ces méthodes vont ajouter à l'énergie de base, comme décrit dans l'équation de l'énergie totale ci-dessous, un terme supplémentaire relativement simple qui comprend des paramètres ajustables adaptés aux séries d'énergie de dispersion bien connues.

$$E_{DFT-D} = E_{KS-DFT} + E_{disp} \quad \text{Éq. 67}$$

avec : E_{KS-DFT} l'énergie de KS, qui dépend de la fonctionnelle choisie ; E_{disp} l'énergie associée à la correction de la dispersion.

Dans la méthode de correction DFT-D2⁹² qui est une variante des méthodes de Grimme, E_{disp} s'écrit :

$$E_{disp}^{D2} = -s_6 \sum_{i,j>i}^{N_{at}} \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} f_{damp}(R_{ij}) \quad \text{Éq. 68}$$

où : C_6^{ij} est le coefficient de dispersion pour la paire d'atomes ij ; R_{ij} est la distance interatomique ; s_6 est un facteur d'échelle (dépendant de la fonctionnelle d'échange corrélation E_{xc}) ; f_{damp} est une fonction d'amortissement.

- ✓ C_6^{ij} combinent les coefficients C_6 individuels des atomes du système tel que $C_6^{ij} = \sqrt{C_6^i C_6^j}$. Les C_6 sont des termes empiriques.
- ✓ La fonction d'amortissement f_{damp} est de la forme suivante :

⁹¹ : S. Grimme *J. Comput. Chem* **2004**, 25, 1463 – 1473.

⁹² : S. Grimme *J. Comput. Chem* **2006**, 27, 1787 – 1799.

⁹³ : S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich *J. Chem. Phys.* **2010**, 132, 154104(1 – 19).

$$f_{damp}(R_{ij}) = \frac{1}{1 + e^{-\alpha_6(R_{ij}/R_{vdw}-1)}} \quad \text{Éq. 69}$$

où : R_{vdw} est la somme des rayons de van der Waals des atomes i et j , et $\alpha_6 = 20$.

Cette fonction initie progressivement la correction de la dispersion (par un taux défini par α_6) sur une distance déterminée par la somme des deux rayons atomiques de van der Waals.

La version la plus récente proposée par Grimme est la correction DFT-D3⁹³ où le terme C_6^{ij} a été remplacé par C_n^{ij} , qui est un coefficient de dispersion d'ordre n :

$$E_{disp}^{D3ZERO} = - \sum_{n=6,8} s_n \sum_{i,j>i}^{Nat} \frac{C_n^{ij}}{R_{ij}^n} f_{damp}(R_{ij}) \quad \text{Éq. 70}$$

Contrairement à la méthode DFT-D2, les coefficients de dispersion C_6^{ij} dépendent de la géométrie, et ils sont ajustés à partir de plusieurs valeurs de référence basées sur la géométrie locale autour des atomes i et j , ce qui apporte une sensibilité complémentaire à l'environnement chimique. Dans la méthode d'amortissement zéro D3 (D3zéro), le terme d'amortissement s'exprime :

$$f_{damp}(R_{ij}) = \frac{1}{1 + 6(R_{ij}/(s_{r,n}R_0^{ij}))^{-\alpha_n}} \quad \text{Éq. 71}$$

où : $R_0^{ij} = \sqrt{\frac{C_8^{ij}}{C_6^{ij}}}$ est le rayon de coupure ; $\alpha_6=14$, $\alpha_8=16$ sont les paramètres de pente ;

$s_{r,8} = 1$ est le facteur d'échelle lié au rayon de coupure ; s_6 , s_8 , $s_{r,6}$ représentent des paramètres ajustables dont les valeurs dépendent du choix de la fonctionnelle.

Dans le tableau ci-dessous figurent les valeurs⁹³ de ces paramètres ajustables pour les fonctionnelles dont la correction a été appliquée :

Fonctionnelles	S_6	$S_{R,6}$	S_8
B3LYP	1,0000	1,2610	1,7030
PBE0	1,0000	1,2870	0,9280

Tableau 8 : Valeurs des paramètres ajustables pour les fonctionnelles B3LYP et PBE0

Il existe aussi une version modifiée de la correction DFT-D3 toujours proposée par Grimme⁹⁴, qui fait appelle à la forme rationnelle d'amortissement de Becke et Johnson :

⁹⁴ : Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk *J. Comput. Chem* **2011**, 32, 1456 – 1465.

$$E_{disp}^{D3BJ} = - \sum_{n=6,8} S_n \sum_{i,j>i}^{Nat} \frac{C_n^{ij}}{R_{ij}^n + f_{damp}^n} \quad \text{Éq. 72}$$

avec :

$$f_{damp}(R_0^{ij}) = \alpha_1 \sqrt{\frac{C_8^{ij}}{C_6^{ij}}} + \alpha_2 \quad \text{Éq. 73}$$

où : S_6 , S_8 , α_1 et α_2 sont les paramètres appliqués aux différentes fonctionnelles.

La correction de la dispersion étant un terme supplémentaire appliqué à l'énergie totale, il n'y a pas d'effet direct sur la fonction d'onde. Néanmoins ce n'est pas sans conséquence sur les géométries moléculaires, car la correction de la dispersion contribue au gradient de l'énergie électronique et donc aux forces agissant sur les atomes. Cette correction apporte une amélioration significative de la précision des énergies, et des paramètres géométriques pour un moindre effort computationnel.

En dépit de la dépendance des paramètres empiriques et des approximations dans l'expression des fonctionnelles d'échange-corrélation, la fiabilité des résultats, la rapidité relative des calculs en plus du fait que cette théorie soit bien adaptée à l'étude de grands systèmes (jusqu'à plusieurs centaines d'atomes) font de la DFT la méthode la plus utilisée pour l'étude de la structure électronique et la plus appréciée des chimistes expérimentateurs.

4. Indices de réactivité dérivant de la DFT

La Théorie des Orbitales Frontières (*Frontier Molecular Orbital Theory* FMO)⁹⁵ et le principe HSAB (*Hard and Soft Acids and Bases*)⁹⁶ sont des exemples de grandes théories développées au cours du siècle dernier, qui ont permis de mieux comprendre la réactivité et la sélectivité de certains systèmes chimiques. Parallèlement à l'essor de la DFT « fondamentale », s'est développé entre la fin des années 70 et le début des années 80, un nouveau domaine qualifié de DFT « conceptuelle » par R. G. Parr⁹⁷ dont l'objectif est de

⁹⁵ : K. Fukui, Y. Yonezawa, H. Shingu *J. Chem. Phys.* **1952**, 50, 722 – 725.

⁹⁶ : R. G. Pearson *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3533 – 3539.

⁹⁷ : R. G. Parr, W. Yang *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1995**, 46, 701 – 728.

donner une dimension théorique précise et rigoureuse des concepts largement utilisés par les chimistes expérimentateurs.

L'application d'une série de dérivation à quelques équations de l'énergie dans l'ensemble canonique $[n, v(\mathbf{r})]$ découlant directement de la théorie DFT a permis l'émergence d'importantes grandeurs physiques et de descripteurs de la réactivité chimique. Parmi eux, nous retrouvons des concepts chimiques dits *globaux* dérivés par rapport à n et ceux dits *locaux* ou *non-locaux* selon s'ils dérivent d'une ou deux (ou plusieurs) variables spatiales respectivement. Dans le cadre de notre étude, nous rappellerons uniquement les indices globaux.

a) *Le potentiel chimique (μ) et l'électronégativité (χ)*

À partir de la méthode DFT, la dérivation de l'équation exprimant l'énergie par rapport à la densité électronique en un point quelconque \mathbf{r} de l'espace à un potentiel externe constant, a permis de définir le multiplicateur de Lagrange μ . Il représente la dérivée partielle de l'énergie E par rapport au nombre d'électrons n à un potentiel externe constant $v(\mathbf{r})$:

$$\mu = \left(\frac{\delta E}{\delta n} \right)_{v(\mathbf{r})} \quad \text{Éq. 74}$$

Cette grandeur μ est communément appelé *potentiel chimique électronique* à ne pas confondre avec le potentiel chimique introduit par Gibbs et Duhem en thermodynamique :

$$\mu_i = \left(\frac{\delta G}{\delta n_i} \right)_{P, T, n_{j \neq i}} \quad \text{Éq. 75}$$

avec G l'enthalpie libre, n_i la quantité (nombre de moles) du corps i , P la pression et T la température.

μ est relié à l'électronégativité χ proposée en 1961 par Iczkowski et Margrave⁹⁸ :

$$\mu = -\chi \quad \text{Éq. 76}$$

L'électronégativité χ la plus couramment utilisée est celle proposée par Pauling (puis mise à jour par Allred) qui prend en compte des énergies de liaisons, ce qui fait qu'elle ne peut être définie pour les gaz rares He et Ne.⁹⁹ Mulliken¹⁰⁰ a proposé d'exprimer l'électronégativité absolue d'un atome ou d'une molécule neutre ou ionisée selon :

⁹⁸ : R. P. Iczkowski, J. L. Margrave *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, 83, 3547 – 3551.

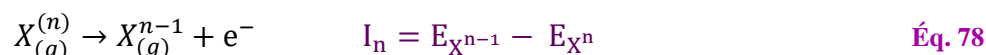
⁹⁹ : A. L. Allred *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1961**, 17, 215 – 221.

¹⁰⁰ : R. S. Mulliken *J. Chem. Phys.* **1934**, 2, 782 – 793.

$$\chi = \alpha \times \frac{I_n + A_e}{2} \quad \text{Éq. 77}$$

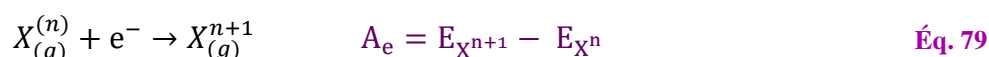
où I_n est l'énergie de $n^{\text{ième}}$ ionisation et A_e l'affinité électronique. α correspond à un coefficient ($\alpha = 0,317 \text{ eV}^{-1}$) mais qui est assez souvent omis.

I_n représente l'énergie requise pour arracher le $n^{\text{ième}}$ électron après que les $n-1$ premiers électrons aient été arrachés, en PG à 0 K. Ce processus conduit à l'espèce cationique correspondante. I_n se calcule donc de la manière suivante :



Avec E_{X^n} , l'énergie calculée de la molécule dont on cherche à définir l'énergie de 1^{ère} ionisation, et $E_{X^{n-1}}$ l'énergie de cette espèce ayant perdu un électron

On définit son affinité électronique, notée A_e , comme l'énergie libérée lors de la capture d'un électron pour donner l'espèce anionique correspondante. A_e se calculerait donc de la manière suivante :



Néanmoins, dans les faits cette grandeur est définie selon la réaction inverse et a donc le signe opposé. Nous avons retenu cette définition :

$$A_e = E_{X^n} - E_{X^{n+1}} \quad \text{Éq. 80}$$

b) La dureté (η) et la mollesse (S)

Une extension quantitative de la théorie HSAB a été formulée par Parr et Pearson¹⁰¹ en 1983 : la dureté absolue (*Hardness*) η d'un atome ou d'une molécule neutre ou chargée correspond à la dérivée seconde de l'énergie par rapport au nombre d'électrons n :

$$\eta = \left(\frac{\delta^2 E}{\delta n^2} \right)_{v(r)} = \left(\frac{\delta \mu}{\delta n} \right)_{v(r)} \quad \text{Éq. 81}$$

En utilisant l'approximation de la différence finie sur trois décimales de la dérivée seconde, on obtient une définition opérationnelle de la dureté chimique :

¹⁰¹ : R. G. Parr, R. G. Pearson *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7512 – 7516.

$$\eta = \frac{1}{2}(I_1 - A_e) \quad \text{Éq. 82}$$

Le facteur $1/2$, de plus en plus omis dans les récentes publications, a été arbitrairement ajouté pour être cohérent avec la définition du potentiel chimique.

L'application du théorème de Koopmans¹⁰² permet de calculer la dureté η en se basant sur les énergies des orbitales moléculaires frontières, en relation avec la théorie FMO :

$$\eta = \frac{1}{2}(E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}) \quad \text{Éq. 83}$$

avec E_{LUMO} et E_{HOMO} , les énergies des orbitales Kohn-Sham de plus basse énergie vacante et de plus haute énergie occupée.

La mollesse S (*softness*) se définit comme l'inverse de la dureté η .

$$S = \frac{1}{\eta} \quad \text{Éq. 84}$$

Le potentiel chimique μ électronique et l'électronégativité χ incarnent la tendance d'une entité chimique à attirer les électrons. La dureté η et la mollesse S exprime la capacité d'une entité chimique à recevoir ou à donner des électrons.

V. Les bases d'orbitales atomiques

Dans le cadre de la méthode LCAO, les orbitales moléculaires φ_i sont exprimées comme des développements linéaires sur une base d'orbitales atomiques :

$$\varphi_i = \sum_{j=1}^N C_{ji} \chi_j \quad \text{Éq. 85}$$

où : C_{ji} correspond au coefficient de développement ; χ_j correspond à une orbitale atomique ou une SALC (*Symmetry Adapted Linear Combinations*) d'orbitales atomiques.

Les orbitales atomiques χ_j sont définies à partir de fonctions de base qui se divisent en deux grandes familles :

- ✓ les orbitales de type Slater STO¹⁰³ (Slater-Type Orbitals)
- ✓ les orbitales Gaussiennes GTO¹⁰⁴ (Gaussian-Type Orbitals)

¹⁰² : T. A. Koopmans *Physica* **1933**, *1*, 104 – 113.

¹⁰³ : J.C. Slater *Phys. Rev.* **1930**, *36*, 57 – 64.

1. STO vs GTO

Les fonctions de type Slater sont représentées sous la forme :

$$\chi_{nlm}^{STO}(r, \theta, \phi) = NY_{lm}(\theta, \phi)r^{n-1}e^{-\zeta r} \quad \text{Éq. 86}$$

où : N est un facteur de normalisation ; Y est une harmonique sphérique ; r est la distance électron-noyau ; ζ est une constante liée à la charge effective du noyau ; n, l, m sont respectivement les nombres quantiques principal, azimutal et magnétique.

Les STOs offrent une meilleure description des orbitales moléculaires que les GTOs, car elles ont le bon comportement physique à courte et longue portée du noyau. Cependant, elles sont très peu utilisées en raison des grandes difficultés de calcul des intégrales biélectroniques. Pour pallier ces problèmes, l'utilisation d'orbitales de type gaussienne (GTO) a été proposée par Boys dans les années 50. Ces fonctions sont de type :

$$\chi_{nlm}^{GTO}(r, \theta, \phi) = NY_{lm}(\theta, \phi)r^{2n-l-2}e^{-\alpha r^2} \quad \text{Éq. 87}$$

L'avantage des gaussiennes par rapport aux fonctions de Slater, provient du fait que le produit de deux gaussiennes centrées sur deux points A et B, est une gaussienne centrée sur un point situé sur la ligne qui connecte A et B, dont l'exposant est la somme des exposants originaux. Ce théorème simplifie le calcul des intégrales biélectroniques multicentriques et réduit donc les temps de calcul. Cela explique que les gaussiennes sont majoritairement employées. Cependant, les GTOs ne sont pas adaptées pour décrire la partie radiale des atomes. Comme le montre la Figure 10, il est nécessaire d'utiliser une combinaison linéaire de gaussiennes afin de se rapprocher de la qualité d'une fonction de Slater.

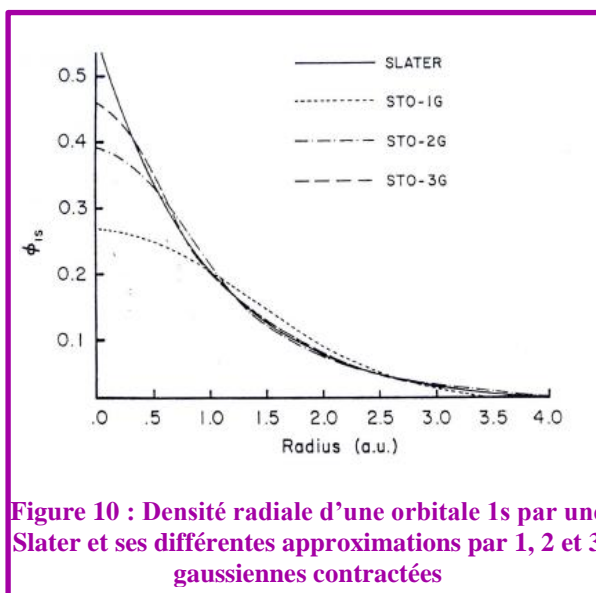


Figure 10 : Densité radiale d'une orbitale 1s par une Slater et ses différentes approximations par 1, 2 et 3 gaussiennes contractées

On parle de gaussiennes primitives χ_k^{GTO} pour les fonctions combinées linéairement et de gaussiennes contractées (à coefficients constants) χ^{GC} pour la fonction qui en résulte.

¹⁰⁴ : S.F. Boys *Proc. R. Soc. Lond. A* **1950**, 200, 542 – 554.

$$\chi^{GC} = \sum_k d_k \chi_k^{GTO} \quad \text{Éq. 88}$$

On constate que pour obtenir un ajustement satisfaisant au voisinage du noyau, il faut prendre au minimum 3 fonctions gaussiennes.

2. Les bases minimales

Les bases minimales (*minimal basis sets*) constituent les bases les plus simples c'est-à-dire qu'elles contiennent un nombre minimal de fonctions de base, pour placer les électrons de l'atome tout en gardant une symétrie globale sphérique. Ces bases sont nommées STO-*n*G où *n* est le nombre de fonctions gaussiennes contractées utilisées pour représenter chaque orbitale atomique.

Même si ces bases minimales sont moins coûteuses en temps de calculs, elles donnent des résultats de précision insuffisante pour étudier par exemple la thermodynamique et la spectroscopie. Par la suite, ces bases ont été améliorées dans leur conception en séparant les électrons de cœur de ceux de valence, qui eux participent à la liaison chimique (les électrons de cœur n'étant quasiment pas affectés). Les électrons de valence devront alors être mieux décrits notamment en utilisant plusieurs contractions par orbitale atomique. On parle alors de bases étendues.

3. Les bases étendues

a) Les bases à valences séparées

Les bases à valences séparées (*Split-valence basis sets* : SV), introduites par Pople¹⁰⁵, sont des bases pour lesquelles les orbitales atomiques de cœur sont décrites par une seule contraction de gaussiennes primitives. Les orbitales atomiques de valence sont décrites par un nombre de contraction ≥ 2 .

Prenons l'exemple de la base **3-21G** :

- ✓ Une contraction pour les orbitales de cœur décrites par **3 gaussiennes primitives** (*cœur simple-zêta*).
- ✓ Les orbitales de valence sont décrites par une combinaison de deux contractions, une contenant **2 gaussiennes primitives** et l'autre contenant **une gaussienne primitive** (*valence double-zêta*).

¹⁰⁵ : R. Ditchfield, W.J. Hehre, J.A. Pople *J. Chem. Phys.* **1971**, 54, 724 – 728.

b) Les fonctions de polarisation

Pour donner plus de flexibilité à la base atomique pour la description de la polarisation de la densité électronique lors de la création d'une liaison chimique, on ajoute à la couche de valence des fonctions l (nombre quantique azimutal) supérieures : des fonctions p pour l'hydrogène, d pour les atomes de la deuxième et troisième période, f pour les métaux de transitions, etc...

En termes de nomenclature, cela se traduit par l'ajout au symbole de la base utilisée, d'un (ou deux) astérisque(s) (*) ou la nature des orbitales ajoutées (p, d, f, \dots).

Ex : **6-31G** = 6-31G(d,p)**

c) Les fonctions diffuses

Dans le but de mieux décrire les modifications de la distribution de la charge électronique à longue portée, il est possible d'ajouter des orbitales diffuses qui représentent des fonctions gaussiennes (généralement p ou d) de très faibles exposants α qui diminuent lentement quand on s'éloigne du noyau. Ainsi il faut des fonctions mathématiques qui permettent de bien décrire la situation où l'électron externe tend à s'éloigner du noyau. Ces fonctions diffuses sont nécessaires pour décrire correctement les anions, la liaison hydrogène, les interactions faibles etc.

La polarisation est moins importante pour ces orbitales atomiques. Habituellement des orbitales de type s et p suffisent.

En termes de nomenclature, elles sont indiquées par un (ou deux) signe(s) $+$ s'ajoutant au symbole de la base utilisée :

Ex : **6-31G++(d,p)**

d) Les bases à corrélation consistantes polarisées

Optimisées par Dunning¹⁰⁶ spécifiquement pour la description de la corrélation électronique, les bases à corrélation consistantes polarisées (*correlation consistent basis sets*) sont des bases polarisées qui utilisent des gaussiennes contractées. Elles sont reconnues pour être des bases de bonne qualité et sont largement utilisées. Elles sont indiquées sous le terme **cc-pVXZ** qui signifie :

✓ **cc-p** pour *correlation consistent polarized*

¹⁰⁶ : T.H. Dunning *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007 – 1023.

- ✓ **V** pour Valence
- ✓ **XZ** pour Double (X=D), Triple (X=T), Quadruple (X=Q), Quintuple (X=5)... Zêta (ζ)

Ces bases incluent de façon successive des couches de gaussiennes contractées supplémentaires où les fonctions de chaque couche donnent approximativement, la même contribution à l'énergie de corrélation, ceci afin d'obtenir la convergence systématique de l'énergie électronique vers la limite de la base complète. Elles sont aussi dotées d'une grande flexibilité pour la prise en compte des déformations des orbitales atomiques de valence lorsque se forme la liaison chimique. Il est même possible d'ajouter des fonctions diffuses, notées avec le préfixe « aug- » (ex : aug-cc-pVDZ).

4. Les pseudo-potentiels

Selon le type de système étudié, on est parfois amené à travailler sur des structures comportant des atomes lourds (4^{ème}, 5^{ème} ... période), c'est le cas par exemple de certains atomes lourds (Br, Pd, I, Bi) étudiés dans le cadre de cette thèse. Pour ces éléments, le nombre d'électrons est élevé, nécessitant alors un nombre de fonctions de base important, ce qui par conséquent alourdit le calcul. Une façon d'alléger les calculs, consiste à « geler » les électrons de cœur très liés au noyau, qui en général ne contribuent pas à la formation et la rupture des liaisons chimiques. Pour cela, les électrons les plus internes sont remplacés par un potentiel « effectif » agissant sur les électrons de valence traités explicitement. On parle alors de pseudo-potentiel, aussi appelé ECP (*Effective Core Potential*). Le concept a été tout d'abord appliqué en 1935 par Hellmann¹⁰⁷ pour la physique du solide puis repris et développé à partir des années 70 dans le domaine de la chimie quantique. On peut notamment citer par exemple les travaux de Durand et Barthelat.¹⁰⁸

Dans la plupart des cas, les calculs incluant des ECP fournissent de très bons résultats analogues à ceux impliquant des calculs tous les électrons. Par ailleurs certains pseudopotentiels prennent en compte une part des effets relativistes (en particulier les effets scalaires). Ces effets sont liés à l'augmentation de la vitesse des électrons proches du noyau, notamment les électrons des couches les plus internes. En effet, plus le nombre atomique Z est élevé, plus les effets relativistes deviennent importants. Cela explique la contraction des orbitales s , p et la dilatation des orbitales d et f . La contraction relativiste des orbitales (effet

¹⁰⁷ : H. Hellmann *J. Chem. Phys.* **1935**, 3, 61.

¹⁰⁸ : P. Durand, J.C. Barthelat *Theoret. Chim. Acta* **1975**, 38, 283 – 302.

stabilisateur) augmente l'écrantage nucléaire de la charge, ce qui favorise indirectement la dilatation orbitale (effet déstabilisateur).

De nombreuses équipes développent des pseudo-potentiels. On peut notamment citer celle de Köln Stuttgart¹⁰⁹, dont les ECP sont très utilisés et reconnus pour leur grande précision. Ils sont implémentés dans la plupart des logiciels de chimie quantique (Gaussian¹¹⁰, Molpro^{111,112} ...).

Il existe différentes tailles de « cœur » (*core*) selon le nombre d'électrons de cœur représentés par un pseudo-potential. La précision et le temps d'un calcul avec un ECP vont fortement dépendre du nombre d'électrons de cœur remplacés par le pseudo-potential. Les pseudo-potentiels de Stuttgart sont notés sous la forme « ECP n XY » avec :

- ✓ n le nombre d'électron de cœur remplacés par le pseudo-potential
- ✓ X le système de référence utilisé pour générer le pseudo-potential S (*single*) pour un ion à simple valence ou M (*multi*) pour un atome neutre)
- ✓ Y le niveau théorique des données de référence : HF pour Hartree-Fock, WB pour Wood-Boring quasi-relativiste et DF pour Dirac-Fock relativiste.

Pour les atomes à simple ou deux électrons de valence, le SDF est un bon choix. Sinon MWB ou MDF est recommandé (bien que pour les petits atomes ou pour la prise en compte des effets relativistes, les pseudo-potentiels SHF et MHF correspondants peuvent être utiles).

Prenons l'exemple de l'atome ^{83}Bi pour lequel il existe :

¹⁰⁹ : Theoretical Chemistry Group of University of Cologne, *Energy-consistent Pseudopotentials of the Stuttgart/Cologne group* [En ligne]. University of Cologne, **2014** [Consultée le 20 février 2017]. Disponible sur : <http://www.tc.uni-koeln.de/PP/index.en.html> .

¹¹⁰ : Gaussian 09, Revision D.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, **2013**.

¹¹¹ : MOLPRO, version 2012.1, a package of ab initio programs, H.-J. Werner, P. J. Knowles, G. Knizia, F. R. Manby, M. Schütz, P. Celani, T. Korona, R. Lindh, A. Mitrushenkov, G. Rauhut, K. R. Shamasundar, T. B. Adler, R. D. Amos, A. Bernhardsson, A. Berning, D. L. Cooper, M. J. O. Deegan, A. J. Dobbyn, F. Eckert, E. Goll, C. Hampel, A. Hesselmann, G. Hetzer, T. Hrenar, G. Jansen, C. Köppl, Y. Liu, A. W. Lloyd, R. A. Mata, A. J. May, S. J. McNicholas, W. Meyer, M. E. Mura, A. Nicklass, D. P. O'Neill, P. Palmieri, D. Peng, K. Pflüger, R. Pitzer, M. Reiher, T. Shiozaki, H. Stoll, A. J. Stone, R. Tarroni, T. Thorsteinsson, and M. Wang.

¹¹² : H.-J. Werner, P. J. Knowles, G. Knizia, F. R. Manby, M. Schütz, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2012**, 2, 242 – 253.

- ✓ Le petit cœur (*small-core*) ECP60MDF [Xe]4f¹⁴ → 83 - 60 = 23 électrons explicites (5s² 5p⁶ 5d¹⁰ 6s² 6p³)
- ✓ Le grand cœur (*large-core*) ECP78MDF [Xe]5d¹⁰ → 83 - 78 = 5 électrons explicites (6s² 6p³)

Un pseudo-potentiel doit être choisi en fonction de la taille du système étudié et de la précision requise.

VI. Effets de solvants

Les méthodes de chimie quantique permettent de représenter la nature et la réactivité des systèmes en phase gazeuse mais aussi en milieu solvato. En chimie organique et dans les milieux biologiques, la quasi-totalité des réactions ont lieu en solution. Même si à l'heure actuelle, dans une démarche de chimie verte, les expérimentateurs cherchent à développer des réactions sans solvants, il faut admettre que celui-ci est souvent indispensable à la réaction. En effet, en plus de son rôle de support, selon sa nature il peut avoir un impact sur le contrôle cinétique et/ou thermodynamique de la réaction, voire même dans certains cas influencer sur la nature du mécanisme réactionnel mis en jeu. D'où la nécessité de ne pas négliger les interactions molécule-solvant lors de la modélisation de ces systèmes. Dès lors, ces interactions ont une incidence sur les propriétés chimiques du composé étudié : l'énergie, la distribution de la charge électronique et les propriétés structurales de la molécule sont modifiées, parfois remettant en cause sa stabilité. Par conséquent, toutes les propriétés relatives à l'énergie, telles que les fréquences vibrationnelles ou les propriétés thermodynamiques, peuvent aussi être affectées.

Ces effets de solvant se distinguent de deux manières :¹¹³

- ✓ effets à courte portée : Ils sont essentiellement concentrés dans la « première sphère » de solvation. Ils sont typiquement reliés aux interactions soluté-solvant telles que les liaisons hydrogènes, l'orientation préférentielle des molécules de solvant près d'un ion ou près d'un dipôle électrique.
- ✓ effets à longue portée : Ils sont reliés à l'écrantage des charges dû à la polarisation du solvant.

Pour évaluer ces effets, il existe deux grands types de modèles, qui varient selon le mode de considération du solvant :

¹¹³ : F. Jensen Introduction to Computational Chemistry, Wiley, 1999. ISBN [0471984256].

- ✓ les modèles de solvation explicite (pour les effets à courte et longue portée)
- ✓ les modèles de solvation implicite (pour les effets à longue portée)

La première méthode va traiter directement le solvant, en appliquant par exemple à ses molécules le même niveau de théorie utilisé pour le soluté. Toutes les molécules de solvant capables d'interagir avec le soluté sont représentées explicitement, pour être assez proche de la réalité à condition que la méthode utilisée soit suffisamment avancée pour bien représenter les interactions molécule-molécule. Cependant on comprend que cette approche sera très coûteuse en temps de calcul car le nombre de molécules de solvant à considérer est grand (plusieurs centaines).

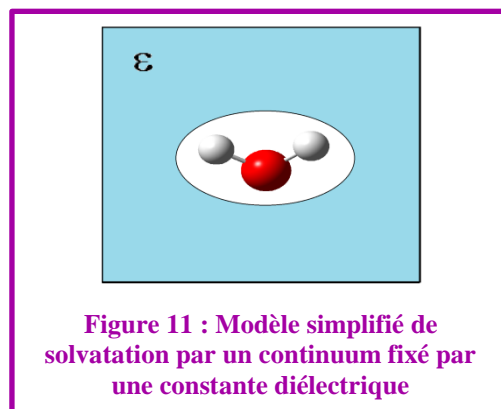
La seconde méthode, pour laquelle nous avons opté dans notre travail, traite le solvant comme un milieu continu polarisable (continuum) qui agit sur le soluté. Dans ce cas-ci les molécules de solvant ne seront pas représentées une à une. Même si cette méthode paraît moins précise et ne peut pas considérer les effets à courte-distance, elle reste relativement simple à mettre en place, relativement peu coûteuse en temps calcul et capable d'évaluer de façon satisfaisante les principaux effets de solvation.

Une combinaison de ces deux méthodes est possible, où l'on traite la première sphère de solvation de façon explicite et le reste par un modèle continuum. Dans les approches explicites dites hybrides, deux niveaux de théorie différents sont mélangés : la mécanique quantique (QM) pour les interactions soluté-solvant et la mécanique moléculaire (MM) pour les interactions solvant-solvant.

1. Généralités sur les modèles de solvation par un continuum diélectrique

Ces approches vont considérer le solvant comme un milieu polarisable uniforme, avec une constante diélectrique ϵ , dans lequel la molécule est placée dans une cavité de forme adaptée (cf. Figure 11).

De là, l'expression de l'énergie libre dite de solvation ΔG_{sol} , prenant en compte la variation de l'énergie libre pour modéliser une molécule passant du vide au solvant, s'écrit de la façon suivante :



$$\Delta G_{sol} = \Delta G_{elec} + \Delta G_{cav} + \Delta G_{disp} \quad \text{Éq. 89}$$

avec :

- ✓ ΔG_{elec} , le terme associé à la polarisation entre le soluté et le solvant induisant la redistribution des charges (effet stabilisant)
- ✓ ΔG_{cav} , le terme associé au coût énergétique de la formation de la cavité dans le milieu (effet déstabilisant)
- ✓ ΔG_{disp} , le terme associé à la dispersion (principalement de van der Waals) entre le soluté et le solvant (effet stabilisant)

Ces approches utilisent notamment le concept de « champ de réaction » (*reaction field*). On parle de modèle « *Self-Consistent Reaction Field* » (SCRF) qui se traduit par « champ de réaction auto-cohérent ». En effet, pour décrire de façon correcte la redistribution de charge dans le milieu solvaté, il est nécessaire d'utiliser une méthode itérative à partir de la distribution de charge dans le vide.

Les diverses approches SCRF diffèrent dans la façon de décrire la cavité (forme, dimension), les contributions de dispersion, le solvant en tant que diélectrique, etc.

2. Différents modèles de solvation

a) Modèles de Born, Onsager et Kirkwood

Ces modèles découlent des équations de Poisson-Boltzmann. Pour pallier la difficulté de leurs résolutions numériques très coûteuses et incompatibles pour certains types de calcul, il a fallu opter pour une résolution analytique en introduisant une cavité de forme simple. De ce fait, Born¹¹⁴, Onsager¹¹⁵ et Kirkwood^{116,117} ont proposé des modèles qui utilisent des cavités sphériques ou ellipsoïdales. Ces trois modèles se distinguent par le mode de représentation de la distribution de la charge au sein de la cavité. Mais ils ne tiennent pas toujours compte des effets de cavité et de dispersion.

Le premier modèle introduit par Born, utilise une cavité sphérique incluant une charge nette pour la molécule. Il a ensuite été généralisé en appliquant des charges atomiques partielles. Puis, les modèles d'Onsager et de Kirkwood se sont développés, l'un basé sur une

¹¹⁴ : M. Born *Z. Physik* **1945**, *1*, 45 – 48.

¹¹⁵ : L. Onsager *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *58*, 1486 – 1493.

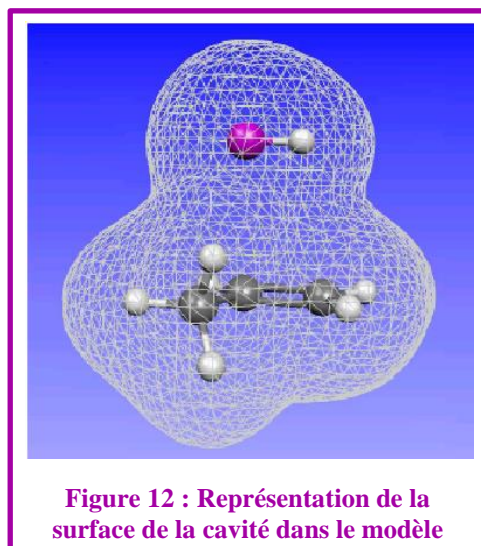
¹¹⁶ : J. G. Kirkwood *J. Chem. Phys.* **1934**, *2*, 351 – 361.

¹¹⁷ : J. G. Kirkwood, F. H. Westheimer *J. Chem. Phys.* **1938**, *6*, 506 – 512.

cavité sphérique incluant un dipôle électrique et l'autre sur des cavités sphériques ou ellipsoïdales et des expansions multipolaires générales. L'avantage de ces modèles est que l'interaction électrostatique entre le soluté et le continuum peut être calculé analytiquement. Le choix du rayon de la cavité est important pour la précision. Il n'existe malheureusement aucun consensus sur le choix du rayon. Il peut être calculé à partir d'une surface d'isodensité obtenue à partir de la fonction d'onde moléculaire ou obtenue empiriquement à partir de la densité du solvant. Néanmoins, ces modèles simplistes n'offrent pas de bons résultats d'un point de vue qualitatif. Par ailleurs, ils ne sont pas suffisants pour décrire avec précision les interactions soluté-solvant même s'ils constituent un bon point de départ pour les autres méthodes.

b) Méthodes PCM (*Polarizable Continuum Model*)

D'autres modèles plus réalistes emploient des cavités de forme moléculaire construites par exemple en unissant des sphères centrées sur chaque atome. Le rayon de ces sphères équivaut à 1,2 fois le rayon de van der Waals, ce qui va définir la surface de van der Waals. On définit alors ce que l'on appelle la « surface accessible au solvant » (*Solvent Accessible Surface*), comme la surface décrite par une sphère, dont le rayon est comparable à la dimension d'une molécule de solvant, qui roule sur la surface de van der Waals. C'est sur ce modèle qu'a été établie l'approche PCM^{118.119.120.121.122} (*Polarizable Continuum Model*), initialement introduite par Tomasi, Pascual-Ahuir et leurs collaborateurs. Par la suite, ce modèle a été implémenté et développé par les chercheurs du programme de chimie quantique Gaussian, en collaboration avec les groupes de Tomasi, Barone et Mennucci. En plus d'une description réaliste de la cavité, la polarisation du solvant de constante diélectrique ϵ est simplement modélisée par une distribution de charge fictive à la frontière entre le solvant (continuum) et le soluté. Dans l'implémentation de la méthode, cette distribution de charge est représentée



¹¹⁸ : S. Miertus, E. Scrocco, J. Tomasi *Chem. Phys.* **1981**, 55, 117 – 129.

¹¹⁹ : S. Miertus, J. Tomasi *Chem. Phys.* **1982**, 65, 239 – 245.

¹²⁰ : J. L. Pascual-Ahuir, E. Silla, I. Tuñón *J. Comp. Chem.* **1994**, 15, 1127 – 1138.

¹²¹ : M. Cossi, V. Barone, R. Cammi, J. Tomasi *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 255, 327 – 335.

¹²² : E. Cancès, B. Mennucci, J. Tomasi *J. Chem. Phys.* **1997**, 107, 3032 – 3041.

par des charges ponctuelles au centre des polygones (tesserae) qui constituent la cavité (cf. Figure 12). Les interactions électrostatiques soluté-solvant sont ainsi calculées numériquement de façon itérative. Ce premier modèle a conduit au développement d'autres modèles, comprenant une cavité incluant l'isosurface de la densité électronique totale calculée au niveau de théorie adopté (e.g. HF-SCF) : IPCM¹²³ (*Isodensity Polarized Continuum Model*) ou SCIPCM¹²³ (*Self-Consistent Isodensity Polarized Continuum Model*). Une autre approche différente est le modèle COSMO¹²⁴ (*Conductor-like Screening Model*), qui est aussi fondé sur une cavité de forme moléculaire mais avec un milieu environnant décrit par un conducteur. La distribution de la charge électrique à la surface de la cavité pour le milieu diélectrique, *i.e.* le solvant, peut être déduite facilement à partir de celle calculée pour le milieu conducteur. Le calcul des interactions électrostatiques pour cette méthode est plus approximatif.

On peut citer quelques limitations pour les méthodes PCM :

- ✓ la difficulté de modéliser les effets à courte-portée
- ✓ l'aspect dynamique des interactions soluté-solvant (liaisons H par exemple) sont négligées

Elles donnent cependant une bonne approximation des effets de solvants et permettent d'avoir une meilleure précision sur les grandeurs thermodynamiques et les géométries moléculaires.

VII. Exploitation de la surface d'énergie potentielle (SEP) associée à une réaction chimique

L'étude de la réactivité chimique est une étape incontournable pour comprendre et rationaliser les mécanismes réactionnels. L'analyse et la compréhension de ces processus sont fondamentales pour l'optimisation des rendements de réaction et de la sélectivité, et peuvent permettre aussi d'envisager de nouvelles voies de synthèse ou donner accès à de nouveaux produits d'intérêt.

Une grande part, dans l'élucidation de mécanismes réactionnels, revient aux approches théoriques qui y ont fortement contribué depuis leurs débuts. On peut notamment citer les

¹²³ : J. B. Foresman, T. A. Keith, K. B. Wiberg, J. Snoonian, M. J. Frisch *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16098 – 16104.

¹²⁴ : A. Klamt, G. Schüürmann *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1993**, *2*, 799 – 805.

publications d'Hoffmann-Woodward¹²⁵ sur les règles de symétrie dans les réactions concertées. Leurs travaux ont marqué le domaine en démontrant l'importance de la chimie théorique pour étudier la réactivité chimique. Le prix Nobel de chimie de 1981, qui a récompensé Hoffman et Fukui, a pertinemment reconnu l'intérêt des méthodes théoriques.

Avec les progrès de la modélisation, il est désormais devenu possible d'outrepasser l'aspect qualitatif et empirique de ces approches, en allant vers une estimation quantitative et de plus en plus précise des résultats. Grâce aux outils dont disposent les théoriciens, il est notamment possible d'exploiter la surface d'énergie potentielle afin d'obtenir les valeurs calculées des énergies et des barrières d'activation d'une réaction. Ces résultats peuvent ensuite être directement confrontés aux valeurs mesurées par des études cinétiques et thermodynamiques. A cela peuvent se greffer des données spectroscopiques (RMN, IR, UV...) qui, en plus de l'interprétation, aident à la caractérisation d'éventuels intermédiaires de réaction. Ainsi c'est en croisant la théorie et l'expérience que l'on peut proposer les mécanismes réactionnels les plus plausibles. Cette alliance a été remarquable et très favorable dans le domaine de la chimie organométallique à cause de la complexité des mécanismes possibles et de leur intérêt en catalyse homogène et en chimie fine.

1. Surface d'énergie potentielle (SEP)

En modélisation moléculaire, la quantité essentielle à considérer est l'énergie du système. D'après l'approximation de Born-Oppenheimer (*cf.* **Approximation de Born-Oppenheimer** ; p. 46), l'énergie potentielle est l'énergie électronique, définie pour une géométrie nucléaire donnée et varie selon la géométrie du système, pour un état électronique particulier. Ainsi son expression dépend des positions des noyaux qui définissent l'hypersurface d'énergie potentielle.

Pour la plupart des réactions situées dans des domaines d'énergie peu élevée, comme les réactions d'isomérisation, il n'est pas nécessaire de calculer la SEP dans son intégralité pour étudier une réaction, et déterminer les propriétés d'un système. Il suffit d'identifier et d'exploiter avantageusement certaines régions proches des minima et des chemins de réactions qui les connectent.

Ces chemins sont typiquement définis par des trajectoires impliquant des variations importantes de toutes les coordonnées internes ou d'un sous-ensemble de coordonnées.

¹²⁵ : R. B. Woodward, R. Hoffmann *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 395 – 397.

2. Choix de coordonnées

La position d'un noyau peut être définie par ses 3 coordonnées cartésiennes (x,y,z) . Une molécule constituée de N noyaux possède $3N-6$ degrés de liberté ($3N-5$ pour les molécules linéaires) pour décrire les mouvements d'ensemble de la molécule, dans lesquels la position relative des atomes reste inchangée. Ce nombre correspond aux degrés de liberté dits internes (vibrations internes) qui représentent les déformations structurales de la molécule (longueurs, angles de liaison et angles dièdres). Dans certains cas, la description des mouvements internes de la molécule par des coordonnées cartésiennes n'est pas adaptée, et il faut donc recourir à un autre système de coordonnées. Un système mieux adapté pour décrire les mouvements internes, est celui des coordonnées internes. Ce système, généralement exprimé sous forme matricielle (*Z-matrix*) fournit la position relative de chaque atome de la molécule, à partir des distances interatomiques, des angles de liaison et des angles dièdres. Cette représentation est souvent préférée car elle permet de mettre en évidence la symétrie d'une molécule (ou des parties de celle-ci) en imposant des contraintes sur certains paramètres. En choisissant judicieusement les coordonnées internes, l'interprétation des résultats devient facilitée.

Pour décrire les mouvements de vibration moléculaire (communément appelés modes normaux de vibration), il est plus simple d'utiliser les coordonnées normales Q_i . Ces jeux de coordonnées sont des combinaisons linéaires de coordonnées cartésiennes locales pondérées q_i , qui rassemblent les mouvements de même fréquence. Cela permet de décomposer un mouvement compliqué en mouvement plus simple en supposant que ces mouvements soient de faibles amplitudes.

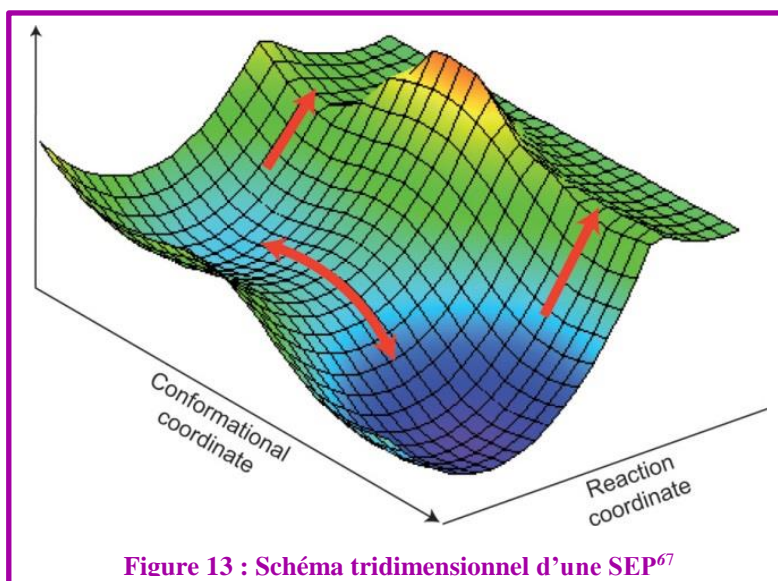
3. Points caractéristiques

Les points caractéristiques sur une SEP correspondent à des « points stationnaires ». Dans le cadre d'une étude de réactivité, on s'intéresse particulièrement à deux types de points stationnaires:

- ✓ Les minima sont des points de la SEP autour desquels tout mouvement dans une quelconque direction (associé à une déformation au sein de la molécule), se traduit par une élévation de l'énergie potentielle. Toutes les fréquences de vibration de ces structures sont réelles et positives. On parle de minimum « local » quand ce point possède l'énergie la plus basse dans une région bien délimitée de la SEP, et de minimum « global » ou « absolu » sur la totalité de la SEP. Les minima locaux correspondent notamment à des conformères stables. Dans le cadre d'un chemin

réactionnel, ce sont typiquement les réactifs, les produits et les intermédiaires de réaction.

- ✓ les points selles (en anglais *saddle point*) d'ordre un correspondent à des minima locaux dans toutes les (n-1) directions d'une SEP à n dimensions et également à des maxima locaux dans une direction particulière de cette SEP. Toutes les fréquences de vibration de ces structures sont réelles et positives à l'exception d'une (si l'on considère un point selle de premier ordre), qui est imaginaire. Cette direction correspond au chemin de réaction. Ces points incarnent alors les états de transition qui vont relier les réactifs et les produits d'une réaction chimique.¹²⁶



4. Chemin de réaction (coordonnée de réaction)

Le chemin de réaction représente le trajet sur la SEP le long duquel les atomes d'un système évoluent au cours d'une réaction chimique. Pour déterminer un chemin de réaction, il faut repérer les états de transition ainsi que les éventuels intermédiaires réactionnels qui permettent de relier les réactifs aux produits. Seule une approche théorique peut conduire à la caractérisation structurale systématique des états de transition qui, de par leur instabilité, sont difficilement détectables expérimentalement. Si on parcourt la totalité de la SEP, on se rend compte qu'il existe une infinité de chemins réactionnels qui sont plus ou moins favorisés selon les barrières d'énergie à franchir. Même si lors des transformations chimiques, les molécules sont amenées à suivre différents chemins de réaction, on s'attache généralement à rechercher les coordonnées de réaction qui passent par le chemin d'énergie minimale. Le meilleur moyen de déterminer ce chemin de réaction minimale serait de construire l'intégralité de cette SEP. Ceci présente néanmoins un coût computationnel considérable pour les molécules contenant plus de 4 atomes. Néanmoins, d'autres méthodes alternatives

¹²⁶ : D. R. Glowacki, J. N. Harvey, A. J. Mulholland *Nat. Chem.* **2012**, 4, 169 – 176.

subsistent en ne considérant que des points particuliers de la SEP. Il s'agit des méthodes qui reposent sur la théorie de l'état de transition.

5. La théorie de l'état de transition

La théorie de l'état de transition (en anglais *Transition State Theory* : TST), autrement appelée « théorie du complexe activé », a été développée en 1935 par Eyring,¹²⁷ Evans et Polanyi.^{128,129} Cette théorie, en focalisant l'attention sur les complexes de transition activés qui sont supposés être en «quasi-équilibre» avec les réactifs, prévoit les constantes de vitesse des réactions chimiques. Elle établit qu'une réaction évolue d'un minimum d'énergie à un autre via l'intermédiaire d'un maximum.¹¹³

Le terme « état de transition » réfère à la configuration qui sépare la partie des réactifs et celle des produits sur la SEP, tandis que la configuration géométrique du maximum d'énergie est appelée « structure de transition ». Dans la TST, l'état de transition et la structure de transition sont équivalents, mais dans les modèles plus sophistiqués ce n'est pas nécessairement le cas. Dans la plupart des cas, ces deux termes sont confondus et désignent la même chose. Ils sont abrégés par l'acronyme TS (*Transition State*). Cette théorie suppose qu'il y a une distribution d'énergie d'équilibre parmi tous les états quantiques possibles à tous les points le long de la coordonnée de réaction. Supposant que les TSs sont en équilibre avec le réactif, la constante de vitesse k s'exprime :

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta G^\ddagger / RT} \quad \text{Éq. 90}$$

où : k_B est la constante de Boltzmann ; h est la constante de Planck ; ΔG^\ddagger est la variation de l'énergie libre entre le réactif et le TS ; R est la constante des gaz parfaits ; T est la température.

Cette équation due à Eyring, est comparable à la loi d'Arrhenius¹³⁰ (cf. Éq. 91), qui en cinétique chimique, permet d'exprimer la vitesse d'une réaction chimique en fonction de la température :

$$k = A \times e^{\frac{-\Delta E^\ddagger}{RT}} \quad \text{Éq. 91}$$

avec : A est le facteur pré-exponentiel ; ΔE^\ddagger est l'énergie d'activation ; R est la constante des gaz parfaits ; T est la température

¹²⁷ : H. Eyring *J. Chem. Phys.* **1935**, 3, 107 – 115.

¹²⁸ : M. G. Evans, M. Polanyi *Trans. Faraday Soc.* **1935**, 31, 868 – 875.

¹²⁹ : K. J. Laidler, M. C. King *J. Chem. Phys.* **1983**, 87, 2657 – 2664.

¹³⁰ : S. Arrhenius *Z. Phys. Chem.* **1889**, 4, 226 – 248.

La loi d'Arrhenius est une loi empirique qui a été énoncée bien avant la TST et était largement utilisée pour évaluer les énergies des barrières de réaction. Le développement de la TST qui conduit à l'équation d'Eyring, a permis de comprendre la nature des deux paramètres A et ΔE^\ddagger associés à l'Éq. 91. Néanmoins, l'énergie d'activation déduite d'une étude cinétique expérimentale ne peut être directement confrontée à celle obtenue à l'issue d'un calcul de la SEP. Pour relier ces grandeurs, il faut prendre en compte la moléularité de la réaction élémentaire et le milieu de la réaction (phase gazeuse ou condensée).

En phase gazeuse, la relation est :

$$\Delta E^\ddagger = \Delta H^\ddagger + RT(1 - \Delta n^\ddagger) \quad \text{Éq. 92}$$

avec : ΔH^\ddagger est l'enthalpie d'activation ; Δn^\ddagger est la moléularité du processus.

En phase liquide, on néglige le terme associé à la moléularité qui est typiquement proche de zéro, ainsi la précédente relation s'exprime :

$$\Delta E^\ddagger = \Delta H^\ddagger + RT \quad \text{Éq. 93}$$

La localisation d'un état de transition est une tâche qui est parfois ardue et qui requiert de l'intuition chimique. En effet, cette difficulté croît avec la complexité du système et elle est reliée à la topologie de la SEP. Le nombre d'atomes et particulièrement la flexibilité de certains groupements peuvent entraîner de petites variations d'énergie pour des changements importants au sein de la géométrie de la structure.

Il existe plusieurs méthodes en chimie quantique qui permettent de déterminer un TS sur une SEP. La majorité des méthodes en chimie quantique (HF, DFT, MP2, ...) permettent de trouver des TSs. Dans certains cas, leur localisation est simple, par exemple pour les réactions de type SN2 où il est facile de prévoir la symétrie du TS. Néanmoins dans la plupart des cas, le problème est bien plus compliqué et nécessite d'explorer la SEP. Pour cela, il existe plusieurs algorithmes de choix, comme la méthode Quasi-Newton modifiée pour la recherche des TSs, la méthode *Linear and Quadratic Synchronous Transit* (LST et QST). Dans le code Gaussian, la méthode STQN^{131,132} (*combined Synchronous Transit and Quasi-Newton methods*) est implémentée. Elle mélange les méthodes Quasi-Newton et *Synchronous Transit* (LST ou QST). À partir de la géométrie optimisée des réactifs et des produits, en plus d'une éventuelle structure de TS proposée par l'intuition chimique du théoricien, il est

¹³¹ : C. Peng, H. B. Schlegel *Israel J. Chem.* **1993**, 33, 449 – 454.

¹³² : C. Peng, P. Y. Ayala, H. B. Schlegel, M. J. Frisch *J. Comp. Chem.* **1996**, 17, 49 – 56.

possible de trouver à l'aide d'un calcul QST une structure suffisamment proche du TS qui sera ensuite réoptimisée avec un algorithme de type Quasi-Newton pour atteindre le TS.

6. IRC (*Intrinsic Coordinate Reaction*)

Une fois un état de transition trouvé sur la SEP, il faut vérifier que celui-ci connecte bien les réactifs aux produits en question. En effet, la déformation associée à la fréquence imaginaire du TS peut être un élément de preuve. Néanmoins dans plusieurs cas elle ne constitue pas une preuve irréfutable sur l'exactitude du TS considéré et ne permet donc pas d'authentifier ce dernier. Une méthode rigoureuse consiste à déterminer la coordonnée de réaction intrinsèque (*Intrinsic Reaction Coordinate* : IRC)¹³³, définie comme le chemin de réaction d'énergie minimale (*Minimum Energy Path* : MEP) d'un système de coordonnées pondérées en masse, entre le TS de la réaction et ses réactifs et produits associés. Elle est spécifiée par l'équation différentielle suivante :¹³³

$$\frac{dx}{ds} = -\frac{\mathbf{g}}{|\mathbf{g}|} = \mathbf{v} \quad \text{Éq. 94}$$

où : \mathbf{x} représente les coordonnées nucléaires (pondérées en masse) ; s est la longueur de chemin ; \mathbf{g} le gradient et \mathbf{v} est le gradient normalisé (négatif)

Pour déterminer l'IRC, il faut résoudre cette équation et démarrer d'une géométrie légèrement décalée du TS le long de la coordonnée normale associée à la fréquence imaginaire. Pour ce faire, l'approche la plus simple consiste à y aller par incréments selon la méthode d'Euler :^{134,135}

$$x_{n+1} = x_n + \Delta s v(x_n) \quad \text{Éq. 95}$$

Cette méthode correspond à l'algorithme de minimisation de type *steepest descent* (ligne de plus grande pente) avec un pas Δs fixé. Lors de cette approche, le calcul a tendance à osciller autour du vrai chemin de réaction. Par conséquent, il est utile de faire des pas de petites tailles pour suivre de façon précise l'IRC.

D'autres algorithmes plus avancés tels que la méthode *Runge-Kutte* (RK) vont générer quelques pas intermédiaires supplémentaires, afin de conduire à une meilleure estimation (plus stable) du point suivant le long de l'IRC pour une taille de pas donnée. On retrouve

¹³³ : K. Fukui *Acc. Chem. Res.* **1981**, 14, 363 – 368.

¹³⁴ : J. C. Butcher ; *Numerical Methods for Ordinary Differential Equations*, New York: John Wiley & Sons, **2003**.

¹³⁵ : E. Hairer, S. P. Nørsett, G. Wanner ; *Solving Ordinary Differential Equations I: Nonstiff Problems*, Springer-Verlag, Berlin, **1993**.

notamment l'approche RK2 (*the second-order Runge-Kutte*) qui va tout d'abord calculer le gradient à un point correspondant au pas calculé avec la méthode d'Euler, avec une demi taille de pas. Le gradient à mi-chemin du point est ensuite pris en compte pour le calcul du point suivi comme expliqué ci-dessous :

$$\begin{aligned}k_1 &= \Delta s v(x_n) \\k_2 &= \Delta s v\left(x_n + \frac{1}{2}k_1\right) \\x_{n+1} &= x_n + k_2\end{aligned}\tag{Éq. 96}$$

Il existe aussi la méthode RK4 (*the fourth-order Runge-Kutte*) qui génère quatre gradients intermédiaires qui sont ensuite combinés pour le calcul du pas.

Bien que l'approche RK4 soit plus stable et plus précise par rapport à la méthode d'Euler, les deux méthodes sont équivalentes en termes d'efficacité. En effet, la méthode d'Euler peut offrir le même coût de calcul pour des tailles de pas quatre fois plus petits que dans un calcul RK4 qui calcule quatre gradients pour chaque pas.

Une autre méthode, développée par Gonzales et Schlegel (GS)¹³⁶ et non basée sur l'intégration de l'Éq. 94, se propose de descendre le long de l'IRC pour un nombre de pas de taille n fixé comme illustré dans la Figure 14. Le point d'expansion (x_{n+1}) est construit en prenant un pas le long de la direction suivie de taille égale à $1/2 \Delta s$. L'énergie est ensuite minimisée dans une hypersphère de rayon $1/2 \Delta s$, dans laquelle est située le point d'expansion.

Même si la méthode GS requière un nombre plus important de calcul de gradient jusqu'à convergence par rapport aux autres approches, elle reste néanmoins l'une des meilleures méthodes pour déterminer l'IRC avec précision.

Le chemin de réaction peut être calculé soit dans une direction, soit dans les deux : vers l'avant (*forward direction*) et dans le sens inverse (*reverse direction*). En pratique, il est nécessaire de suivre l'IRC dans les deux sens en faisant deux calculs distincts, l'un vers les réactifs et l'autre vers les produits. Les calculs IRC requérant les constantes de forces initiales, ces méthodes sont assez onéreuses.

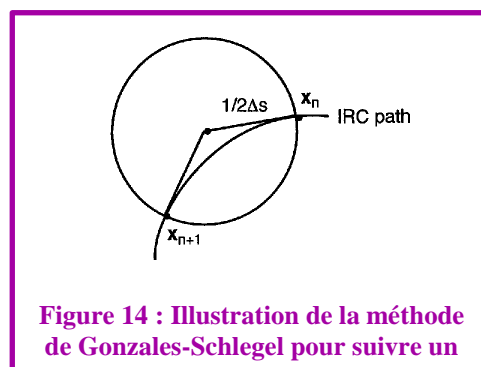


Figure 14 : Illustration de la méthode de Gonzales-Schlegel pour suivre un

¹³⁶ : C. Gonzales, H. B. Schlegel *J. Chem. Phys.* **1991**, 95, 5853 – 5860.

Il est très intéressant de suivre l'IRC : soit cela permet de valider le TS proposé connectant réactifs et produits, soit il permet de trouver les structures d'intermédiaires réactionnels non envisagés initialement.

VIII. Théorie VPT2 (Vibrational second-order perturbation theory)

Dans le cadre de l'approximation harmonique, chacun des $3N-6$ ($3N-5$) degrés de liberté vibrationnels est associé à un oscillateur soumis à un potentiel de type harmonique, déduit à partir d'un développement de Taylor d'ordre deux de la SEP, en termes de modes normaux, autour de la position d'équilibre. La représentation de la SEP approchée à l'ordre deux en modes normaux ne possède pas de termes croisés couplant différents modes, ainsi les oscillateurs harmoniques sont indépendants.

Le terme d'énergie potentielle dans l'Hamiltonien nucléaire est donc :

$$V = \frac{1}{2} \sum \lambda_i Q_i^2 \quad \text{Éq. 97}$$

avec : Q_i est la coordonnée normale pour l' i -ème mode de vibration ; λ_i est la constante de force associée.

L'énergie des niveaux vibrationnels pour une molécule ne possédant pas de modes de vibration dégénérés est donnée par :

$$\varepsilon_n = \sum_{i=1}^N \omega_i \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \quad \text{Éq. 98}$$

où : ω_i est la fréquence du i -ème oscillateur,

et ω_i est reliée à λ_i par :

$$\omega_i = \frac{\lambda_i^{1/2}}{2\pi c} \quad \text{Éq. 99}$$

Le calcul des niveaux vibrationnels par cette approche est relativement simple, car il requiert seulement le calcul du champ de force harmonique (matrice Hessienne).

La quasi-totalité des programmes de calcul *ab initio* offrent la possibilité de traiter le problème des vibrations moléculaires par l'approche harmonique avec les différentes

méthodes de structure électronique, où le champ de force harmonique est évalué en utilisant des dérivées numériques et/ou analytiques.

En réalité, les vibrations moléculaires ne sont pas harmoniques. Pour les molécules diatomiques, il est relativement simple de représenter le potentiel V par un potentiel de Morse, ou bien une série de Taylor et ensuite donner une solution *exacte* de l'équation nucléaire par une méthode numérique (par exemple la méthode de Numerov). Dans ce cas, pour les diatomiques, en utilisant la méthode CCSD(T) sur des bases de qualité *aug-cc-pVQZ* ou supérieure, on peut atteindre une précision sur les fréquences fondamentales de l'ordre de quelques cm^{-1} .

Généralement l'accord des fréquences harmoniques calculées par rapport aux fréquences fondamentales déduites expérimentalement n'est pas satisfaisant. Ce décalage est essentiellement dû à deux facteurs : le premier est la précision de la méthode de structure électronique utilisée pour la génération de la SEP. Le second est la non considération des contributions anharmoniques (termes cubiques, quartiques et d'ordre supérieur) dans le calcul des fréquences de vibration. Une approche semi-empirique pour tenir compte de ces effets consiste en l'introduction de facteurs d'échelle dépendants à la fois de la méthode (ex : HF, MP2, CCSD(T) ...) et de la base atomique utilisées.¹³⁷

Les facteurs d'échelle c sont typiquement calculés à partir des données expérimentales selon l'équation :

$$c = \sum (v_i \times \omega_i) / \sum \omega_i^2 \quad \text{Éq. 100}$$

où : v_i sont les fréquences fondamentales expérimentales.

Toutefois, bien que l'utilisation des facteurs d'échelle soit une approche efficace pour l'évaluation des fréquences fondamentales et parfois la seule possible, elle reste néanmoins insatisfaisante, surtout si une forte précision des valeurs calculées est requise.

Pour les molécules polyatomiques, l'évaluation des corrections dues à l'anharmonicité est plus compliquée en raison des multiples degrés de liberté. Une représentation suffisamment réaliste du potentiel V est donnée en termes de champ de force quartique :

$$V = \frac{1}{2} \sum \lambda_i Q_i^2 + \frac{1}{6} \sum F_{ijk} Q_i Q_j Q_k + \frac{1}{24} \sum F_{ijkl} Q_i Q_j Q_k Q_l \quad \text{Éq. 101}$$

où : F_{ijk} et F_{ijkl} sont les dérivées d'ordre trois et quatre du potentiel.

¹³⁷ : A.P. Scott, L. Radom *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 16502 – 16513.

Le potentiel V dans l'équation ci-dessus peut être réécrit en termes de nombres d'onde et de coordonnées normales adimensionnelles en introduisant les relations :

$$q_i = k\omega_i^{1/2}Q_i, k = 2\pi\left(\frac{c}{h}\right)^{1/2}, \omega_i = \frac{\lambda_i^{1/2}}{2\pi c} \quad \text{Éq. 102}$$

Le champ de force quartique devient alors :

$$V = \frac{1}{2} \sum \omega_i q_i^2 + \frac{1}{6} \sum K_{ijk} q_i q_j q_k + \frac{1}{24} \sum K_{ijkl} q_i q_j q_k q_l \quad \text{Éq. 103}$$

Ensuite, l'équation de Schrödinger pour le mouvement vibrationnel peut être résolue avec des approches différentes (variationnelle, perturbative, dépendante du temps etc.).

Dans les approches variationnelles, la matrice Hamiltonienne vibrationnelle est construite à partir d'une représentation de la SEP en un système de coordonnées donné (par exemple en coordonnées normales) et d'un ensemble de fonctions de base opportunément choisies (par exemple les fonctions propres de l'oscillateur harmonique).¹³⁸ La diagonalisation de la matrice Hamiltonienne donne les énergies et les fonctions d'onde vibrationnelles. Cette approche est couteuse en temps calcul et son application est limitée aux systèmes de petite taille (essentiellement aux molécules triatomiques).^{139,140} Néanmoins elle possède l'avantage, de par sa nature variationnelle, de fournir des limites supérieures aux énergies des niveaux calculés et la possibilité d'améliorer systématiquement ces valeurs. En outre, les fonctions d'onde et les propriétés qui en découlent sont immédiatement disponibles, et les niveaux vibrationnels peuvent être décrits en termes des différentes contributions harmoniques qui les caractérisent. Ceci est très utile pour l'attribution des spectres (IR, Raman,...).

Une autre méthode largement utilisée pour la description des spectres vibrationnels est l'approche perturbative, dans laquelle l'équation de Schrödinger vibrationnelle est résolue en utilisant la théorie des perturbations de Rayleigh-Schrödinger. L'Hamiltonien d'ordre zéro est l'Hamiltonien harmonique, et les perturbations d'ordre un et deux sont les termes dans le potentiel V contenant respectivement les dérivées d'ordre trois et quatre.¹⁴¹

¹³⁸: I. M. Mills ; in *Molecular Spectroscopy: Modern Research*, ed. K. N. Rao and C. W. Mathews, Academic Press, New York, **1972**.

¹³⁹ : S. Carter, N. Handy *Computer Phys. Reports* **1986**, 5, 115 – 172.

¹⁴⁰ : Polyansky *et al. Science* **2003**, 299, 539 – 542.

¹⁴¹ : Q. Yu, J. M. Bowman *Mol. Phys.* **2015**, 113, 3964 – 3971.

$$H = H^{(0)} + H^{(1)} + H^{(2)} \quad \text{Éq. 104}$$

où :

$$H^{(0)} = \frac{1}{2} \sum \omega_i (p_i^2 + q_i^2)$$

$$H^{(1)} = \frac{1}{6} \sum K_{ijk} q_i q_j q_k \quad \text{Éq. 105}$$

$$H^{(2)} = \frac{1}{24} \sum K_{ijkl} q_i q_j q_k q_l + \sum_{\tau=x,y,z} B_e^\tau \zeta_{ij}^\tau \zeta_{kl}^\tau \left(\frac{\omega_j \omega_l}{\omega_i \omega_k} \right) q_i p_j q_k p_l$$

où : $p_i = -i \frac{\partial}{\partial q_i}$ est le moment conjugué de q_i ; B_e^τ est relié au tenseur d'inertie de la molécule ; ζ_{ij}^τ sont les constantes de couplage de Coriolis.

L'énergie des niveaux vibrationnels devient alors

$$\varepsilon_n = \chi_0 + \sum_{i=1}^N \omega_i \left(n_i + \frac{1}{2} \right) + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \chi_{ij} \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \left(n_j + \frac{1}{2} \right) \quad \text{Éq. 106}$$

où : n_i est le nombre de quanta dans l' i -ème mode ; des expressions appropriées pour les termes χ_0 et χ_{ij} sont données dans la littérature.^{141,142}

Les fréquences fondamentales et l'énergie de point zéro (ZPE) peuvent être exprimées facilement en termes de ω_i , χ_0 et χ_{ij} comme :

$$\nu_i = \omega_i + 2\chi_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \chi_{ij} \quad \text{Éq. 107}$$

et :

$$ZPE = \chi_0 + \frac{1}{2} \sum_i \left(\omega_i + \frac{1}{2} \chi_{ii} + \sum_{j>i} \frac{1}{2} \chi_{ij} \right) \quad \text{Éq. 108}$$

L'évaluation des ZPEs est nécessaire pour améliorer l'estimation des barrières de réaction.

¹⁴² : V. Barone *J. Chem. Phys.* **2005**, 122, 14108(1 – 10).

IX. Logiciels utilisés

Dans cette partie, il s'agit de présenter brièvement les logiciels de chimie quantique qui ont été utilisés pour réaliser les calculs décrits dans cette thèse.

1. GAUSSIAN

Gaussian est un logiciel de chimie quantique qui a été créé à l'origine par le chimiste théoricien britannique John Pople en 1970. Le logiciel doit son nom à l'utilisation d'orbitales gaussiennes, au lieu des orbitales de type Slater, afin de réduire l'effort computationnel. Il est sans cesse révisé. Les versions Gaussian 09 (Revisions A.02 et D.01) ont été utilisées au cours de ce travail.¹¹⁰

Gaussian est un logiciel très populaire et très apprécié par la communauté des chimistes théoriciens et aussi par les chimistes expérimentateurs.

Il permet la prédiction directe de plusieurs propriétés moléculaires :

- ✓ Structure moléculaire de minima ou d'états de transitions
- ✓ Orbitales atomiques, orbitales moléculaires
- ✓ Energies de liaison
- ✓ Propriétés spectroscopiques, thermodynamiques, magnétiques
- ✓ Charges atomiques, potentiels électrostatiques, moments dipolaires
- ✓ Chemins réactionnels, profils énergétiques
- ✓ Spectroscopie rotationnelle, vibrationnelle
- ✓ Effets de solvatation

Le logiciel donne accès à plusieurs choix de méthodes telles que Hartree-Fock (RHF, UHF ...), post Hartree-Fock (Møller-Plesset, Coupled-cluster ...), DFT (B3LYP, PBE0 ...), MM (AMBER, champs de force uff ...), semi-empiriques (AM1, PM3 ..), etc.

Il est possible de réaliser des calculs en phase gaz ou condensée, à l'état fondamental ou à l'état excité. C'est un outil puissant pour explorer les effets de substituants, les mécanismes réactionnels, la surface d'énergie potentielle et les énergies d'excitation. Il est adapté à l'étude de petites et grandes structures moléculaires.

2. MOLPRO

MOLPRO^{111,112} est un logiciel pour les calculs *ab initio* développé par H.-J. Werner et P. Knowles dans les années 80. Il permet tout comme Gaussian, de calculer les énergies et les propriétés moléculaires (énergies de dissociation et de réaction, moments dipolaires, structure

vibrationnelle, propriétés thermodynamiques, etc). L'une des particularités de ce logiciel est le moyen d'effectuer des calculs de très hautes précisions sur des petits systèmes, grâce à la prise en compte très poussée de la corrélation électronique. Ceci se fait à l'aide des multiples méthodes disponibles (*multi-configuration SCF*, *multi-référence CI*, *coupled-cluster*, *Full CI*, *Møller-Plesset*, etc). En outre, il est possible de faire d'autres types de calculs sur des systèmes plus grands avec des méthodes telles que la DFT. Donc la méthode de calcul doit être choisie en fonction de la précision requise et en fonction du système.

X. Conclusion de chapitre :

Tout au long de ce chapitre, nous avons exposé les différentes méthodes de chimie quantiques utilisées au cours de cette thèse, en revenant sur les principes fondamentaux desquels elles découlent. Le choix des méthodes et des bases atomiques employées a été défini en fonction de la taille du système étudié, du type de calcul souhaité, tout en s'assurant que l'approche retenue offre le meilleur compromis entre temps de calcul et précision des résultats. La méthode quantique la plus adaptée aux systèmes de tailles conséquentes comme ceux étudiés au cours de cette thèse est donc la DFT.

Il apparait également que la surface d'énergie potentielle représente un outil incontournable pour étudier les mécanismes réactionnels ou pour prédire la réactivité d'un système moléculaire bien déterminé. Son exploration nous permettra de dégager des données cruciales sur le rôle des triarylbismuths, dans les mécanismes réactionnels des réactions de couplages croisées et ainsi d'approfondir la relation structure-réactivité de ces structures particulières.

Les effets de solvants pourront être introduits par la méthode SCRF-PCM pour étudier leurs effets et pour se rapprocher au mieux de la réalité où les réactions étudiées sont conduites en présence de solvants.

Enfin, en plus de l'énergie et d'autres grandeurs thermodynamiques, nous pourrons accéder certains indices de réactivité grâce à la conceptualisation des méthodes DFT qui permet le dialogue entre deux mondes : la chimie organique expérimentale et la chimie théorique.

CHAPITRE III

Bismuth'èque : outil expérimental pour l'étude théorique

Généralement l'élaboration d'une bibliothèque de molécules diversement substitués vise à un but de screening dans le cas où ces composés seraient potentiellement biologiquement actifs. Ici il s'agit de la chimiothèque des triarylbismuths que nous appelons « Bismuth'èque ». Son but est double :

Pour un organicien, elle permet de valider de nouvelles méthodologies de synthèse en étudiant l'étendue et les limites (dit « scope and limitation ») de la nouvelle démarche expérimentale mise au point.

Pour un théoricien, elle fournit des molécules avec des variables finement choisies en termes de gênes stériques, et de propriétés électroniques particulières, qui seront confrontés aux données théoriques prédites. Cela permet ainsi de valider par l'expérience, la théorie établie.

Ces molécules, pures et parfaitement définies peuvent également être sondées expérimentalement par des méthodes analytiques pointues et corrélées à des prédictions théoriques.

Ce chapitre se propose donc de constituer la **Bismuth'èque** en jouant sur les substituants du noyau aromatique des Ar_3Bi : positions, gênes stériques, propriétés électroniques à travers les liaisons et l'espace. A terme, ces composés seront scrutés par des techniques spécifiques : RMN (basse température), infra-rouge, voltampérométrie, etc.

I. Elaboration de la Bismuth'èque

Le Schéma 44 de la page suivante récapitule toutes les voies et stratégies de synthèse employées pour obtenir **28** triarylbismuths **1**¹⁴³. Ces voies sont détaillées dans la suite en justifiant les méthodes utilisées, ainsi que les particularités de chacune d'entre elles en relation avec ce qui a été décrit dans le Chapitre I (p. 5).

¹⁴³ : tous les triarylbismuths portent le chiffre **1** suivi en minuscule de l'abréviation de la position relative *o*, *m* ou *p* et enfin une lettre majuscule se rapportant au substituant.

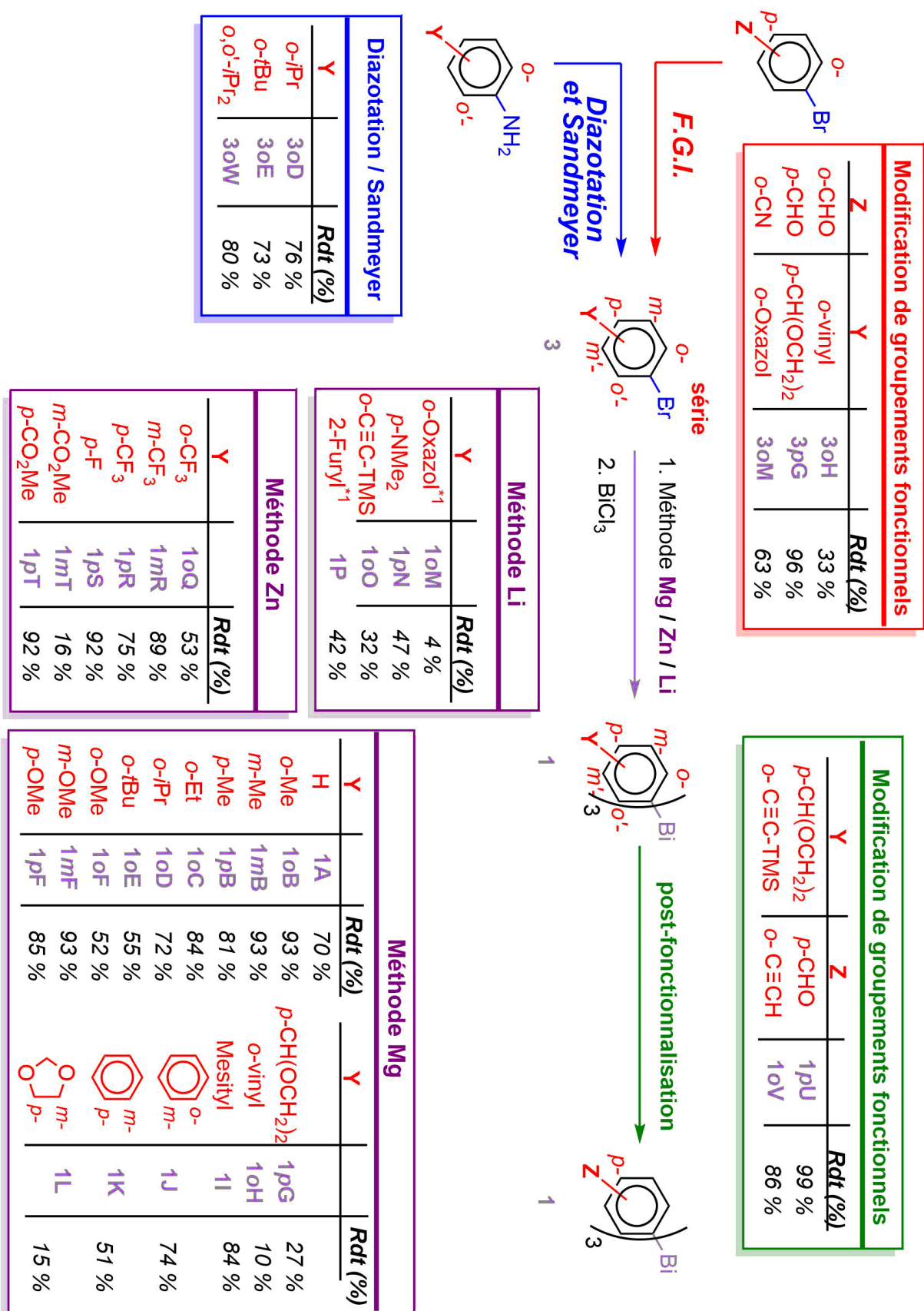


Schéma 44 : Arborescence de synthèse aboutissant aux 28 triarylbismuths (1) constituant la Bismuth'èque

Comme précisé dans le **Chapitre 1**, le précurseur organique des triarylbismuths **1** est un dérivé bromé **2**. Celui-ci est généralement commercial, mais certains sont onéreux ou non commercialisés et doivent donc être préparés :

- ✓ soit à partir d'un dérivé bromé déjà fonctionnalisé, mais pas par le bon groupement fonctionnel (GF) : il faudra donc effectuer une modification de groupements fonctionnels (FGI).
- ✓ Soit à partir d'un dérivé non bromé, typiquement une aniline (Ar-NH₂) mais portant le bon groupement fonctionnel : il faudra donc transformer le groupement -NH₂ en -Br grâce à une séquence (i) diazotation (ii) Sandmeyer.

1. Modification de groupements fonctionnels (FGI)

a) Wittig

Pour insérer le groupement vinyle en *ortho* de l'aryle, le dérivé bromé précurseur **3oH** a été préparé suite à une réaction de Wittig classique entre l'*ortho*-bromobenzaldéhyde et l'ylure de phosphore Ph₃P=CH₂ (cf. **Schéma 45**). Il a fallu au préalable synthétiser le sel de phosphonium **4** correspondant à partir de triphénylphosphine et d'iodométhane *via* une réaction de type S_N2. Après une journée, le sel de méthylphosphonium **4** est obtenu avec un excellent rendement de 92 % et a été isolé par simple filtration grâce à sa non-solubilité dans l'éther contrairement aux réactifs de départ.

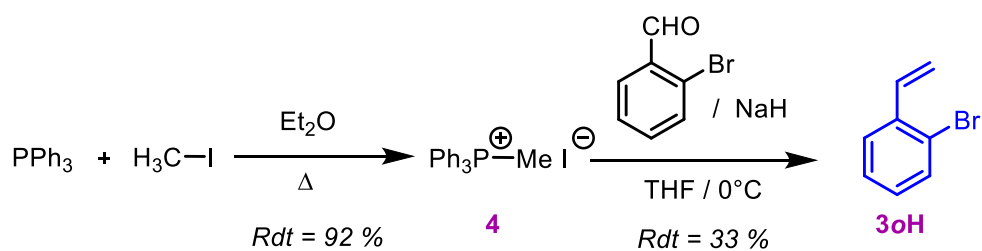


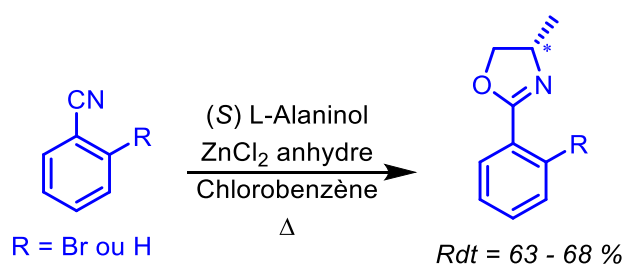
Schéma 45 : Préparation de 3oH selon une réaction de Wittig

Ensuite ce sel de phosphonium **4** est engagé dans la réaction de Wittig menée à 0°C dans le THF, où il est déprotoné par une base forte, NaH, pour former *in situ* l'ylure Ph₃P=CH₂ non stabilisé. Cet ylure très nucléophile va ensuite réagir avec la fonction aldéhyde pour conduire après purification sur gel de silice au produit souhaité **3oH** avec un rendement modeste de 33%. L'absence d'oxyde de triphénylphosphine, produit secondaire de la réaction, a été contrôlée par RMN ³¹P.

b) Oxazoline

Pour aller plus loin dans l'originalité de ces structures, nous nous sommes penchés sur la synthèse d'un composé diastéréoisomère énantio pure chélaté de façon intramoléculaire, en introduisant une fonction oxazoline comportant un carbone asymétrique. En effet, en plus d'ajouter de la chiralité, l'idée serait de mettre en évidence sur ce composé, les interactions hypervalentes entre le Bi et les doublets non liants des 3 N ou O. Ces structures N vs O chélatées seront étudiées par Chimie Théorique.

Le motif oxazoline peut être préparé par condensation entre un aminoalcool, dans ce cas précis le (S) L-alaninol (chiral énantio pure dérivant d'un acide naturel) et un nitrile (dans notre cas l'*o*-bromobenzonitrile, ou le benzonitrile) sous catalyse d'un acide de Lewis ($ZnCl_2$) avec une activation thermique importante (reflux de chlorobenzène). Le choix du solvant s'explique par son haut point d'ébullition, ainsi que par sa relative inertie vis-à-vis d'électrophiles faibles (cf. Éq. 109).¹⁴⁴ Après purification par chromatographie sur gel de silice, les composés ont été obtenus avec de bons rendements (63 – 68 %).



Éq. 109 : Synthèse d'oxazolines chirales

L'oxazoline portant un Br en *ortho* a ainsi été synthétisée ainsi que son dérivé non halogéné. Ces deux composés seront engagés dans des réactions de métallation (grignard ou déprotonation *orthodirigée*).

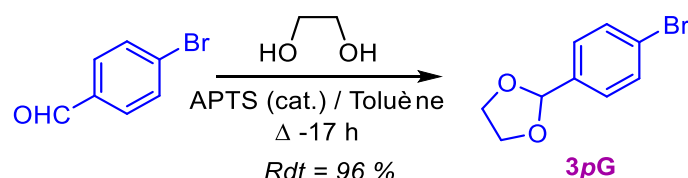
c) Acétale

L'introduction de fonctions chimiques très électrophiles telles que les aldéhydes, est très difficile voire impossible même en passant par des organométalliques doux tels que les organozinciques. Il est donc nécessaire de jouer sur une palette de groupements protecteurs. La méthode alternative et simple consiste alors à protéger l'aldéhyde sous forme d'acétale.

Partant de là, nous avons pu synthétiser le triarylbismuth substitué par un aldéhyde en *para* **1pU**, à partir du dérivé bromé précurseur **3pG** portant l'aldéhyde protégé, obtenu par

¹⁴⁴ : P. Garg, S. Chaudary, M. D. Milton *J. Org. Chem.* **2014**, 79, 8668 – 8677.

condensation du *para*-bromobenzaldéhyde et de l'éthylène glycol sous catalyse acide (APTS) (cf. Éq. 100). Pour déplacer l'équilibre de cette réaction non favorisée thermodynamiquement, l'eau formée au fur et à mesure de la réaction est éliminée à l'aide d'un montage de type Dean-Stark, par distillation et décantation du mélange azéotrope binaire toluène/eau. Le produit de la réaction est obtenu avec un excellent rendement de 96 % après purification sur gel de silice.



Éq. 110 : Protection de la fonction aldéhyde sous forme d'acétale

d) Sandmeyer

Dans certains cas, le dérivé bromé précurseur est l'aniline correspondante beaucoup moins onéreuse.¹⁴⁵ De là, on réalise une séquence diazotation / Sandmeyer (cf. Schéma 46). L'avantage du protocole expérimental utilisé réside dans sa procédure *one-pot*¹⁴⁶ : après dissolution de l'aniline, du nitrite de sodium et du bromure de cuivre (I) dans le DMSO à 0 °C, une solution de HBr dans le DMSO est ajoutée goutte-à-goutte. L'inconvénient est le traitement du milieu réactionnel par de nombreux lavages à l'eau pour éliminer le DMSO. Les composés apolaires sont ensuite chromatographiés sur gel de silice et isolés avec de très bons rendements compris entre 73 % – 80 %.

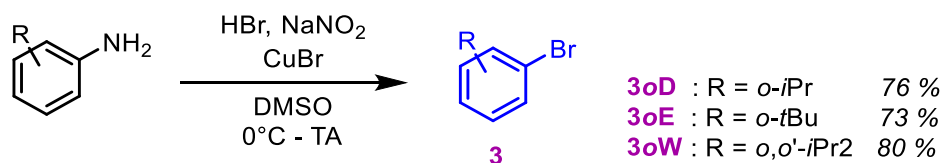


Schéma 46 : Séquence *one-pot* diazotation- Sandmeyer

2. Création de la liaison C-Bi

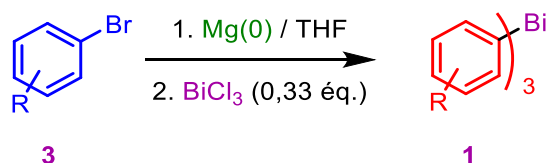
La formation de la liaison C–Bi résulte d'une transmétallation entre un organométallique nucléophile (magnésien, zincique ou lithien) et un sel de bismuth (BiCl₃ ou BiBr₃). Nous allons revenir sur les différents types d'organométalliques utilisés.

¹⁴⁵ : Prix catalogue Fluorochem 2017 du 1-Bromo-2-*tert*-butylbenzène : **5 g pour 665 £ (~ 745 €)** ; Prix catalogue Sigma-Aldrich 2016 du 2-*tert*-Butylaniline : **25 g pour 46 €**

¹⁴⁶ : A. Albright, D. Eddings, R. Black, C. J. Welch, N. N. Gerasimchuk, R. E. Gawley *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 7341 – 7351.

a) Voie magnésienne

La voie la plus classique, la voie magnésienne, passe par la transformation préalable du dérivé bromé **3** en réactif de Grignard (cf. Éq. 111). La préparation de ces composés sensibles à l'humidité requiert d'utiliser une verrerie préalablement séchée à 250 °C sous flux d'argon, ainsi que du THF anhydre. La tournure de magnésium est activée par décapage thermique et chimique *via* l'action de TFA en présence de I₂. La disparition de la couleur brune caractéristique du diiode atteste de l'activation du Mg(0) dont la surface a été ainsi débarrassée de son oxyde. Après l'addition goutte-à-goutte du dérivé bromé dilué dans le THF, l'organomagnésien formé non isolé est directement ajouté à une suspension de BiCl₃ dans le THF, préalablement séché sous vide à 150 °C. Les triarylbismuths sont ensuite obtenus par simple recristallisation dans l'éthanol à froid, avec des rendements allant de 10 % à 93 % pour les 16 composés synthétisés. Dans l'ensemble, la voie magnésienne donne de bons rendements, il n'y a que dans les cas de l'acétal **1pG**, du vinyl **1oH**, et du 1,3 benzodioxole **1L** où les rendements sont moins bons.



Éq. 111 : Synthèse des triarylbismuths selon la voie magnésienne

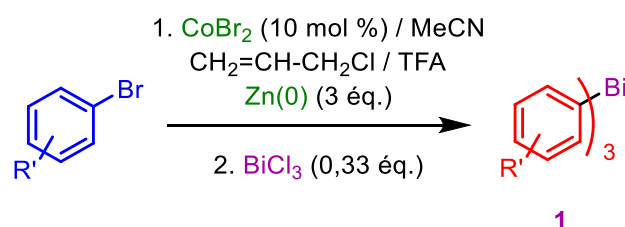
Le rendement moins bon de la molécule possédant un vinyle en *ortho* peut s'expliquer par le fait que lors de la réduction de la liaison C–Br par deux transferts monoélectroniques (SET) consécutifs, le radical formé après la première SET peut évoluer par cyclisation avec la fonction vinyle.

Dans le cas de l'acétale, et du benzodioxole, la plus grande quantité d'oxygène rend ces molécules plus solubles dans l'éthanol par l'établissement de liaison H entre les O et le solvant.

Ces molécules n'ayant, à ce niveau de l'étude, qu'un but d'échantillon analytique, et ayant été obtenues pures dans des quantités jugées satisfaisantes, ces hypothèses n'ont pas été démontrées en changeant le mode de purification.

b) Voie zincique

Lorsqu'on souhaite incorporer sur l'aryle des groupements fonctionnels fluorés ou électrophiles type esters, la voie magnésienne développée au-dessus n'est pas adaptée. Pour contourner ce problème, le choix s'est porté sur une méthode plus douce faisant appel aux organozinciques, suivant le protocole expérimental développé dans notre équipe par C. Gosmini des années plus tôt. Les arylzinciques sont préparés à partir d'un dérivé bromé, de poudre de zinc sous catalyse au cobalt (II) dans l'acétonitrile comme solvant (*cf.* Éq. 112). La surface du zinc est activée sous l'action du TFA. Selon Gosmini, le chlorure d'allyle donne lieu à la formation du zincique correspondant, préalablement à l'ajout de bromure d'aryle **3**. Cet allylzincique basique déprotonerait l'eau présente dans le milieu réactionnel et fournirait du Zn(II) exempt d'eau. Cela éviterait donc la protonation ultérieure du zincique désiré provenant de **3**.



Éq. 112 : Synthèse des triarylbismuths selon la voie zincique

La solution de zincique est décantée puis titrée indirectement en utilisant un étalon interne par CPG, après iodolyse d'un aliquot de la solution. La quantité de zincique estimée, le surnageant du milieu réactionnel est ensuite additionné à une suspension de BiCl_3 (préalablement séché) dans le THF. Contrairement à la voie magnésienne, la purification sur gel de silice est nécessaire, surtout dans le cas où les composés finaux sont liquides ou présentent des points de fusion assez bas (ex : $(\text{mCF}_3-\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{Bi}$; $T_f = 30\text{ }^\circ\text{C}$). Finalement les triarylbismuths **1** sont obtenus avec des rendements dans l'ensemble très corrects allant de 16 % à 92 %. Pour le composé **1mT**, nous ne pouvons justifier le faible rendement obtenu.

Grâce à cette méthode nous avons pu accéder à des triarylbismuths aux propriétés structurales intéressantes, notamment la série des trifluorométhylaryles **1Q** (TFM). Au sein de cette série le composé substitué en *ortho* **1oQ** a un comportement chromatographique assez différent de ses regioisomères *méta* et *para* substitués **1mQ** et **1pQ** : **1oQ** est moins polaire et est également moins sensible en termes de révélation au diiode. Le Schéma 47 montre que l'atome de Bi, plus encombré de **1oQ**, a moins accès à la silice que dans les regioisomères **1mQ** et **1pQ**.

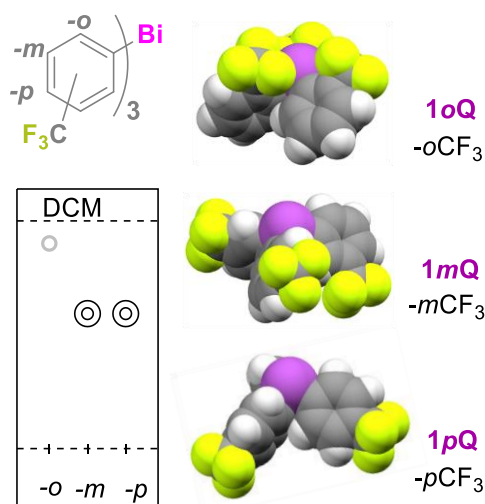


Schéma 47 : Représentation schématique d'une plaque CCM avec les différents régioisomères d'Ar₃Bi substitués par le groupement trifluorométhyl en position *ortho*, *méta* et *para*

De ce fait, il formera moins facilement des liaisons H avec celle-ci et sera donc moins retenu. De même, son DNL sera moins facilement oxydable au diiode et ce composé se révèlera donc moins facilement à l'aide de ce révélateur. La représentation en style « *spacefill* » des structures modélisées des trois molécules (*cf.* Schéma 47) montrent effectivement que le DNL est peu accessible au sein **1oQ**.

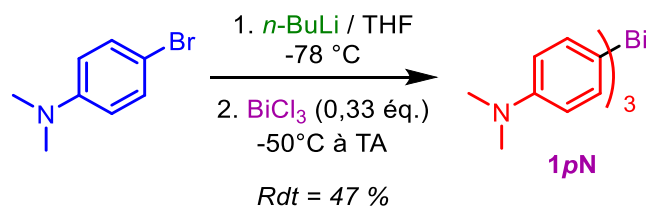
c) Voie lithienne

Dans certains cas, nous avons eu recours aux organolithiens. A partir des organolithiens, les triarylbismuths peuvent être préparés selon deux méthodes : (i) par échange halogène-métal ou (ii) par ortho-lithiation dirigée.

❖ Par échange halogène-métal

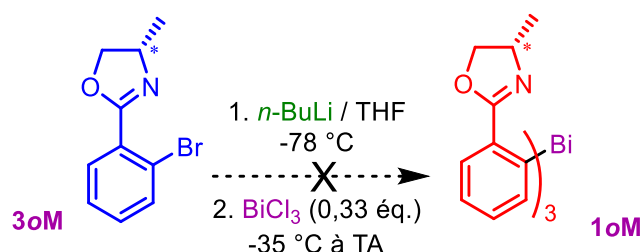
Cette voie a été mise en œuvre pour préparer par exemple le **1pN** (*p*NMe₂) à partir de la *para*-bromodiméthylaniline. L'effet électrodonneur +M important du groupement -NMe₂ rend peu réductible la liaison C-Br et ne permet pas d'envisager la voie magnésienne. Nous avons donc opté pour la méthode d'échange halogène-métal, plus précisément brome-lithium, avec du *n*-BuLi (*cf.* Éq. 113). Après avoir refroidi jusqu'à -78°C, le milieu réactionnel contenant la *para*-bromodiméthylaniline dans le THF anhydre, le *n*-Buli est ajouté, suivi une trentaine de minutes plus tard de BiCl₃ en poudre, une fois la température du mélange remontée à environ -50 °C. Après concentration à sec du brut réactionnel, celui-ci est extrait au toluène empêchant la solubilisation des sels formés au cours de la réaction. Enfin, la concentration partielle du solvant sous pression réduite entraîne la cristallisation du produit

final **1pN**, qui est ensuite isolé par simple filtration avec un rendement non négligeable de 47%.



Éq. 113 : Synthèse du Tris(4-diméthylaminophényl)bismuth par échange halogène-métal

Cette voie testée a ensuite été transposée sur un autre dérivé azoté, l'oxazoline **3oM**. (cf. Éq. 114). Cependant la synthèse de **1oM** n'a pas pu aboutir car le mélange réactionnel brut contenait beaucoup d'impuretés résultant de l'incorporation du motif *n*Bu sur le squelette carboné.



Éq. 114 : Tentative de préparation d'un Ar₃Bi portant une oxazoline chirale par échange halogène-métal

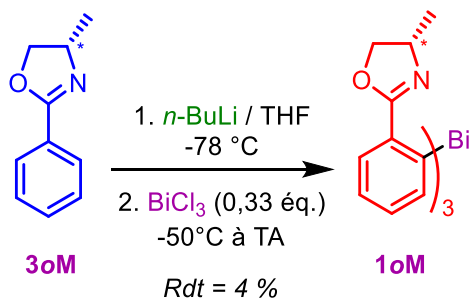
Après avoir envisagé un manque de sélectivité du *n*BuLi, nous avons pensé que le *n*Bu-Br produit par la réaction d'échange brome/lithium pouvait amener à de possibles alkylations. Cette hypothèse a été validée, notamment quand la réaction menée avec le *m*-bromodiméthylaniline a échoué à fournir le composé souhaité **1mM**. Sur ce composé très précisément, Giumanini a montré l'existence de divers réactions parasites.¹⁴⁷

❖ Par lithiation *ortho*-dirigée

Du fait de l'existence des réactions parasites engendrées par la formation du *n*BuBr, nous avons donc opté pour la déprotonation *ortho*-dirigée fournissant du butane inerte car il est bien connu que les oxazolines sont de bons groupements chélatant du lithium. Comme pour la réaction d'échange halogène-métal, cette transformation est menée sous l'action du *n*-Buli à très basse température (-78°C) dans le THF (cf. Éq. 115). L'azote de la partie oxazoline vient chélater l'ion lithium libérant le carbanion de la chaîne *n*-butyl, qui va ensuite aller déprotoner l'hydrogène en *ortho* de l'aryle à proximité. L'organolithien, formé et stabilisé par l'azote et le carbanion de l'aryle, réagit ensuite avec BiCl₃. Après purification sur gel de

¹⁴⁷ : A. G. Giumanini, G. Lercker *J. Org. Chem.* **1970**, 35, 3756 – 3560.

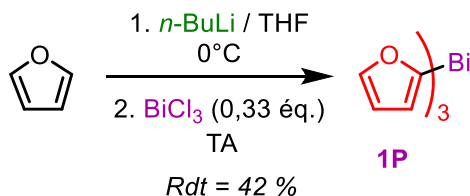
silice, le produit **1oM** a finalement été obtenu avec un faible rendement de 4 % dont la synthèse reste à optimiser.



Éq. 115 : Synthèse d'un Ar₃Bi portant une oxazoline chirale par lithiation *ortho*-dirigée

1oM n'a pu être jusqu'à présent analysé par DRX. Néanmoins il a pu être analysé par RMN, ¹H, ¹³C et surtout ¹⁵N (1D et 2D). Cela a permis de montrer que l'azote était bien plus déblindé au sein de cette structure (+ 37 ppm) qu'il ne l'est dans son précurseur. Ce déblindage serait le fruit de l'interaction N–Bi comme initialement envisagé.

Cette voie de métallation dirigée a été réemployée pour des hétéroarylbismuths, en particulier pour la synthèse de **1P**, mais dans ce cas-ci à 0 °C (cf. Éq. 116). Après extraction par le toluène et évaporation du solvant, le composé **1P** est fourni avec un rendement encourageant de 42 %. Il est important de noter que ce dernier est instable sur la silice mais supporte un passage sur célite.

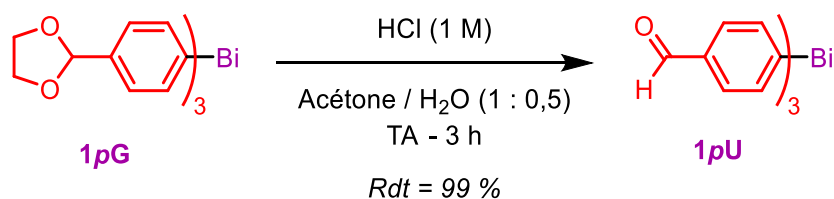


Éq. 116 : Synthèse du tris(2-furyl)bismuth **1P par lithiation *ortho*-dirigée**

3. Postfonctionnalisation

a) Déprotection de l'acétale

Le composé **1pG** portant une fonction acétale en *para* est déprotégé en milieu aqueux acide à TA (cf. Éq. 117). La fonction aldéhyde est régénérée avec un rendement quasi quantitatif sans que la liaison C–Bi ne soit hydrolysée, témoignant de sa assez haute stabilité en milieu acide sans solvant protique.



Éq. 117 : Synthèse du *tris*(4-formyl-phényl)bismuth après déprotection de la fonction acétale

b) Déprotection de l'alcyne

Pour introduire un alcyne terminal sur le noyau aromatique, il a fallu partir de l'espèce protégée **1oO** par le groupement TMS, préparée par la voie échange brome-lithium. Cette déprotection est nécessaire car les alcynes terminaux sont suffisamment acides ($\text{pK}_a = 18$) pour protoner l'aryle anion formé.

Pour déprotéger ces alcynes aux nombres de 3 au sein de **1oO**, on utilise le fluorure de tétrabutylammonium comme source d'ions fluorures solubles en milieu organique (cf. Schéma 48). La force motrice de cette réaction réside dans la création de la liaison forte Si – F, entraînant la formation du produit secondaire triméthylsilylfluorure et la libération de l'alcyne vrai, qui seront séparés par simple chromatographie sur gel de silice. Le composé final **1oV** est obtenu avec un très bon rendement de 86 %.

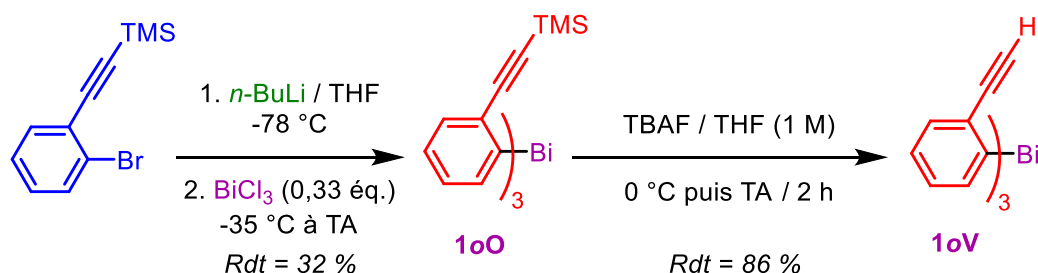


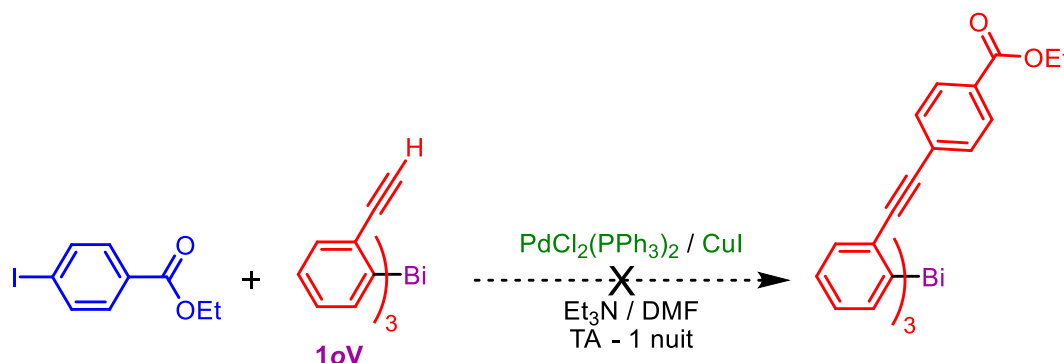
Schéma 48 : Synthèse du *tris*(2-éthynylphényl)bismuth en deux étapes

D'autres tentatives de postfonctionnalisation ont été réalisées.

c) Tentative de Sonogashira

La fonction chimique alcyne vrai fait évidemment penser à la réaction pallado-catalysée de Sonogashira engageant un dérivé iodé (dans notre cas le 4-iodobenzoate d'éthyle). Cependant sur le composé **1oV**, ces conditions chimiques (Pd(II), Cu(I), Ar-I) peuvent aboutir à deux types de réactions : le couplage de Sonogashira ne touchant pas à la liaison C–Bi, et/ou le couplage C–C entre un dérivé halogéné et un arylbismuth.

A partir de l'alkyne déprotégé **1oV** (cf. Schéma 48), nous avons tenté une réaction de Sonogashira avec le *p*-iodobenzoate d'éthyle dans le DMF sous catalyse au Pd et au Cu en présence de triéthylamine (cf. Éq. 118).



Éq. 118 : Tentative de Sonogashira sur le *tris*(2-éthynylphényl)bismuth **1oV**

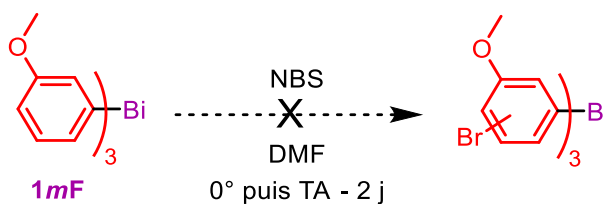
Après 16 heures, une très faible conversion de **1oV** a été observée par CCM ainsi que l'apparition de divers produits qui ont été isolés par chromatographie sur gel de silice. L'analyse RMN et CPG/MS de ces produits ne révèle aucune trace du produit attendu. Divers composés obtenus en quantités très faibles ont montré que les deux réactions avaient lieu : les conditions réactionnelles testées ne sont pas sélectives en faveur de la réaction de Sonogashira.

d) Essai de SEAr

L'analyse des charges NPA (*Natural Population Analysis*) sur les triarylbismuths a montré que la présence du Bi et des groupements fonctionnels sur les aryles, influent également sur les charges des autres carbones. Généralement le C-*ipso* (celui portant le Bi) est plus chargé négativement que les autres C du noyau aromatique. Dans deux cas, d'autres C du noyau aromatique peuvent avoir des charges avoisinant ou dépassant celle du C-*ipso* : quand le substituant est un *m*-OMe ou un *m*-NMe₂. Partant de cette observation, nous avons envisagé des réactions de SE_{Ar}. La réaction de **1** avec une source d'halogène électrophile a donc été envisagée. Cependant si le C-*ipso* est le plus nucléophile, on peut d'ores et déjà s'attendre à une *ipso* substitution. Quand ce n'est pas le cas (*m*-OMe notamment), on pourrait envisager des réactions d'halogénéation du noyau aromatique.

- Bromation

Le premier essai est une réaction de bromation à partir de *N*-bromosuccinimide (NBS) comme source de brome électrophile (cf. Éq. 119).

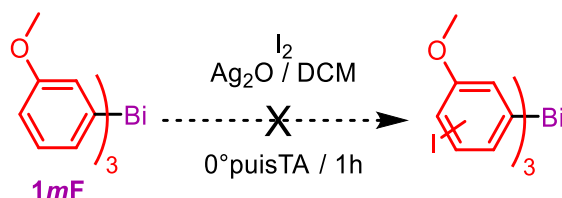


Éq. 119 : Tentative de bromation sur un *tris(m-anisyl)bismuth*

L'analyse du brut réactionnel par CCM et CPG après traitement par différents lavages aqueux, montre différents produits qui ne correspondent pas au produit final attendu. Ce sont des produits d'oxydation de bismuth ou de bromolyse où le brome remplace le bismuth.

- Iodation

La seconde tentative a consisté en une iodation par du diiode dans le DCM (cf. Éq. 120). La présence d'acide de Lewis (Friedel-Crafts) est nécessaire.



Éq. 120 : Tentative de iodation sur un *tris(m-anisyl)bismuth*

Malheureusement après analyse du brut par CPG/MS et RMN¹H, cette réaction conduit uniquement à l'iodolyse du triarylbismuth de départ.

A ce niveau, il n'a pas été possible de réaliser des SEAr qui ne soit pas ipso dirigé. Il faudrait peut être donc se diriger sur des réactifs polysubstitués : un substituant favorisant une position non ipso du noyau aromatique (un groupement donneur en m- du Bi) et un substituant défavorisant la position ipso du noyau aromatique (un groupement accepteur en ortho ou para du Bi).

II. Analyse des structures

Les produits **1** enfin isolés, il faut procéder à leur caractérisation pour confirmer leur structure. Ces analyses peuvent de plus être valorisées en faisant le lien avec la chimie théorique.

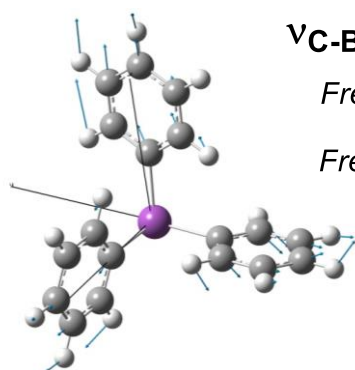
Diverses méthodes ont été envisagées : UV, IR, RMN, XPS, spectroscopie micro-onde, voltampérométrie cyclique, etc.

Les méthodes spectroscopiques telles que la XPS, l'UV, l'IR et la spectroscopie micro-onde, en plus de fournir des informations structurales, donnent accès aux niveaux d'énergie électronique, atomique ou moléculaire, vibrationnel ou rotationnel. Ces états d'énergie ou ces différences d'énergies entre niveaux sont prédictibles par Chimie théorique.

Les spectres **XPS** nécessitent d'être réalisés sous un vide très poussé. Sous ces très basses pressions, les composés **1** se subliment.

Quelques essais de spectroscopie **UV**, n'ont pas permis de révéler un effet du bismuth sur les transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ des noyaux aromatiques : au maximum un shift de 3 nm du λ_{\max} a été observé entre le spectre du Ar_3Bi par rapport au spectre du Ar-H correspondant (spectres UV réalisés en solution dans l'acétonitrile).

L'analyse **IR** peut permettre de voir des chélation (cf. **Chélation intramoléculaire**, p24) mais permet également de caractériser des liaisons. Du fait que le bismuth soit un atome lourd, les bandes d'élongation $\nu_{\text{C-Bi}}$ ne sont attendues qu'à des nombres d'onde très faibles, ne pouvant être enregistrées sur des appareils communs. Dans cette optique de caractérisation de la liaison C–Bi par IR, tous les composés **1** ont été analysés au Synchrotron SOLEIL sur un appareil avec une gamme de nombres d'onde allant de 25 à 600 cm^{-1} . Afin d'analyser ces spectres, les structures correspondantes ont été modélisées, et les fréquences IR calculées. Néanmoins, de manière à mieux corréliser avec l'expérience, la contribution anharmonique dans le calcul des fréquences de vibration doit être prise en compte. Or ces calculs sont extrêmement chronophages et ils n'ont malheureusement pas encore tous abouti. A titre d'exemple, voici les valeurs pour Ph_3Bi concernant ses fréquences d'élongation $\nu^{\text{sym}}_{\text{C-Bi}}$. On observe donc une bande d'élongation symétrique (élongation en phase des 3 liaisons C–Bi) relevée expérimentalement à 197,8 cm^{-1} , encadrée par les valeurs théoriques des fréquences harmoniques et anharmoniques. Les valeurs théoriques et expérimentales sont proches mais le temps de calculs de la contribution anharmonique est très conséquent (un peu moins de 2 ans en temps CPU), pour une molécule qui est la plus simple de la série (cf. **Schéma 49**).



$\nu_{\text{C-Bi}}$ symétrique

Fréquence expérimentale : $197,8 \text{ cm}^{-1}$ (Appareil Synchrotron SOLEIL)

Fréquences théoriques (PBE0/cc-p-VTZ) :

Harmonique : $200,8 \text{ cm}^{-1}$ (temps CPU : 2 j 18 h 54 min 51,6 s)

Anharmonique : $191,7 \text{ cm}^{-1}$ (temps CPU : 541 j 4 h 52 min 20 s)

Schéma 49 : Fréquences d'élongation $\nu^{\text{sym}}_{\text{C-Bi}}$ expérimental et théoriques

La *spectroscopie micro-onde* a également des exigences techniques nécessitant une certaine volatilité du composé à de basses températures, ce qui n'est pas le cas de nos composés. Ceci aurait permis de sonder les diverses conformations *endo/exo* des molécules *ortho* ou *méta* substitués synthétisés dans ce travail.

Une des techniques d'analyses poussées auxquelles nous avons eu recours, est la RMN. Les spectres RMN peuvent également être calculés. La démarche expérimentale est détaillée dans les paragraphes suivants.

a) Détermination des conditions d'analyses RMN

La réaction de synthèse des triarylbismuths (Ar-BiAr_2) peut conduire à la formation de dimère (Ar-Ar) ayant des spectres RMN assez similaires.

Cependant l'analyse par RMN ^1H montre que les signaux des triarylbismuths sortent à peu près aux mêmes déplacements chimiques δ_{H} que ceux du dimère. Il aurait donc été intéressant de disposer de tables à incréments capables de prévoir les déplacements chimiques des $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ des Ar_3Bi tenant compte à la fois des effets électroniques et stériques des substituants. Mais la tâche est ardue du fait des diverses conformations *endo/exo*. Ces conformations vont positionner les $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ de manière différente par rapport aux 3 cônes d'anisotropie diamagnétiques.

Nous avons observé que les signaux des $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ en *ortho* ou *méta* de diverses molécules possédant une symétrie locale sur le noyau aromatique (*pTol*, *Mesityl*, *pAn*) n'étaient pas dédoublés. Cela signifie que les spectres réalisés à TA ($23 \text{ }^\circ\text{C}$) sont au-dessus de la température de coalescence des signaux : à $23 \text{ }^\circ\text{C}$ la rotation autour de la liaison C-Bi est très rapide. Quelques essais de détermination de température de coalescence ont été effectués (dans notre cas, la température en dessous de laquelle des ^1H chimiquement équivalents à TA

adoptent un environnement chimique distinct du fait d'une restriction de rotation). Ainsi pour **1pB** la température de coalescence est de ~ -65 °C dans CDCl_3 sur un appareil AV400 et vaut ~ -35 °C pour **1I**. Cela signifie que la rotation autour de la liaison C–Bi est plus aisée dans le cas de **1pB** que de **1I**, ce qui est logique, le remplacement des H par des méthyles augmente la gêne stérique et donc diminue la libre rotation autour de la liaison C–Bi.

Par conséquent les molécules ont été analysées à TA (23 °C).

b) Attribution des signaux RMN

En absence de DRX, la totale attribution des signaux RMN ^1H et ^{13}C est la meilleure preuve de structure d'un composé. Nous prendrons l'exemple de la totale attribution des signaux RMN ^1H (Schéma 18) et ^{13}C (Schéma 20) de la molécule **1oH** ci-contre.

Le spectre RMN ^1H de **1oH** montre 5 dd (S1, S2, S5, S6 et S7) et 2 td (S3 et S4). Les td sont ceux de H-d et H-e sans savoir pour l'instant qui de S3 ou S4 est H-d ou H-e. Afin de connaître les deux dd (sur les 5) appartenant à H-c ou H-f, on fait appel à la COSY (Schéma 19). Sur une COSY, une tâche de corrélation apparaît entre deux signaux couplés. On retrouve cette information par recoupement des valeurs de constantes de couplages aux erreurs de lectures près : il s'agit d'un système de spin à 4 noyaux correspondant à celui du noyau aromatique. Le second système de spin S5/S6/S7 correspond au système vinylique.

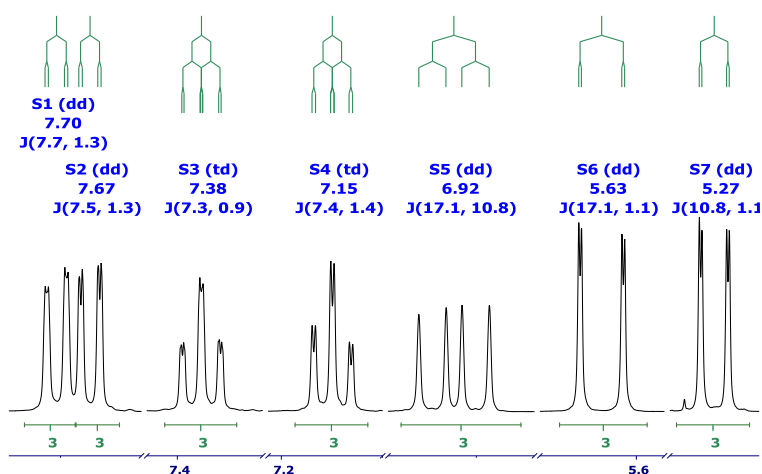
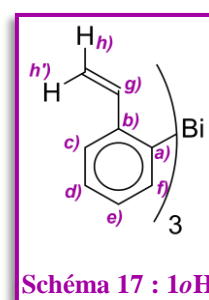


Schéma 18 : Spectre RMN ^1H (400 MHz ; CDCl_3) de **1oH**

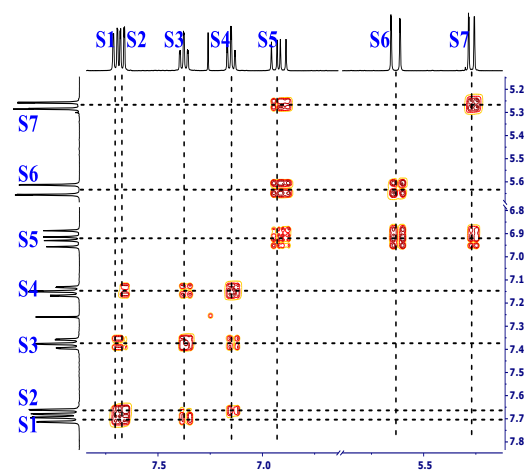


Schéma 19 : Spectre COSY de **1oH**

Le spectre ^{13}C (Schéma 20) fait apparaître 8 signaux d'intensités et de largeurs différentes (S'1 à S'8). La HSQC est riche d'informations. Elle fait apparaître des tâches de corrélation entre un signal ^{13}C et un signal ^1H quand ce carbone porte ce proton. Cela permet de repérer les signaux des carbones quaternaires ^{13}C (S'1 et S'2) correspondant à C-a et C-b. De plus, le fait que S'8 soit corrélé en 1J à S6 et S7 est la preuve que S6 et S7 sont les signaux de deux protons diastéréotopiques en l'occurrence H-h et H-h'. S'8 est donc le signal de C-h. Pour attribuer précisément S6 et S7, on analyse les valeurs des constantes de couplage d'un système vinylique. Sachant que $^3J_{\text{trans}} > ^3J_{\text{cis}} > ^2J_{\text{gem}}$, le signal de H-h' est celui qui aura la plus grande constante de couplage (avec H-g). S6 correspond donc à H-h' et S7 à H-h. Ces deux signaux, S6 et S7 (H-h' et H-h) sont couplés à S5 (d'où H-g). Connaissant H-g (S5) on détermine le signal de C-g (S'3) à l'aide de la HSQC.

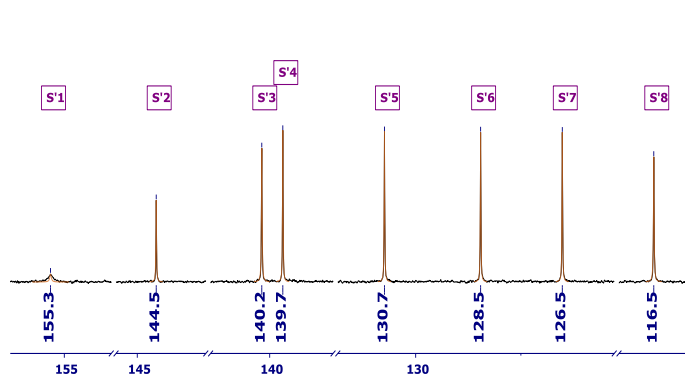


Schéma 20 : Spectre RMN ^{13}C (100 MHz ; CDCl_3) de 1oH

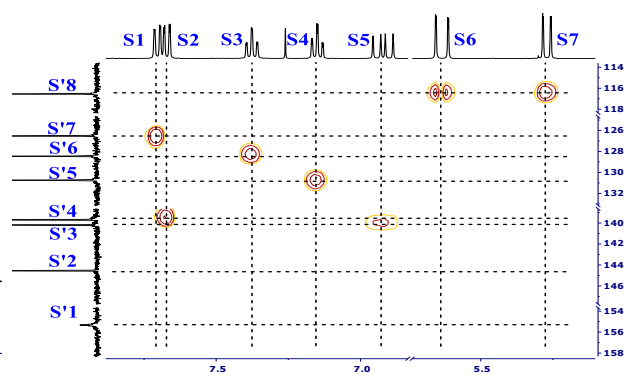


Schéma 21 : Spectre HSQC de 1oH

La HMBC (Schéma 22) fait apparaître des tâches de corrélation entre les signaux des C et ceux des H quand il existe 2 et/ou 3 liaisons entre eux. Attention, dans certains cas, des tâches assez faibles sont éliminées par les filtres multiquanta. Ainsi, afin de discriminer les deux signaux (S'1 et S'2) des ^{13}C (C-a et C-b), on va regarder lequel corrèle en HMBC avec S6 et S7, les signaux de H-h et H-h'. Le nombre de liaisons entre C-a et ces deux H est trop élevé pour permettre une telle corrélation. C-b attribué, l'autre est donc C-a avec son signal S'1 très faible et sa largeur de pic si importante. Ensuite, la HMBC permet de discriminer les deux triplets (S3 et S4), l'un pour H-e et l'autre

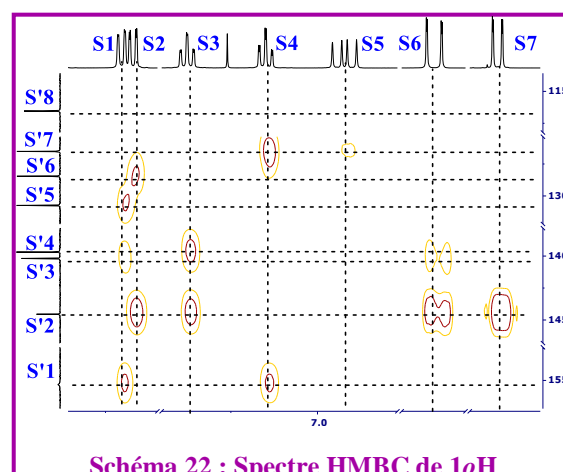


Schéma 22 : Spectre HMBC de 1oH

pour H-d. H-e est à 3 liaisons de C-a (corrélation HMBC S'1/S4) et H-d est à 3 liaisons de C-b (corrélation HMBC S'2/S3). Une fois ces triplets attribués, la COSY permet de dire quel triplet est couplé avec quel doublet. Cette attribution RMN ^1H faite, un retour sur la HSQC permet de terminer l'attribution RMN ^{13}C .

Ce travail a été réalisé pour tous les composés **1** dans la mesure du possible, s'il n'y a pas superposition ou imbrication trop importante des signaux.

c) Spécificité de la RMN ^{13}C

Une analyse comparative a montré que tous les signaux des ^{13}C au pied du Bi avaient un signal anormalement faible dû à un pic très large, preuve de la présence d'un atome lourd, à cause de la contribution quadrupolaire de la relaxation, mais qui peut être également dû au couplage avec le Bi.

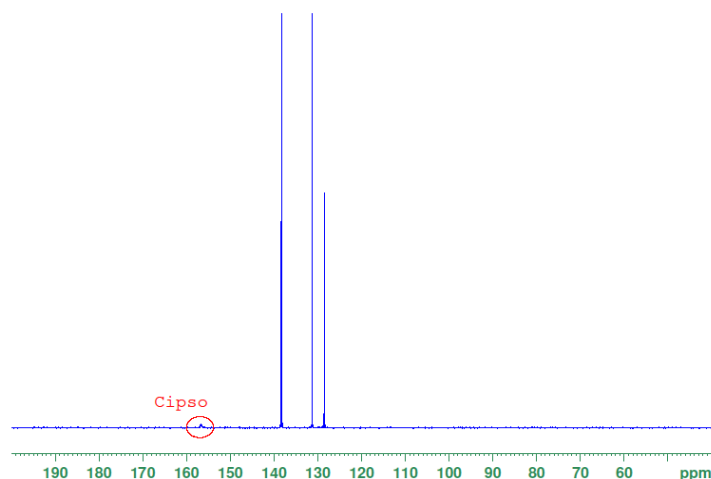


Figure 15 : Spectre RMN ^{13}C de Ph_3Bi enregistré dans CDCl_3 (48 mg dans 0,6 mL de CDCl_3 ; 2048 scans)

Le déplacement chimique du C_{ipso} (au pied du Bi) a été ensuite analysé comparativement au sein de la série des triarylbismuths préparés **1**. Cela a permis de montrer que l'influence du Bi sur le carbone était constante en termes de constante d'écran. Cela signifie que l'on peut déterminer une constante d'écran constante pour Ar_2Bi quelque soit le noyau que porte le Bi. Le déplacement chimique δ d'un signal ^{13}C est donné selon la formule à incréments suivante :

$$\delta_{théo} = 128,5 + \sum_{\substack{para \\ position=ipso}} I_{\text{Substituant}}^{position}$$

Éq. 121

- (i) le nombre constant 128,5 correspond au déplacement chimique (en ppm) de tous les carbones du benzène, équivalents de par la symétrie de la molécule. L'incrément de H est de 0 ppm. Le solvant de référence est CDCl₃.

- (ii) l'autre variable de la formule correspond aux incréments que l'on additionne en fonction des substituants présents sur l'aryle. Cette valeur dépend de la nature du substituant (-Me, -OMe, -CN, NO₂, ..., Bi) et de sa position (*ipso*, *ortho* (×2), *méta* (×2), *para*). Cette formule est basée sur une table compilant les incréments de 709 benzènes monosubstitués.¹⁴⁸ Sachant que le déplacement chimique expérimental du C_{*ipso*} de Ph₃Bi enregistré dans CDCl₃ vaut 155,4 ppm, nous pouvons donc en soustraire l'incrément de Bi en *ipso* :

$$I_{ipso}^{Bi} = 155,4 - 128,5 = \mathbf{26,9 \text{ ppm}}$$

Éq. 122

En partant de cela nous pouvons comparer les déplacements chimiques des C_{*ipso*} expérimentaux et calculés de 24 triarylbismuths, certains analysés au cours de ce travail, d'autres au cours de la thèse de B. Cassirame.¹⁴⁹

¹⁴⁸ : D. E. Ewing *Org. Magn. Reson.* **1979**, *12*, 499 – 524.

¹⁴⁹ : B. Cassirame « couplages C-C utilisant des triarylbismuthines catalysés par le PEPPSI » Thèse de l'ICMPE/ESO **2012**.

Entrée	-R	I(R) (ppm)	δ_{exp} (ppm)	$\delta_{\text{théo}}$ (ppm)	$\Delta\delta$ (ppm)
1	-H	0	155,4	155,4	0
2	<i>m</i> -CO ₂ Me	- 0,1	155,4	155,3	+ 0,1
3	<i>p</i> -CO ₂ Me	+ 4,3	161,8	159,7	+ 2,1
4	<i>o</i> -OMe	- 14,4	143,0	141,0	+ 2,0
5	<i>m</i> -OMe	+ 1,0	156,8	156,4	+ 0,4
6	<i>p</i> -OMe	- 7,7	145,3	147,7	- 2,4
7	<i>o</i> -Et	- 0,5	154,5	154,9	- 0,5
8	<i>o</i> -Me	+ 0,7	154,5	156,1	+ 1,6
9	<i>m</i> -Me	- 0,1	155,1	155,3	- 0,2
10	<i>p</i> -Me	- 3,0	151,5	152,4	- 1,1
11	<i>m</i> -COMe	- 0,1	156,1	155,3	+ 0,8
12	<i>p</i> -COMe	+ 4,4	162,4	159,8	+ 2,2
13	<i>p</i> -CN	+ 4,3	162,4	159,7	+ 2,7
14	<i>o</i> -CF ₃	- 3,2	160,6	152,2	+ 8,4
15	<i>m</i> -CF ₃	+ 0,4	156,2	155,8	+ 0,4
16	<i>p</i> -CF ₃	+ 3,4	160,1	158,8	+ 1,3
17	<i>p</i> -F	- 4,4	149,7	151,0	- 1,3
18	<i>p</i> -CHO	+ 5,7	164,4	161,1	+ 3,3
19	<i>o</i> -C≡C-H	+ 3,6	163,1	159,0	+ 4,1
20	<i>p</i> -NMe ₂	- 11,5	143,8	143,9	- 0,1
21	<i>o</i> - <i>i</i> Pr	-1,9	155,2	153,5	+ 1,7
22	<i>o</i> - <i>t</i> Bu	- 3,3	164,0	152,1	+ 11,9
23	<i>o</i> -vinyl	- 2,3	155,3	153,1	+ 2,2
24	<i>mesityl</i>	-1,6	155,1	153,8	+ 1,3

Tableau 9 : Déplacements chimiques des C_{ipso} expérimentaux et calculés avec la formule

Les valeurs expérimentales et calculés sont très proches avec une déviation $\Delta\delta$ maximale de ± 3 ppm (valeur acceptable en RMN ¹³C) à l'exception des groupements *o*-CF₃, *o*-C≡C-H et *o*-*t*Bu (entrées 14, 19 et 22) où l'écart est assez élevé ($\Delta\delta$ vaut 8,4 ; 4,1 et 11,9 ppm respectivement). *A posteriori* (après l'analyse des structures modélisées) des déviations sont observées quand les groupements en *ortho* présentent des interactions stéréo-électroniques avec le Bi. Ces interactions modifient les propriétés électroniques du Bi ce qui ne permet plus d'avoir une constante d'écran constante.

La cohérence entre les valeurs expérimentales et calculées permet de valider la formule et l'incrément $I(\text{Bi})_{\text{ipso}}$.

d) Modélisation des spectres RMN ^{13}C

A partir des structures modélisées (cf. CHAPITRE V Modélisation structurale des triarylbismuths), nous avons cherché à prévoir les déplacements chimiques RMN des $^{13}\text{C}_{\text{ipso}}$ à l'aide de calculs théoriques *via* la méthode GIAO (*Gauge-Independent Atomic Orbital*) implémentée dans le logiciel Gaussian.¹⁵⁰

Les déplacements chimiques théoriques bruts obtenus par le biais de cette méthode ne sont pas calculés par rapport à la référence TMS. On recalibre ensuite le déplacement chimique en prenant en compte le déplacement chimique théorique du TMS selon l'équation suivante :

$$\delta_C = \delta_{\text{TMS}} - \delta_{\text{N.C}}$$

Éq. 123

où δ_C est le déplacement chimique théorique calibré par rapport au TMS, δ_{TMS} le déplacement chimique du TMS et $\delta_{\text{N.C}}$ le déplacement chimique non calibré.

La structure du TMS a tout d'abord été optimisée avec la fonctionnelle DFT (base *cc-pVTZ*) dans le CDCl_3 (modèle SCRF-PCM) puis les déplacements chimiques ^{13}C déterminés dont la moyenne δ_{TMS} vaut 189,5 ppm avec PBE0 et 184,9 ppm avec B3LYP à titre de comparaison.

Quelques structures ont été choisies (-H, *p*-F et *o*-Me) et également réoptimisées dans CDCl_3 avec la fonctionnelle PBE0 et B3LYP. Ensuite les valeurs des déplacements chimiques ^{13}C dans CDCl_3 ont été calculées puis retranchées à celles du TMS. Ces valeurs théoriques du $^{13}\text{C}_{\text{ipso}}$ sont affichées dans le **Tableau 10** dans lequel elles sont comparées aux valeurs expérimentales et calculées à l'aide de la formule.

¹⁵⁰ : **a)** F. London *J. Phys. Radium* **1937**, 8, 397 – 409 ; **b)** R. McWeeny *Phys. Rev.* **1962**, 126, 1028 ; **c)** R. Ditchfield *Mol. Phys.* **1974**, 27, 789 – 807 ; **d)** K. Wolinski, J. F. Hilton, P. Pulay *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8251 – 8260 ; **e)** J. R. Cheeseman, G. W. Trucks, T. A. Keith, M. J. Frisch *J. Chem. Phys.* **1996**, 104, 5497 – 5509.

Méthode -R	B3LYP (cc-pVTZ)	PBE0 (cc-pVTZ)	Calculées avec la formule	Expérimentales
H	161,6	158,8	155,4	154,9
p-F	155,6	150,1	151,0	149,7
o-Me	161,3	156,0	156,1	154,5

Tableau 10 : Comparaison des déplacements chimiques (en ppm) des C_{ipso} expérimentaux, calculés par la formule et théoriques (par la méthode GIAO)

En moyenne sur les déplacements chimiques du $^{13}C_{ipso}$, la déviation moyenne en B3LYP est de 4,22 %, en PBE0 de 1,25%, et de 0,74 % calculé avec la formule à incrément. La formule à incrément donne une meilleure prédiction du δ ($^{13}C_{ipso}$) à la seule condition d'avoir l'incrément en question. Dès qu'une structure est plus originale, les incréments ne seront plus disponibles, ou non valide. De là ce travail deviendra très pertinent. Toujours est-il que les résultats théoriques sont précis et montrent la performance de la méthode PBE0 combinée aux pseudopotentiels sur le Bi.

Pour avoir une meilleure précision des calculs théoriques par rapport aux résultats expérimentaux, d'autres termes correctifs sont primordiaux tels que les couplages spin-orbite. Ces termes non scalaires sont responsables de l'induction magnétique, c'est-à-dire de l'interaction du spin de l'électron avec un champ magnétique, d'où leur importance pour les études de spectroscopie RMN. Pour cela il faut avoir recours à des méthodes prenant en compte de tous les effets relativistes.

III. Conclusion de chapitre

Une Bismuth'èque de 28 composés a été constituée dans le but de d'établir des bases de données analytiques qui seront confrontées aux résultats théoriques développés dans les chapitres suivants.

CHAPITRE IV

Le Bismuth : le dernier des pnictogènes

Le bismuth est le 83^{ème} élément du tableau périodique de Mendeleïev. Il est placé tout en bas de la famille des pnictogènes (Pn) qui correspond aux éléments chimiques de la 15^e colonne du tableau périodique. Elle comprend en allant du haut vers le bas (cf. Figure 16) : l'azote ${}^7\text{N}$, le phosphore ${}^{15}\text{P}$, l'arsenic ${}^{33}\text{As}$, l'antimoine ${}^{51}\text{Sb}$, le bismuth ${}^{83}\text{Bi}$ et le moscovium ${}^{115}\text{Mc}$.¹⁵¹

1 H Hydrogène 2,2																	2 He Hélium
3 Li Lithium 0,98	4 Be Béryllium 1,57											5 B Bore 2,04	6 C Carbone 2,55	7 N Azote 3,04	8 O Oxygène 3,44	9 F Fluor 4,00	10 Ne Neon
11 Na Sodium 0,93	12 Mg Magnésium 1,37											13 Al Aluminium 1,61	14 Si Silicium 1,90	15 P Phosphore 2,19	16 S Soufre 2,58	17 Cl Chlore 3,16	18 Ar Argon
19 K Potassium 0,82	20 Ca Calcium 1,00	21 Sc Scandium 1,36	22 Ti Titane 1,54	23 V Vanadium 1,63	24 Cr Chrome 1,66	25 Mn Manganèse 1,55	26 Fe Fer 1,83	27 Co Cobalt 1,88	28 Ni Nickel 1,91	29 Cu Cuivre 1,90	30 Zn Zinc 1,65	31 Ga Gallium 1,71	32 Ge Germanium 2,01	33 As Arsenic 2,18	34 Se Sélénium 2,55	35 Br Brome 2,96	36 Kr Krypton 3,00
37 Rb Rubidium 0,82	38 Sr Strontium 0,95	39 Y Yttrium 1,22	40 Zr Zirconium 1,33	41 Nb Niobium 1,60	42 Mo Molybdène 2,16	43 Tc Technécium 2,10	44 Ru Ruthénium 2,20	45 Rh Rhodium 2,28	46 Pd Palladium 2,20	47 Ag Argent 1,93	48 Cd Cadmium 1,69	49 In Indium 1,78	50 Sn Étain 1,96	51 Sb Antimoine 2,05	52 Te Tellure 2,10	53 I Iode 2,66	54 Xe Xénon 2,60
55 Cs Césium 0,79	56 Ba Baryum 0,89	57-71 La-Lu Lanthanides	72 Hf Hafnium 1,30	73 Ta Tantale 1,50	74 W Tungstène 1,70	75 Re Rhénium 1,90	76 Os Osmium 2,20	77 Ir Iridium 2,20	78 Pt Platine 2,20	79 Au Or 2,40	80 Hg Mercure 1,90	81 Tl Thallium 1,80	82 Pb Plomb 1,80	83 Bi Bismuth 1,90	84 Po Polonium 2,00	85 At Astate 2,20	86 Rn Radon 2,20
Alcalins	Alcalino-terreux	Métaux de transition										Métaux pauvres	Cristallo-gènes	Pnictogènes	Chalcogènes	Halogènes	Gaz Rares

Figure 16 : Représentation du tableau périodique des éléments de Mendeleïev¹⁵² et de la famille des pnictogènes

Les atomes de ce groupe font partis du bloc p et possèdent la même configuration électronique au niveau de leur couche externe à l'état fondamental. Elle est de type $[X] ns^2 np^3$ où X correspond à la configuration des électrons de cœur du gaz rare qui précède l'élément. Cette similarité leur confère des propriétés équivalentes et bien distinctes des groupes voisins. De ce fait, il paraît intéressant d'examiner le Bi vis-à-vis des autres éléments

¹⁵¹ : Depuis novembre 2016, l'UICPA a renommé cet atome de synthèse

¹⁵² : Site web, *Printable Periodic Tables – Sciences Notes and Projects*, [En ligne] Disponible sur : <https://sciennotes.org/printable-periodic-table/> [Consultée le 24 juillet 2017].

de sa famille, mieux connus et plus étudiés. Cette étude comparative approfondie permettra de mieux le cerner en termes de relation structure-propriétés.

Nous nous sommes concentrés sur 3 familles de composés incluant des Pn comme atome central :

- ✓ La série des PnH_3 : il s'agit de la série la moins gourmande en temps de calcul
- ✓ La série des PnMe_3 : il s'agit d'une série qui permettra d'appréhender la liaison C–Pn
- ✓ La série des PnPh_3 : cette série place d'office les molécules d'intérêt de cette thèse que sont les triarylbismuths. Evidemment, il s'agit de la série la plus couteuse quant à l'effort computationnel, ce qui nous amènera forcément à faire des compromis entre précision des résultats et temps de calcul.

I. Détails computationnels

Les calculs ont été réalisés à l'aide du logiciel Gaussian 09 Révisions D.01¹¹⁰ (pour les calculs DFT, HM-GGA PBE0 et M05-2X) et le logiciel Molpro¹¹¹ (pour les calculs *ab-initio*, MP2). Il s'agit d'optimisations de structures stables des composés PnX_3 .

Afin de gagner en temps de calcul, les électrons de cœur des atomes d'As, Sb et Bi ont été remplacés par les pseudopotentiels développés par l'équipe de Stuttgart/Cologne¹⁰⁹ de type : ECP10MDF pour l'As, ECP28MDF pour le Sb et ECP60MDF pour le Bi. Ces pseudopotentiels combinés aux bases atomiques *cc-pVDZ*, *cc-pVTZ*, *aug-cc-pVDZ* et *aug-cc-pVTZ*¹⁵³ de Peterson et ses collaborateurs,¹⁵⁴ ont été appliqués pour la description des électrons périphériques de ces atomes. Les autres atomes (H, C, N, P) ont été décrits par les bases atomiques de Dunning et ses collaborateurs, de type *cc-pVDZ*, *cc-pVTZ*, *aug-cc-pVDZ* et *aug-cc-pVTZ*.¹⁵⁵

L'optimisation de structure a été faite sans contrainte de symétrie (groupe de symétrie C_1). Lorsque la taille du système est importante (notamment pour les structures comprenant des noyaux aromatiques), nous avons effectué une « série d'optimisations », en démarrant avec la petite base *cc-pVDZ*, puis avec la base *cc-pVTZ* en reprenant la géométrie obtenue

¹⁵³ : Pour faciliter la lecture, les noms des bases atomiques de type *(aug)-cc-pVXZ* seront parfois abrégés sous la dénomination *(a)VXZ*, par exemple : VTZ (pour *cc-pVTZ*) ou *aVTZ* (pour *aug-cc-pVTZ*).

¹⁵⁴ : **a)** K.A. Peterson, D. Figgen, M. Dolg, H. Stoll *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 124101-1 – 124101-12 ; **b)** K.A. Peterson, B.C. Shepler, D. Figgen, H. Stoll *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 13877 – 13883 ; **c)** K.A. Peterson *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 11099 – 11112.

¹⁵⁵ : **a)** T.H. Dunning Jr *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007 – 1023 ; **b)** D.E. Woon, T.H. Dunning Jr *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1358 – 1371.

grâce à cette dernière. Une analyse des fréquences a systématiquement été entreprise pour s'assurer de caractériser des minima certifiés par l'absence de fréquences imaginaires.

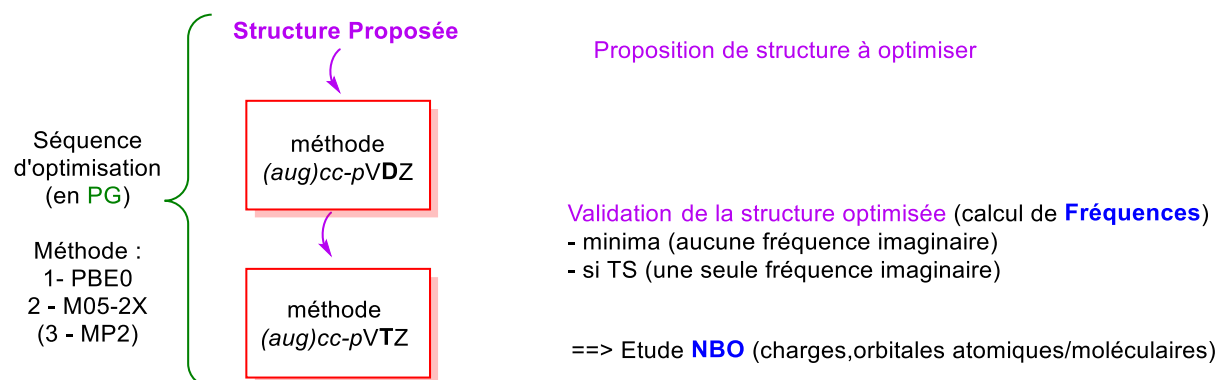


Schéma 50 : Démarche adoptée lors de l'étude théorique de chaque structure

Les différentes formes : neutres (X), anioniques (X^-) et cationiques (X^+) de chaque espèce M ont été calculées pour déterminer l'énergie de première ionisation I_1 et l'affinité électronique A_e afin d'accéder aux grandeurs μ et η .

L'énergie de point zéro (ZPE) découlant des calculs de fréquences a été prise en compte lors des calculs d'énergie.

L'évaluation des charges atomiques et la contribution des orbitales atomiques / moléculaires a ensuite été poursuivie grâce à l'analyse NBO sur ces différentes structures optimisées afin de justifier les tendances observées.

De manière à mieux comprendre cette limitation en termes de temps de calcul, le **Schéma 51** donne une idée des temps de calcul pour l'évaluation de l'énergie pour une configuration nucléaire donnée (en anglais *Single Point (SP) computation*).

Pour la molécule de BiH_3 , le **Schéma 51** montre que le temps d'un calcul SP augmente avec la taille de la base utilisée que ce soit en utilisant une méthode DFT (PBE0) ou post-HF (MP2) : ~ 6 s en VTZ jusqu'à ~ 7 min en V5Z.

Evidemment, ce temps s'élève si l'on augmente la taille du système. Ainsi en passant de BiH_3 à BiPh_3 , le temps d'un calcul SP passe de 5,5 s à 1 h 31 min 11 s respectivement. La méthode DFT PBE0 est moins couteuse en temps que la méthode MP2, comme le montre le cas de BiPh_3 (avec la base VDZ : 7 min 3 s en PBE0 contre 27 min 23 s en MP2). De plus, le **Schéma 51** montre que comme précédemment le temps d'un calcul SP augmente avec la qualité de la base, mais ici de manière accrue. En effet, avec la méthode PBE0 en passant de

VDZ à V5Z, pour BiH₃ le temps d'un calcul SP est multiplié par 219 alors que pour BiPh₃ le temps SP est multiplié par 1830.

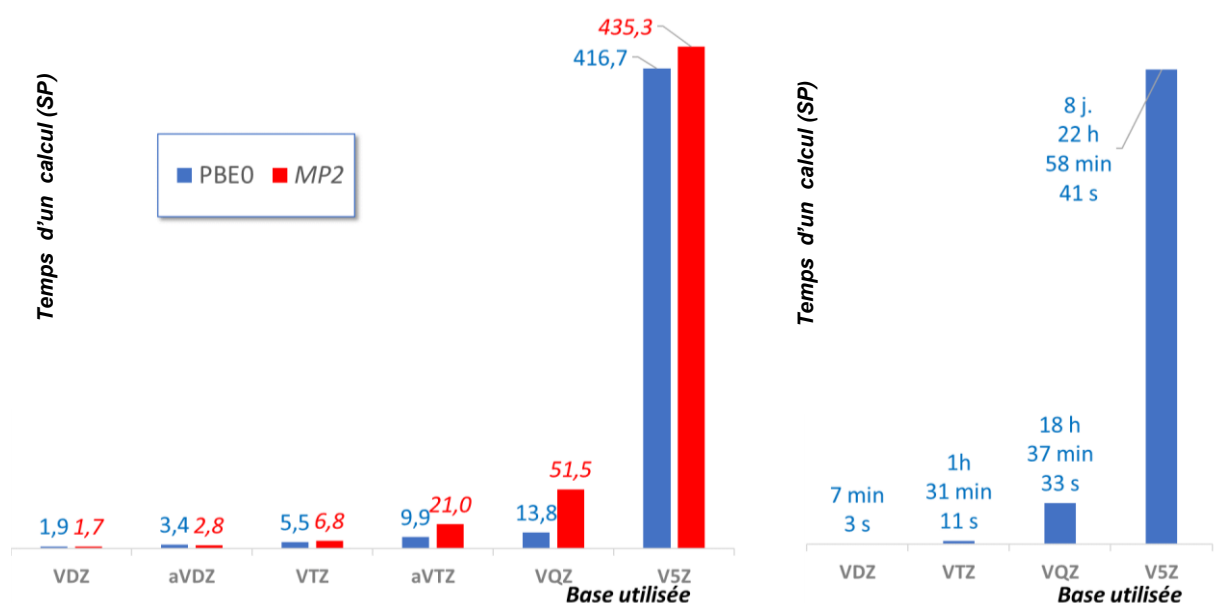


Schéma 51 : Evolution du temps d'un calcul SP en fonction de la méthode et de la base
à gauche : pour BiH₃ ; à droite : pour BiPh₃

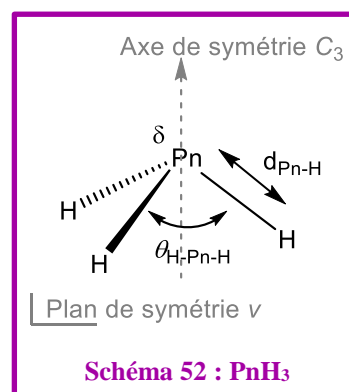
Ces 3 séries (15 molécules : PnH₃, PnMe₃ et PnPh₃, avec Pn : N, P, As, Sb, Bi) seront analysées sous l'angle de la géométrie, des charges atomiques, des OAs et OMs mais également en analysant d'autres grandeurs chimiques telles que le potentiel chimique (électronique) et la dureté chimique. Enfin nous évaluerons aussi les barrières d'inversion pyramidale de ces 3 séries. Cette étude préalable permettra aussi de valider le niveau de théorie (méthodes, bases, pseudopotentiels) pour l'étude des organobismuths après comparaison des données expérimentales.

II. Positionnement du bismuth par rapport aux autres pnictogènes

Le choix retenu est de discuter des géométries et des charges au sein de chaque série séparément en comparant les résultats théoriques avec des données structurales expérimentales. Cela permettra à terme de sélectionner une méthode pour la suite de ce travail. De manière à expliciter certaines originalités structurales présentes uniquement dans telle ou telle famille, nous serons amenés à analyser les résultats des analyses NBO.

1. PnH₃

Quelle que soit la méthode ou la base utilisée pour l'optimisation ou l'atome de Pn, les molécules PnH₃ se présentent avec une géométrie pyramidale de symétrie C_{3v} (cf. Schéma 53), en accord avec les valeurs expérimentales déduites de données cristallographiques (par diffraction de rayons X (DRX) ou par diffraction d'électrons en phase gaz (GED)) ou spectroscopiques.



La comparaison des données théoriques et expérimentales permet d'apprécier l'aptitude de chaque méthode à reproduire les valeurs expérimentales et notamment de valider l'utilisation des pseudopotentiels pour l'As, le Sb et le Bi.

Par la suite, les résultats obtenus avec les bases VTZ et *a*VTZ seront décrits. Ces valeurs sont comparées avec celles obtenues expérimentalement. Nous avons remarqué que les résultats acquis avec les bases VTZ et *a*VTZ sont quasi-identiques. Les résultats seront ensuite présentés sous forme de diagrammes, regroupant respectivement les valeurs des longueurs et des angles de liaison calculées en fonction des différentes approches utilisées avec la meilleure base atomique.

a) Longueur de liaison $d_{\text{Pn-H}}$

Les valeurs des longueurs de liaison $d_{\text{Pn-H}}$ calculées et expérimentales sont présentées dans le Tableau 11.

$d_{\text{Pn-H}}$ (Å)	PBE0		M05-2X		MP2		Exp.
	VTZ	<i>a</i> VTZ	VTZ	<i>a</i> VTZ	VTZ	<i>a</i> VTZ	
NH₃	1,013	1,012	1,009	1,008	1,023	1,011	1,012¹⁵⁶
PH₃	1,422	1,422	1,415	1,415	1,424	1,411	1,421¹⁵⁶
AsH₃	1,521	1,521	1,518	1,518	1,519	1,512	1,511¹⁵⁶
SbH₃	1,711	1,711	1,705	1,704	1,707	1,706	1,712¹⁵⁷
BiH₃	1,792	1,791	1,778	1,778	1,778	1,789	1,778¹⁵⁸

Tableau 11 : Longueurs de liaison $d_{\text{Pn-H}}$ calculées et expérimentales

¹⁵⁶ : Site web du NIST (*National Institute of Standards and Technology*) [En ligne] Disponible sur : <http://cccbdb.nist.gov/exp1x.asp> [Consultée le 24 juillet 2017].

¹⁵⁷ : H.H. Nielsen *J. Chem. Phys.* **1952**, 20, 759.

¹⁵⁸ : W. Jerzembeck, H. Bürger, F. L. Constantin, L. Margulès, J. Demaison *J. Mol. Spectrosc.* **2004**, 226, 24 – 31.

Les différentes méthodes et bases donnent les mêmes résultats, très proches des valeurs expérimentales. Les bases *a*VTZ et VTZ combinées aux deux fonctionnelles PBE0 et M05-2X conduisent à des résultats quasi identiques (à 10^{-3} Å près). L'obtention de valeurs similaires entre ces deux bases n'est pas surprenante car l'ajout de fonctions diffuses dans la base *a*VTZ, censées mieux décrire la modification de la distribution de la charge électronique dans le cas d'anions ou d'autres types d'interactions (hydrogène ou de van der Waals par exemple), n'a pas d'incidence ici.

De manière à mieux visualiser les écarts entre ces valeurs théoriques et expérimentales, ces données (en VTZ uniquement) sont retranscrites sous forme de diagrammes en indiquant la déviation entre la valeur théorique et la valeur expérimentale.

La Figure 17 indique les valeurs expérimentales relevées et l'écart entre la valeur calculée et expérimentale.

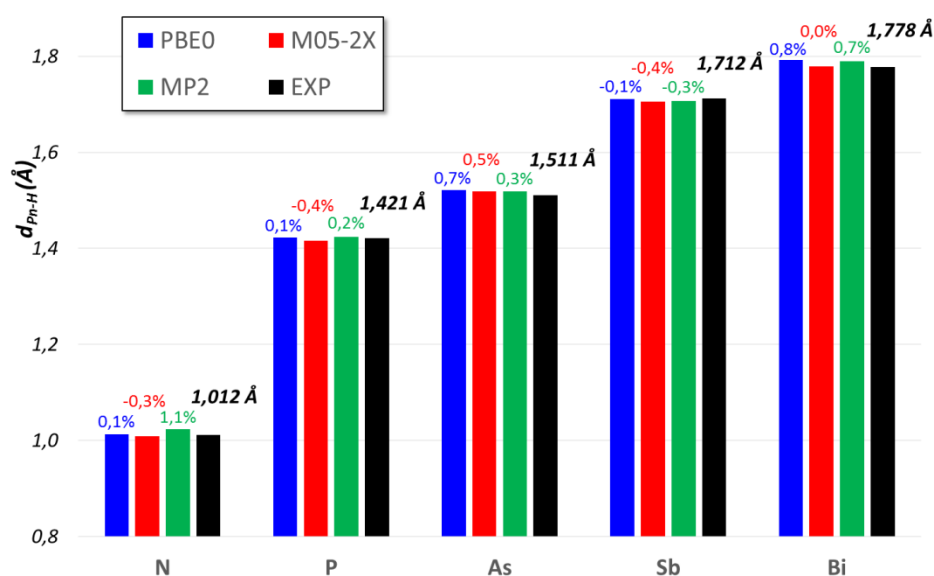


Figure 17 : Longueurs de liaison calculées (en VTZ) et expérimentales pour la série PnH₃

La figure ci-dessus montre, de manière logique, que la longueur de la liaison Pn–H croît avec Z et avec une forte augmentation en passant de NH₃ à PH₃. Il apparaît également bien sur cette figure que toutes les méthodes donnent des résultats relativement proches des valeurs expérimentales, avec un écart maximum 0,8 %.

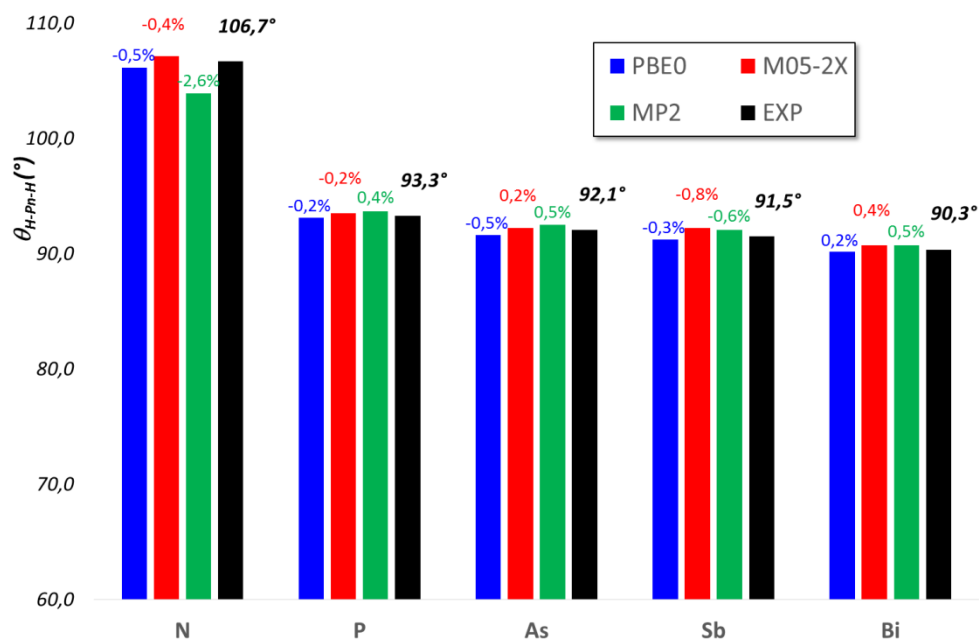
b) Angle de valence $\theta_{\text{H-Pn-H}}$

Les angles de valence $\theta_{\text{H-Pn-H}}$ ont été calculés et aussi comparés à ceux décrits expérimentalement (cf. Tableau 12). Les différentes méthodes et bases montrent également des résultats similaires et cohérents avec les valeurs expérimentales.

$\theta_{\text{H-Pn-H}}$	PBE0		M05-2X		MP2		Exp.
	VTZ	aVTZ	VTZ	aVTZ	VTZ	aVTZ	
NH₃	106,15	106,87	107,10	107,68	103,90	105,95	106,67 ¹⁵⁶
PH₃	93,09	93,17	93,48	93,54	93,66	93,65	93,30 ¹⁵⁶
AsH₃	91,59	91,63	92,22	92,24	92,51	92,37	92,08 ¹⁵⁶
SbH₃	91,20	91,25	92,24	92,22	92,08	92,06	91,50 ¹⁵⁷
BiH₃	90,18	90,23	90,71	90,76	90,75	90,62	90,32 ¹⁵⁸

Tableau 12 : Angles de liaison $\theta_{\text{H-Pn-H}}$ calculés et expérimentaux

La Figure 18 affiche les valeurs expérimentales relevées ainsi que l'écart entre les valeurs calculées et expérimentales.

Figure 18 : Angles de liaison calculés (en VTZ) et expérimentales pour la série PnH₃ (en degrés)

Les angles de valence $\theta_{\text{H-Pn-H}}$ diminuent avec Z avec un gap plus marqué entre les deux premiers éléments. De l'atome N au Bi, l'angle varie de $\sim 106^\circ$ à $\sim 90^\circ$. Les orbitales atomiques de l'atome de bismuth ne semblent pas être hybridées.

c) *Choix de la méthode*

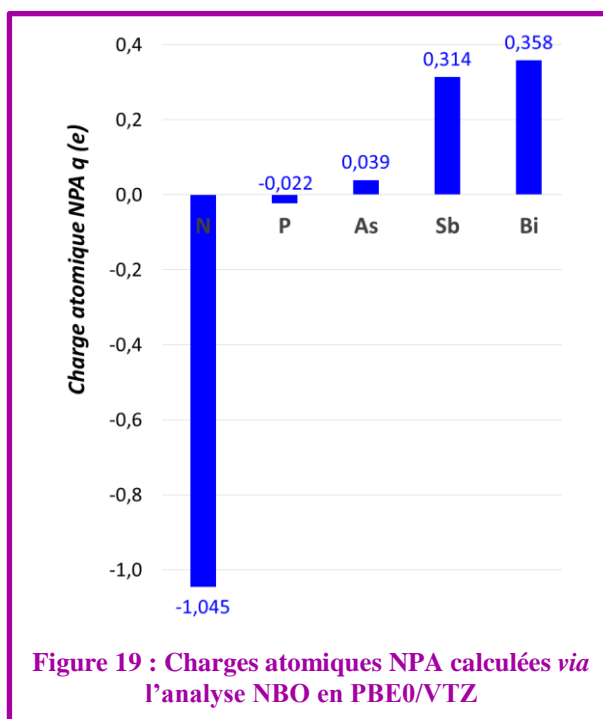
Nous nous sommes basés sur la moyenne des erreurs absolues pour effectuer notre choix de méthode.

Sur les longueurs de liaison Pn–H avec la base VTZ, la déviation moyenne en PBE0 est de 0,36 %, en M05-2X de 0,32%, en MP2 de 0,56 %. Pour les angles de valence $\theta_{\text{H-Pn-H}}$ avec la base VTZ, la déviation moyenne en PBE0 est de 0,34 %, en M05-2X de 0,40%, en MP2 de 0,92 %.

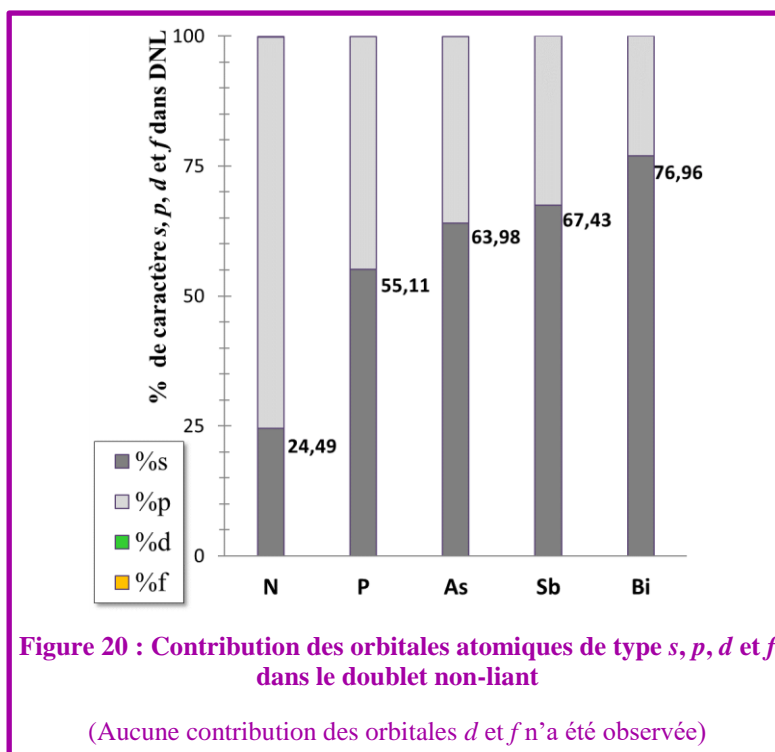
La moyenne des déviations moyennes est en faveur de PBE0 : on obtient 0,35% pour PBE0 ; 0,36% pour M05-2X et 0,74% pour MP2. Notre choix de méthode se dirige donc vers PBE0.

d) *Analyse NBO*

Pour mieux cerner la structure (électronique) de ces composés, nous avons calculé les charges atomiques NPA (q) des atomes de chaque système à l'aide de l'analyse NBO en PBE0/VTZ (cf. Figure 19). La charge portée par le Pn augmente quand Z augmente, de ce fait celui-ci devient de moins en moins électro-négatif. A noter que la charge qui est fortement négative pour l'azote, est quant à elle, assez positive pour l'antimoine et le bismuth. De plus, cette étude de charge atteste également du caractère métallique du bismuth.



L'évolution de l'hybridation du doublet non-liant traduit bien le fait que l'angle $\theta_{\text{H-Pn-H}}$ se ferme en descendant dans le tableau périodique. Celui-ci passe d'une hybridation proche de sp^3 pour l'azote, à un très fort caractère s pour le Bi pour lequel les proportions des caractères s et p sont inversées. Le corollaire de cette observation est que le



pourcentage de caractère p de l'atome de Pn dans la liaison Pn-H augmente en descendant dans le tableau périodique : N : 74,56% ; P : 84,29% ; As : 87,64% ; Sb : 88,82 % et Bi : 92,08%.

e) Energies des orbitales moléculaires de la liaison Pn-H et du doublet non-liant (DNL)

Nous avons représenté dans la Figure 21 un diagramme avec les énergies des OMs associées au DNL (η) du Pn et à la liaison Pn-H (σ et σ^*). La Figure 21 fait également apparaître la HOMO et la LUMO.

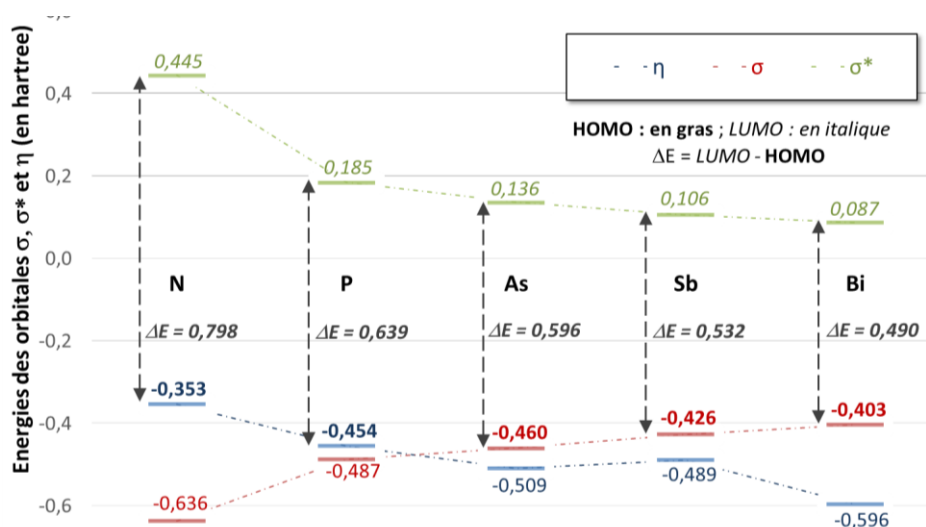


Figure 21 : Energies des OMs associées au doublet non-liant et à la liaison Pn-H

On observe que : (i) l'énergie de l'orbitale σ augmente quand Z augmente, à l'inverse de (ii) l'énergie de l'orbitale σ^* qui diminue. De même que l'orbitale σ^* , (iii) l'énergie de l'orbitale η du DNL diminue quand Z augmente. Ces variations d'énergie sont expliquées par le fait qu'au sein de l'orbitale η du DNL, quand Z augmente, le caractère p diminue, à l'opposé du caractère s qui augmente (cf. Figure 20). Et inversement, au sein de l'orbitale $\sigma_{\text{Pn-H}}$, de N au Bi, le caractère p augmente tandis que le caractère s diminue (cf. Figure 20). Or l'énergie des OAs de type s sont plus basses en énergie que celles des OAs de type p . Par conséquent, de l'atome N au Bi, l'énergie de l'orbitale η du DNL baisse et l'énergie de l'orbitale σ augmente.

De plus, il est intéressant de remarquer que la valeur de l'énergie de l'orbitale η (Sb) se démarque puisqu'elle est légèrement plus haute que η (As), alors que lors de l'étude des autres paramètres, l'atome de Sb suivait la tendance.

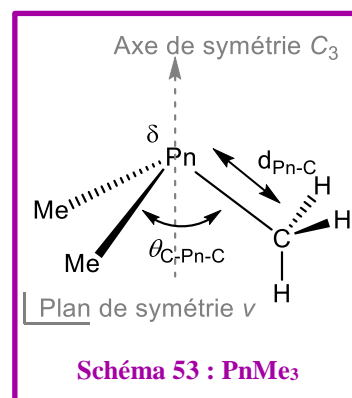
2. PnMe_3

La famille PnMe_3 a été analysée de manière analogue à la famille PnH_3 . Le traitement de la géométrie et des charges atomiques est détaillé ci-dessous. Les autres paramètres seront analysés plus loin dans ce travail en s'attachant à comparer également les trois familles entre elles.

Les résultats des optimisations de géométrie sont résumés dans le Schéma 54 et sont assez similaires à ceux de la famille de PnH_3 . Les molécules présentent également une géométrie trigonale pyramidale de symétrie C_{3v} .

a) Longueur de liaison $d_{\text{Pn-C}}$

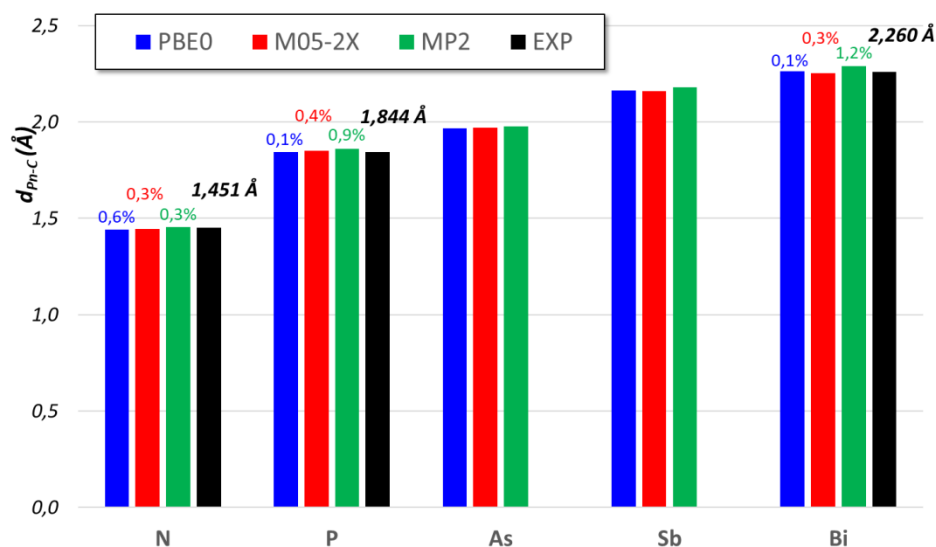
Le Tableau 13 récapitule les longueurs de liaison $d_{\text{Pn-C}}$ théoriques et expérimentales. Si l'on compare les méthodes, les valeurs calculées sont bien en accord avec les valeurs expérimentales. Les calculs effectués avec la base $a\text{VTZ}$ et VTZ conduisent à des résultats comparables (à 10^{-3} Å près), quelle que soit l'approche choisie.



$d_{\text{Pn-C}} (\text{Å})$	PBE0		M05-2X		MP2		Exp.
	VTZ	<i>a</i> VTZ	VTZ	<i>a</i> VTZ	VTZ	<i>a</i> VTZ	
NMe ₃	1,443	1,443	1,446	1,448	1,456	1,452	1,451 ¹⁵⁶
PMe ₃	1,845	1,845	1,851	1,850	1,860	1,860	1,844 ¹⁵⁹
AsMe ₃	1,967	1,967	1,971	1,970	1,976	1,976	-
SbMe ₃	2,162	2,161	2,161	2,160	2,180	2,180	-
BiMe ₃	2,261	2,260	2,253	2,251	2,288	2,288	2,260 ¹⁶⁰

Tableau 13 : Longueurs de liaison $d_{\text{Pn-C}}$ calculées et expérimentales

Ces données (en VTZ uniquement) sont retranscrites dans la Figure 22 ci-dessous en mettant en évidence la déviation entre la valeur théorique et la valeur expérimentale.

Figure 22 : Longueurs de liaison Pn-C calculées (en VTZ) et expérimentales pour la série PnMe₃

La même tendance est observée entre les différentes méthodes à savoir l'allongement progressif de la liaison Pn–C le long du groupe (de N au Bi), comme pour la série PnH₃.

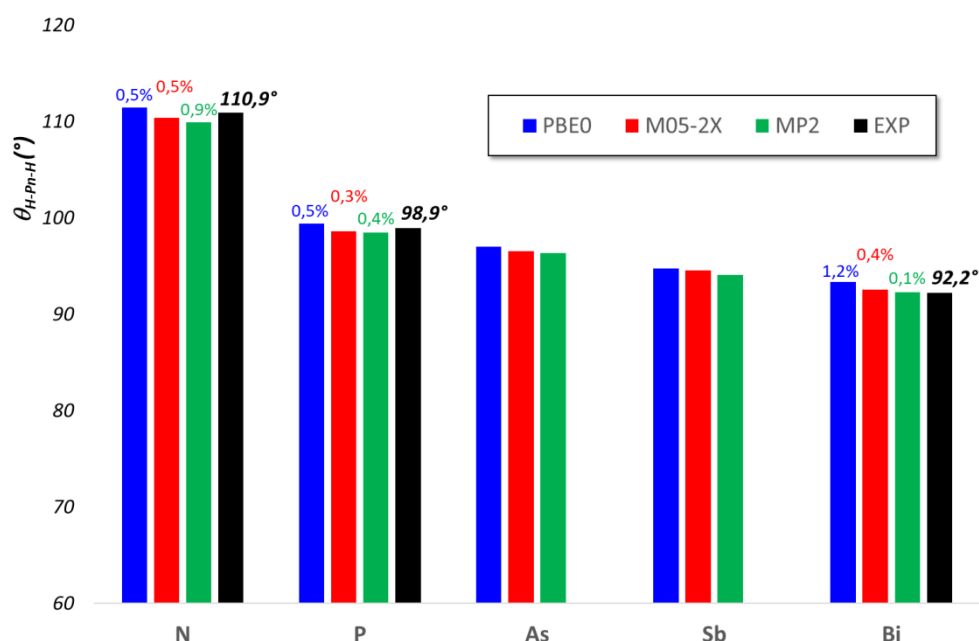
b) Angle de valence $\theta_{\text{C-Pn-C}}$

Les angles de valence $\theta_{\text{C-Pn-C}}$ des molécules optimisées ont été relevés et comparés quand cela était possible aux valeurs expérimentales (cf. Tableau 14 et Figure 23)

¹⁵⁹ : L. I. Grekov, D. P. Kalinkin, A. O. Litinskii *Russian Journal of General Chemistry* **2011**, *81*, 1111 – 1119.

¹⁶⁰ : S. Schultz, A. Kuczkowski, D. Bläser, C. Wölper, G. Jansen, R. Haack *Organometallics* **2013**, *32*, 5445 – 5450.

θ_{C-Pn-C}	PBE0		M05-2X		MP2		Exp.
	VTZ	<i>a</i> VTZ	VTZ	<i>a</i> VTZ	VTZ	<i>a</i> VTZ	
NMe ₃	111,44	111,47	110,36	110,37	109,94	109,97	110,90 ¹⁵⁶
PMe ₃	99,42	99,47	98,58	98,67	98,50	98,50	98,90 ¹⁵⁹
AsMe ₃	97,01	97,03	96,51	96,51	96,30	96,31	-
SbMe ₃	94,76	94,77	94,51	94,50	94,10	94,10	-
BiMe ₃	93,31	93,33	92,54	92,53	92,29	92,29	92,20 ¹⁶⁰

Tableau 14 : Angles de liaison θ_{C-Pn-C} calculés et expérimentaux (en degrés)Figure 23 : Angles de liaison calculés (en VTZ) et expérimentaux pour la série PnMe₃

Les valeurs obtenues en VTZ et *a*VTZ sont quasi-identiques et très proches des valeurs expérimentales. La fonctionnelle PBE0 reste la plus performante comme pour PnH₃.

c) Choix de la méthode

Sur les longueurs de liaison Pn–C, la déviation moyenne entre la valeur calculée et la valeur expérimentale est de 0,27 % en PBE0/VTZ, de 0,33 % en M05-2X/VTZ et de 0,80% en MP2/VTZ. En moyenne sur les angles de valence, la déviation est de 0,49 % en PBE0, de 0,43 % en M05-2X et de 0,46 % en MP2.

La moyenne des déviations est très légèrement en faveur de M05-2X (0,37 %) devant PBE0 (0,38 %) et MP2 (0,63 %). Nous avons malgré tout choisi de ne considérer par la suite

que la fonctionnelle PBE0 du fait de la faible différence avec M05-2X et de manière à rester en adéquation avec l'approche adoptée pour la famille PnH₃.

d) Analyse NBO

L'analyse des charges atomiques NPA dans cette série indique qu'excepté l'azote, tous les pnictogènes de cette série sont porteurs d'une charge partielle positive assez marquée dont la valeur croit du haut vers le bas (du P au Bi). Cela atteste encore plus du caractère métallique du Bi.

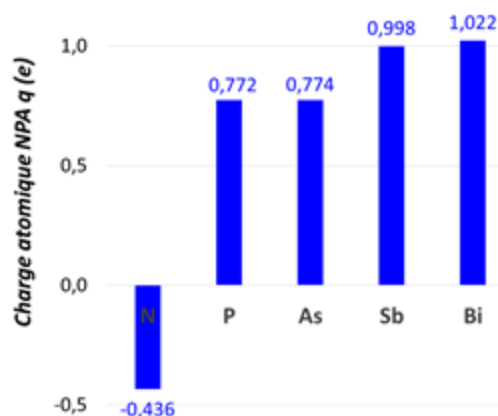


Figure 24 : Charges atomiques NPA calculées via la méthode NBO au niveau PBE0/VTZ pour la série PnMe₃

Dans cette famille également, l'évolution du caractère *s* du doublet non liant explique l'évolution de l'angle θ_{C-Pn-C} . L'évolution est cependant ici plus marquée. Le caractère *s* du DNL dans NMe₃ est plus faible que dans NH₃ et ce caractère *s* dans BiMe₃ est plus important que dans BiH₃.

L'analyse des autres paramètres sera directement effectuée en comparaison avec les autres familles.

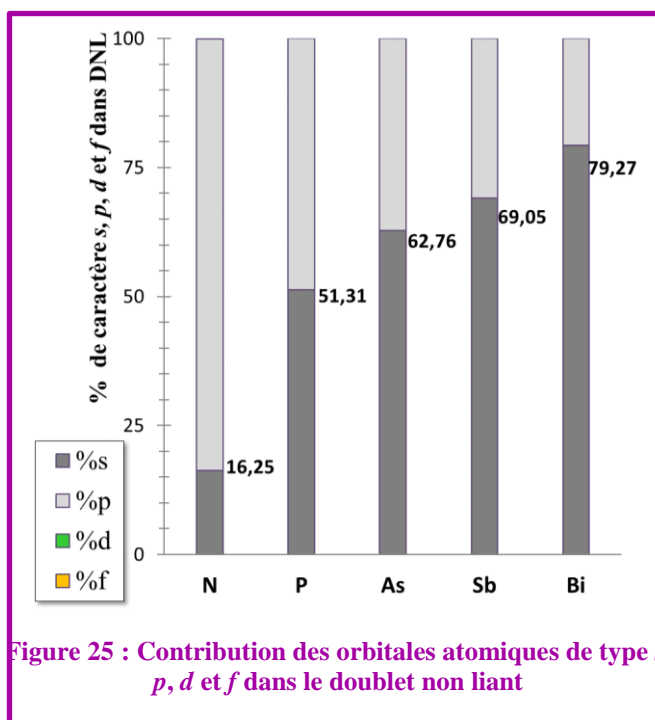


Figure 25 : Contribution des orbitales atomiques de type *s*, *p*, *d* et *f* dans le doublet non liant

3. PnPh_3

La série PnPh_3 n'a pu être étudiée que par DFT, la méthode MP2 étant trop coûteuse au vu de la taille de ces systèmes abordés. Seuls les résultats obtenus en PBE0/VTZ et M05-2X/VTZ seront discutés.

Les structures optimisées sont de symétrie C_3 . Les phényles sont légèrement inclinés par rapport à l'axe de symétrie formant comme une hélice de bateau à 3 pales. Les structures optimisées en PBE0/VTZ sont représentées dans la Figure 26 : la structure de NPh_3 est presque plane, alors que le reste de la série adopte une géométrie pyramidale.

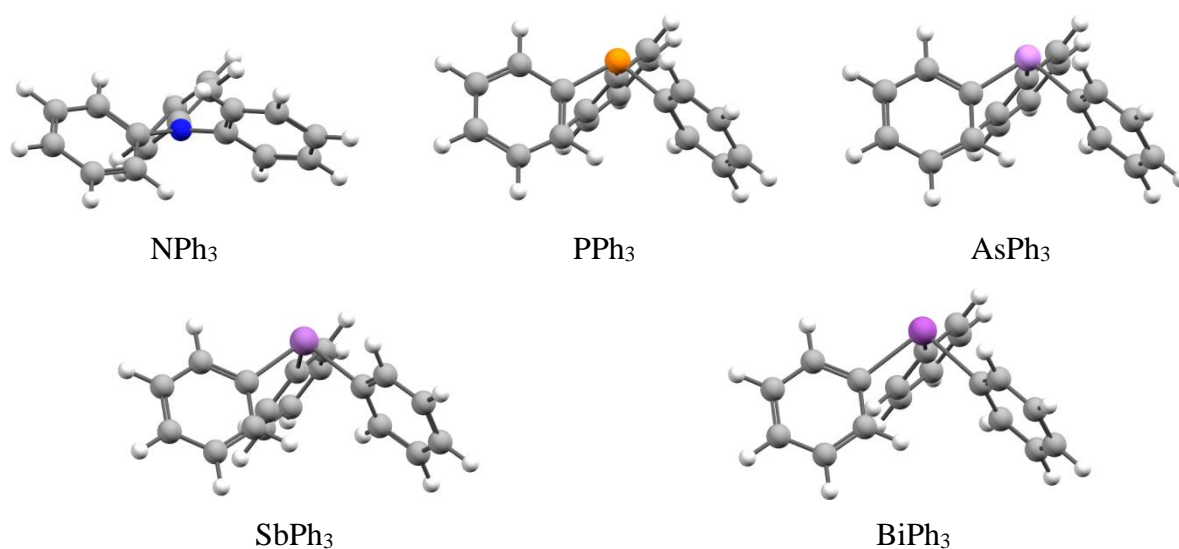


Figure 26 : Structures optimisées de la série PnPh_3 au niveau PBE0/VTZ

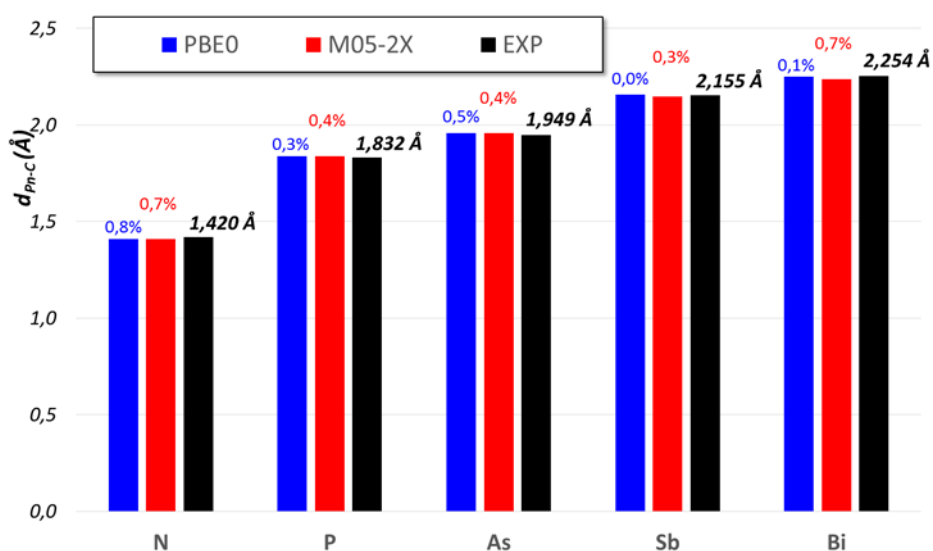
a) *Longueur de liaison $d_{\text{Pn-C}}$*

Dans le Tableau 15, les longueurs de liaisons $d_{\text{Pn-C}}$ calculées (uniquement par DFT avec la base atomique $cc-pVTZ$) et expérimentales sont détaillées. Les valeurs théoriques et empiriques sont relativement proches.

$d_{\text{Pn-C}} (\text{Å})$	PBE0	M05-2x	Exp.
	VTZ	VTZ	
NPh ₃	1,409	1,410	1,420 ¹⁶¹
PPh ₃	1,837	1,840	1,832 ¹⁶²
AsPh ₃	1,959	1,958	1,949 ¹⁶³
SbPh ₃	2,156	2,149	2,155 ¹⁶⁴
BiPh ₃	2,252	2,238	2,254 ¹⁶⁵

Tableau 15 : Longueurs de liaison $d_{\text{Pn-H}}$ calculées et expérimentales

L'analyse des longueurs de liaison dans la Figure 27 ci-dessous, montre une augmentation de la liaison Pn–C (NPh₃ → BiPh₃).

Figure 27 : Longueurs de liaison calculées (en VTZ) et expérimentales pour la série PnPh₃

b) Angle de valence $\theta_{\text{C-Pn-C}}$

Le Tableau 16 ci-dessous présentent les valeurs calculées et expérimentales des angles de liaison, puis plus bas le diagramme (cf. Figure 28) associé à ces données.

¹⁶¹ : CCDC n° : 660790.

¹⁶² : CCDC n° : 214574.

¹⁶³ : CCDC n° : 1114298.

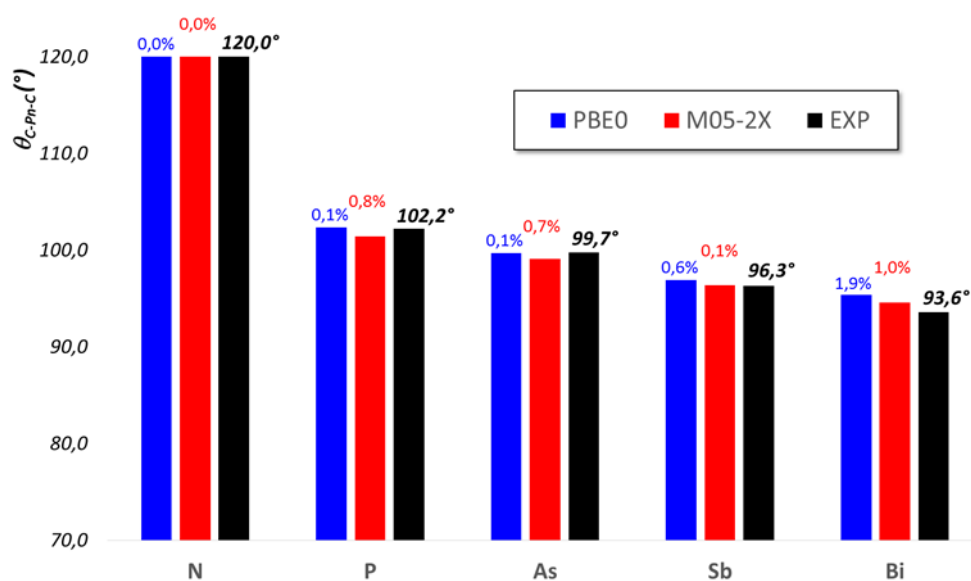
¹⁶⁴ : E. A. Adams, J. W. Kolis, W. T. Pennington *Acta Cryst.* **1990**, C46, 917 – 949.

¹⁶⁵ : L. Bucinsky, D. Jayatilaka, S. Grabowsky *J. Phys. Chem. A* **2016**, 120, 6650 – 6711.

θ_{C-Pn-C}	PBE0	M05-2X	Exp.
	VTZ	VTZ	
NPh ₃	120,00	120,01	120,00 ¹⁶¹
PPh ₃	102,37	101,39	102,23 ¹⁶²
AsPh ₃	99,69	99,06	99,74 ¹⁶³
SbPh ₃	96,89	96,39	96,30 ¹⁶⁴
BiPh ₃	95,37	94,55	93,60 ¹⁶⁵

Tableau 16 : Angles de liaison θ_{C-Pn-C} calculés et expérimentaux

Nous remarquons que la variation de l'angle de valence θ_{C-Pn-C} suit la même tendance que précédemment *i.e* qu'il diminue quand on descend dans la colonne. La diminution est ici plus marquée du fait que dans NPh₃, l'angle θ_{C-Pn-C} vaut 120°.

Figure 28 : Angles de liaison calculés (enVTZ) et expérimentaux pour la série PnPh₃

c) Choix de la méthode

Sur les longueurs de liaison Pn–C, la déviation moyenne entre la valeur calculée et expérimentale est de 0,34% en PBE0/VTZ et de 0,50% en M05-2X/VTZ. En moyenne sur les angles de valence, la déviation est de 0,54% pour PBE0 et de 0,52% pour M05-2X.

La moyenne des déviations moyennes est similaire pour PBE0 (0,44%) et M05-2X (0,51%).

d) Analyse NBO

Comme pour la série des PnMe_3 , l'analyse des charges NPA (cf. Figure 29) montre que seul l'atome d'azote porte une charge partielle négative et que tous les autres Pn portent une charge partielle positive. Comme pour la famille PnMe_3 , l'augmentation de la charge nette n'est pas progressive : les charges de P et As étant similaires, tout comme celles de Sb et Bi.

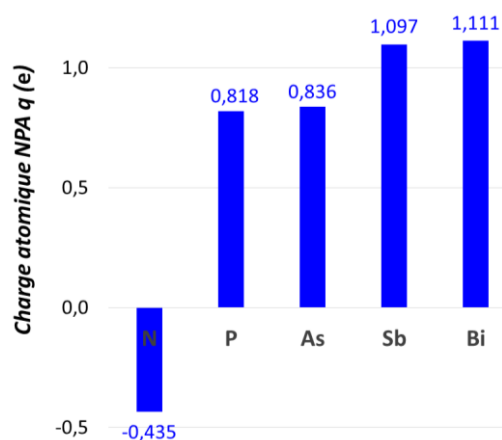


Figure 29 : Charges atomiques NPA calculées *via* la méthode NBO au niveau PBE0/VTZ pour la série PnPh_3

La figure de répulsion autour de l'azote est ici bien expliquée par le fait que le doublet non liant soit placé dans une orbitale p et donc disponible pour partager ses électrons avec d'autres atomes. En revanche pour les autres atomes, le pourcentage d'orbitale s dans le DNL est très important voir majoritaire (cf. Figure 30). La délocalisation du DNL peut être chiffrée par les énergies de transfert de charge $\eta_{Pn} \rightarrow \pi_{CC}^*$ extraites de l'analyse NBO (cf. Figure 31). Si l'on considère que le DNL est totalement délocalisé pour N, on peut approximer que le DNL de P l'est à environ 11%, d'environ 5% pour l'As, d'environ 2% pour le Sb, et guère plus de 1% pour le Bi.

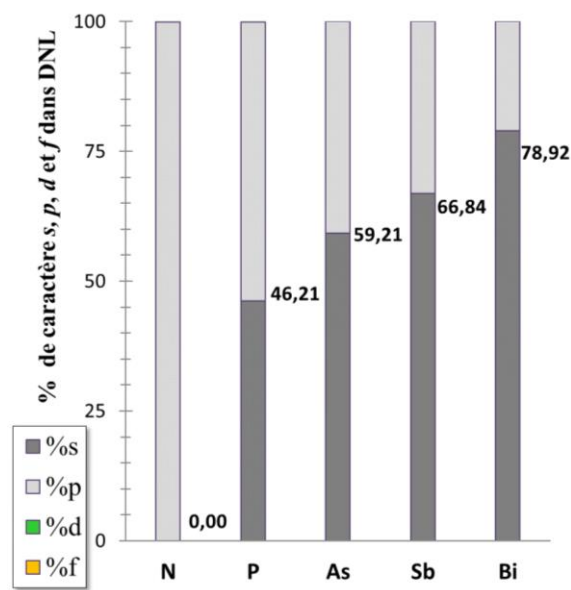


Figure 30 : Contribution des orbitales atomiques de type *s*, *p*, *d* et *f* dans le doublet non liant (avec aucune contribution des OAs *d* et *f*)

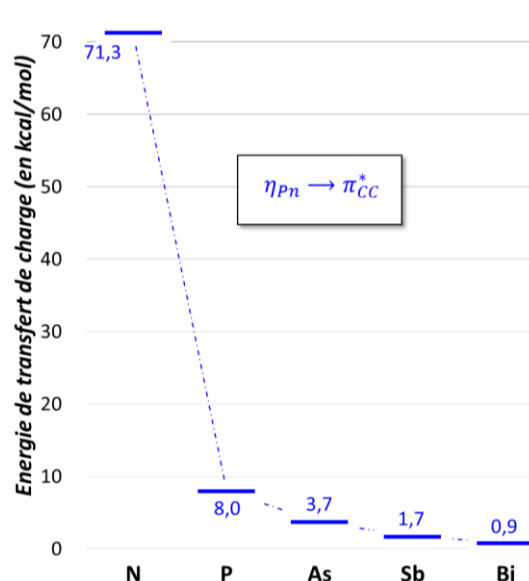


Figure 31 : Energies de transfert de charge $\eta_{Pn} \rightarrow \pi_{CC}^*$ extrait de l'analyse NBO dans la série $PnPh_3$

4. Choix de la méthode

Sur les 3 familles, voici les moyennes des déviations observées pour les deux fonctionnelles de DFT utilisées dans notre étude. Bien que la moyenne des déviations soit légèrement en faveur de PBE0, cette étude montre que PBE0 et M05-2X sont équivalents.

Série	PnH ₃		PnMe ₃		PnPh ₃		Moyenne
Paramètre / Fonctionnelle	d _{Pn-H}	θ _{H-Pn-H}	d _{Pn-C}	θ _{C-Pn-C}	d _{Pn-C}	θ _{C-Pn-C}	
PBE0 /	0,36%	0,34%	0,27%	0,49%	0,34%	0,54%	0,39%
M05-2X	0,32%	0,40%	0,33%	0,43%	0,50%	0,52%	0,42%

Tableau 17 : Moyennes des déviations observées entre les valeurs théoriques et expérimentales entre les fonctionnelles de DFT PBE0 et M05-2X

La suite de notre étude sera donc effectuée en utilisant comme méthode d'optimisation : PBE0/cc-pVTZ.

5. Energies des orbitales moléculaires

a) Du doublet non liant

Le doublet non liant est un facteur commun à toutes les structures. La Figure 32 indique que ce DNL est de plus en plus bas en énergie quand on descend dans la colonne de N au Bi. Cela s'explique par le fort caractère *s* de son orbitale η et les effets relativistes : avec des contractions plus importantes des orbitales *s* par rapport aux autres orbitales.

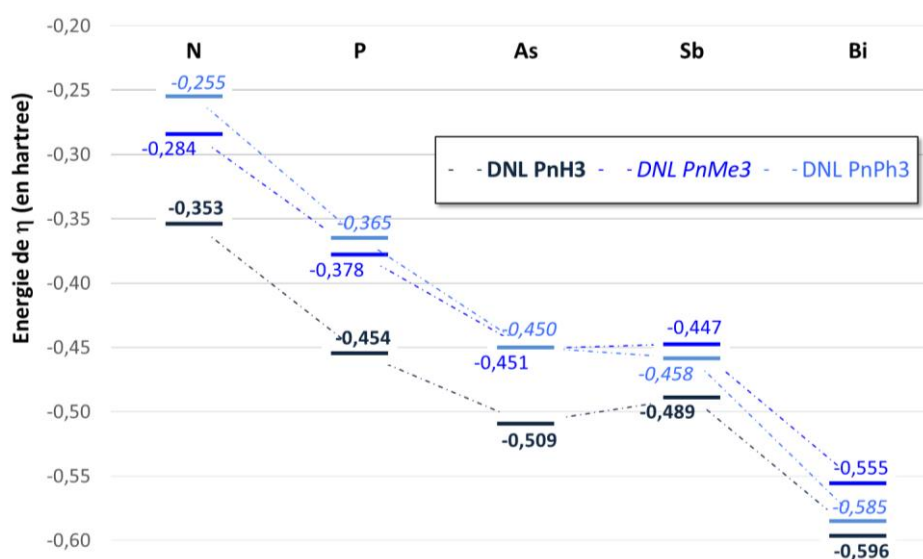


Figure 32 : Energies des OM associées au DNL pour les trois séries PnH₃, PnMe₃ et PnPh₃

b) De la liaison Pn–C

La Figure 33 indique que l'énergie des orbitales σ de la liaison C–Bi augmente en descendant dans la colonne de N au Bi. Ceci est le corollaire de ce qui a été vu précédemment sur le doublet non liant. Plus le pourcentage de caractère *s* du doublet non liant augmente, plus le pourcentage de caractère *p* de l'orbitale σ du Bi impliquée dans la liaison C–Bi augmente. Or les OAs *p* sont moins stabilisées que les OAs *s* par les effets relativistes.

Pour le même Pn, le fait que les orbitales impliquées dans la liaison σ_{C-Pn} soient globalement plus basses en énergie pour la série PnPh₃ par rapport à la série PnMe₃, s'explique par l'état d'hybridation du C. En effet, dans la série PnPh₃, celui-ci est de type sp^2 , raccourcissant donc les liaisons C–Pn par rapport aux liaisons C–Pn dans le cas des PnMe₃ où le carbone est hybridé de type sp^3 .

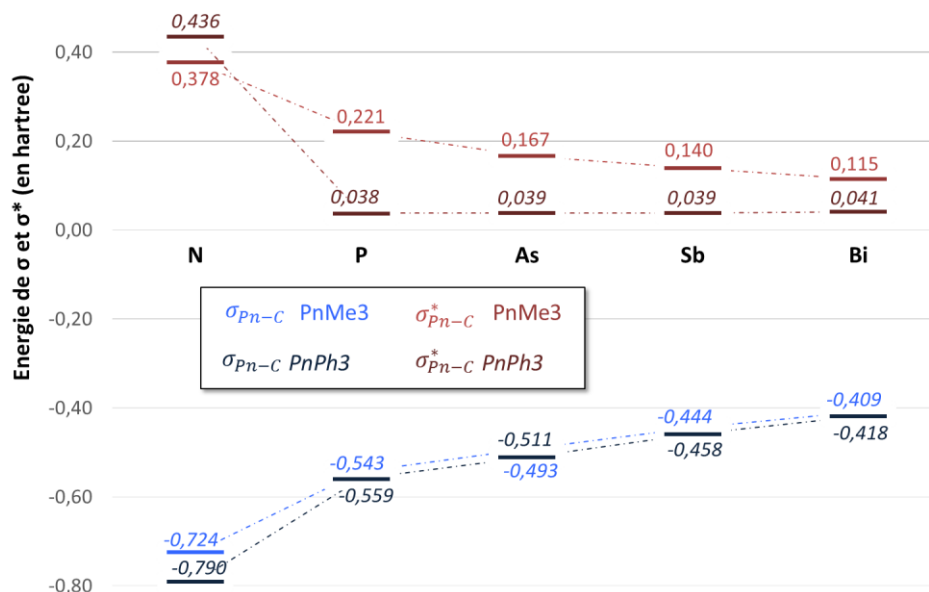


Figure 33 : Energies des OM associées à la liaison Pn-C pour les séries PnMe₃ et PnPh₃

6. Indices de réactivité

L'énergie de première ionisation I_1 et l'affinité électronique A_e de la série PnH₃ ont tout d'abord été déterminées afin d'estimer par la suite la dureté chimique η et le potentiel chimique μ de ces espèces. La détermination de ces paramètres nécessite l'optimisation des cations et anions radicalux associés (cf. [Le potentiel chimique \(\$\mu\$ \) et l'électronégativité \(\$\chi\$ \)](#), p. 68 et [La dureté \(\$\eta\$ \) et la mollesse \(S\)](#), p. 69). Seuls les résultats obtenus avec les bases VTZ et a VTZ avec la méthode PBE0 seront détaillés dans les graphes qui suivent. En effet, si pour un système neutre, les bases VTZ sont satisfaisantes, sur un système anionique radicalaire, les bases a VTZ peuvent avoir de l'importance du fait que l'électron supplémentaire occupera une orbitale diffuse.

a) Potentiel de 1^{ère} ionisation I_1

La Figure 34 qui montre l'évolution du potentiel de première ionisation I_1 pour les 3 familles de l'étude, indique assez clairement que I_1 varie peu selon la base atomique utilisée (VTZ ou a VTZ). L'emploi d'une base diffuse ne semble donc pas réellement justifié ici. La seule différence notable de ce résultat entre les bases VTZ et a VTZ est observée pour la plus petite des molécules de l'étude (NH₃, 0,9 % de déviation). En général, la différence n'excède pas 0,4 %.

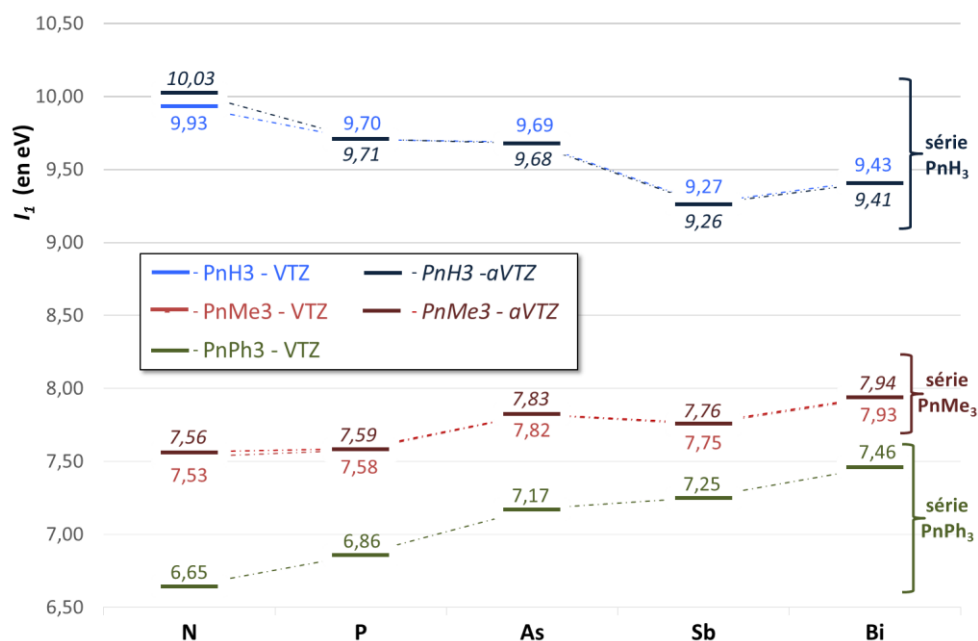


Figure 34 : Potentiels de 1^{ère} ionisation déterminés pour les séries PnH₃, PnMe₃ et PnPh₃

Au sein de chaque famille, une analyse a été faite et décrite ci-dessous :

❖ PnH₃

Pour la série PnH₃, le potentiel de première d’ionisation diminue en descendant dans la famille des Pn (exception faite une fois encore du dérivé de Sb). I_1 diminue avec l’électronégativité de l’atome central. Nous remarquerons que l’antimoine fait une nouvelle fois preuve d’un comportement particulier.

❖ PnMe₃

Par rapport à la série précédente, ici l’ordre des potentiels de première ionisation est inversé, c’est-à-dire qu’ils augmentent le long de la famille des Pn (à l’exception de SbMe₃ qui, une fois de plus, « casse » cette tendance). Il paraît alors dans ce cas difficile de retirer un électron sur BiMe₃ comparé aux autres espèces.

❖ PnPh₃

Tout comme la série PnMe₃, l’énergie d’ionisation croît avec Z dans la colonne.

b) Affinité électronique A_e

La Figure 35 qui représente l’affinité électronique pour les 3 familles montre sans ambiguïté que cette grandeur varie beaucoup selon la base utilisée VTZ ou aVTZ. L’emploi de la base aVTZ semble justifié dans ce cas-ci. En effet, pour les deux familles PnH₃ et PnMe₃ pour qui cette base a été employée, il existe une différence notable entre les résultats

en VTZ et en *a*VTZ. L'écart entre les deux bases diminue plus on va vers les atomes lourds : de 2,26 à 0,38 eV pour PnH₃ et de 1,96 à 0,53 eV pour PnMe₃. L'application de la base *a*VTZ s'avère pertinente car en l'absence de fonctions diffuses, la différence entre les espèces au sein d'une même famille est élevée, et vaut entre N et Bi : 2,13 eV pour le PnH₃ et 1,46 eV pour le PnMe₃. En les incluant, l'écart tombe à 0,25 eV pour PnH₃ et 0,03 eV pour PnMe₃. Cette divergence paraît logique car le calcul de cette grandeur implique l'énergie de l'espèce anionique.

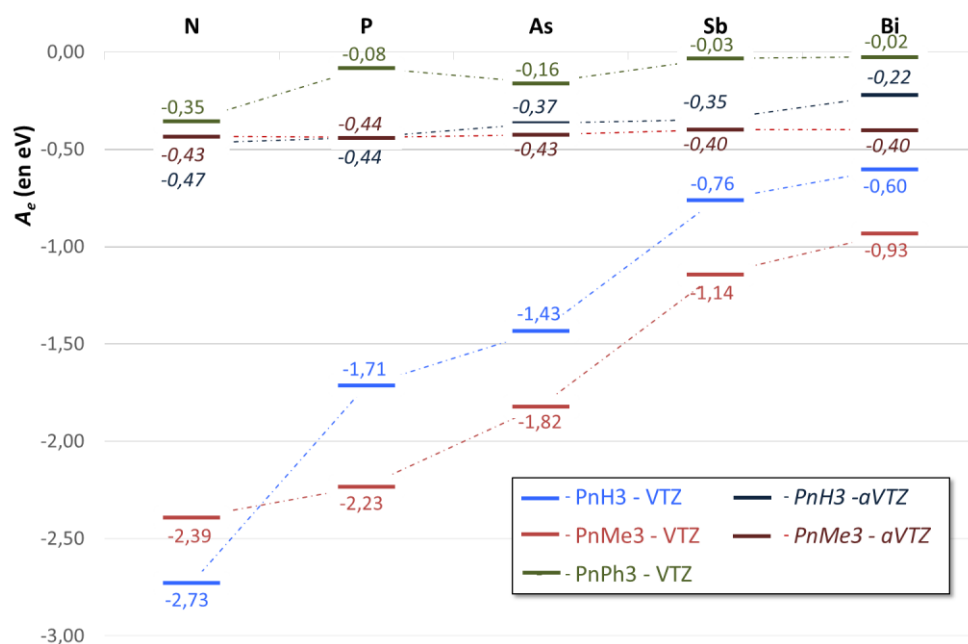


Figure 35 : Affinités électroniques calculées pour les séries PnH₃, PnMe₃ et PnPh₃

Les valeurs sont négatives car l'anion formé est moins stable que la forme neutre, ce qui signifie qu'il faut fournir de l'énergie à la molécule pour lui fournir un électron. De plus, les valeurs d'affinité électronique sont faibles car ces composés possèdent une certaine stabilité due au demi-remplissage de la sous-couche électronique (ns^2np^3) ainsi l'ajout d'un électron supplémentaire déstabilise le système.

L'analyse effectuée au sein de chaque famille est la suivante :

❖ PnH₃

Si nous ne considérons pas la divergence entre les deux bases, nous constatons que la tendance est similaire entre ces deux dernières avec une diminution de la valeur absolue de l'affinité électronique le long de la famille. Bien que d'ordinaire cette grandeur doive diminuer en descendant le long d'un groupe, puisque les couches périphériques sont de moins en moins liées au noyau, dans ce cas il est difficile de justifier cette tendance. Par ailleurs, expérimentalement la plupart des éléments échappent à cette tendance, et montrent une

affinité électronique supérieure à celle de l'atome situé au-dessus d'eux dans le tableau périodique.

❖ PnMe_3

Si l'on considère les valeurs absolues d'affinité électronique, on constate que celles-ci diminuent le long de la colonne.

❖ PnPh_3

Dans cette série, les valeurs absolues des affinités électroniques sont plus faibles que celles notées dans les deux précédentes familles. A l'exception de l'atome d'arsenic, la tendance montre une diminution de l'affinité électronique en descendant dans cette famille.

La capture d'un électron au sein de ces familles est non favorable, les molécules ont des difficultés à être sous forme d'anion. Ph_3Bi est la molécule qui présente le moins de difficultés à l'inverse de NH_3 .

c) Dureté chimique η

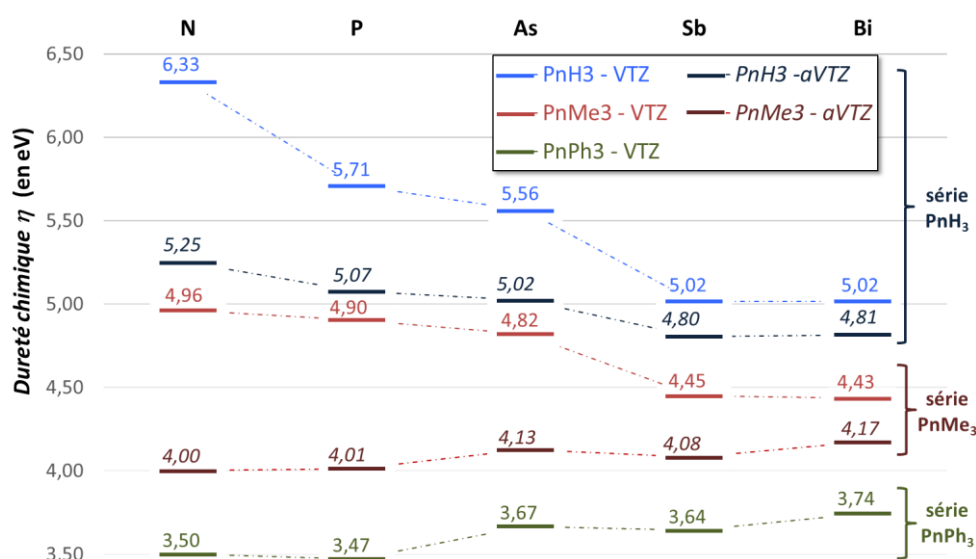


Figure 36 : Duretés chimiques déterminées pour les séries PnH_3 , PnMe_3 et PnPh_3

Dans le cas de la série PnH_3 , les deux bases donnent la même tendance à savoir une diminution de la dureté chimique en descendant dans la famille des Pn. Cependant dans la série PnMe_3 , la base VTZ montre une diminution comme pour PnH_3 alors que pour la base $a\text{VTZ}$ la tendance est inversée, avec une augmentation le long de la colonne (l'atome d'antimoine sort de cette tendance).

Dans la série PnPh_3 pour l'unique base utilisée VTZ, la tendance fluctue mais Ph_3Bi montre la valeur de dureté la plus élevée de la série.

d) Potentiel chimique μ

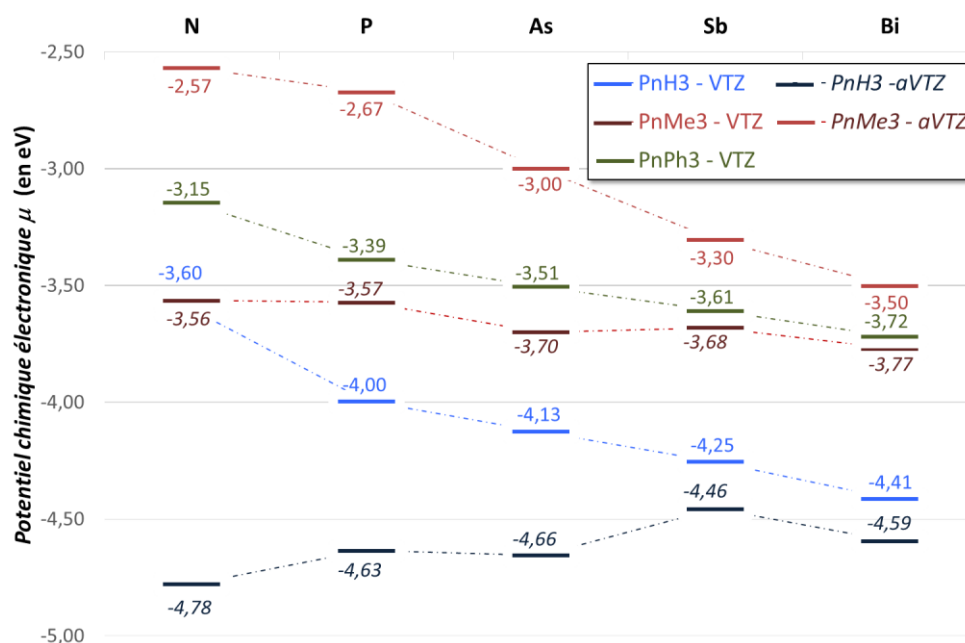


Figure 37 : Potentiels chimiques électroniques déterminés pour les séries PnH_3 , PnMe_3 et PnPh_3

Avec la base VTZ, on constate qu'au sein de chaque série toutes les valeurs diminuent de long de la famille de Pn. Les valeurs les plus hautes sont dans la série PnMe_3 , suivi de la série PnPh_3 puis PnH_3 .

Avec la base aVTZ, il est plus difficile de comprendre la tendance. En effet pour PnH_3 , la tendance est opposée à celle observée en VTZ puisque l'on constate une augmentation du potentiel chimique de N à Sb puis celle-ci retombe pour BiH_3 . Alors que pour PnMe_3 , cette tendance n'est pas clairement établie dans l'ordre des atomes de la colonne. PMe_3 possède la valeur de potentiel la plus élevée de cette série, alors que Ph_3Bi donne la valeur la plus basse.

III. Inversion pyramidale

1. Introduction

Les composés de type PnR_3 possèdent une géométrie pyramidale trigonale telle que celle-ci puisse s'inverser : on parle alors d'inversion pyramidale. Ce processus fondamental de stéréoisomérisation est souvent comparé à un parapluie qui se retourne. Il a été observé pour la première fois sur la molécule d'ammoniac en 1934 grâce à la spectroscopie micro-onde.¹⁶⁶ Dans le cas des amines (exception faite de la base de Tröger), ce phénomène d'interconversion est très rapide avec des valeurs d'énergies d'activation E_a entre 5 - 10 kcal/mol.^{167,168,169} Cela explique pourquoi les amines $NRR'R''$ substitués par différents groupements ne présentent pas de chiralité stable : les deux formes énantiomères existent mais l'interconversion (inversion de Walden) entre elles, donc la racémisation, est rapide à TA. Cependant, pour les phosphines, les barrières d'énergie d'inversion pyramidale (BIP) sont estimées au-delà de 30 kcal/mol.^{167,168} Cela a notamment permis d'isoler les énantiomères de diverses phosphines P-chirogéniques qui ont pu être utilisées en tant que ligands en catalyse asymétrique.

Beaucoup d'études, certaines théoriques, se sont intéressées à la BIP des composés azotés (substituants très variés sur l'azote) et de certaines phosphines. De rares études concernent l'intégralité de la famille des pnictogènes PnZ_3 ($Z : H$ et $Z : F$). Il en ressort qu'en plus d'être influencé par la nature du centre d'inversion pyramidale, la BIP peut également être contrôlée par d'autres paramètres tels que les substituants portés par le centre d'inversion, la présence d'autres doublets non-liants sur les substituants etc.^{167,170}

Toujours dans le but de placer le Bi dans sa famille et de compenser le manque de connaissances théoriques et expérimentales, nous avons calculé à l'aide de la fonctionnelle PBE0 en utilisant la base *cc-pVTZ*, les BIPs des différentes familles abordées plus haut PnH_3 , $PnMe_3$ et $PnPh_3$. La démarche consiste à examiner dans un premier temps, l'effet de la nature du centre d'inversion puis dans un second temps, l'effet stérique et électronique des groupements (H, Me, Ph).

¹⁶⁶ : C.E. Cleeton *Physical Reviews* **1934**, 45, 234 – 237.

¹⁶⁷ : A. Rauk, L. C. Allen, K. Mislow *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1970**, 9, 400 – 414.

¹⁶⁸ : C. Kölmel, C. Ochsenfeld, R. Ahlrichs *Theor. Chim. Acta* **1991**, 82, 271 – 284.

¹⁶⁹ : J. D. Swalen, J. A. Ibers *J. Chem. Phys.* **1962**, 36, 1914 – 1918.

¹⁷⁰ : C. D. Montgomery *J. Chem. Educ.* **2013**, 90, 661 – 664.

2. Détails computationnels

L'approche a été de modéliser une réaction chimique unimoléculaire athermique en une seule étape, ou le pnictogène de la molécule considérée adopterait un environnement plan dans son état de transition *TS*. Par conséquent, en partant des molécules modélisées précédemment au niveau PBE0/cc-pVTZ (*GS* : *Ground State*), nous avons déterminé la géométrie et l'énergie des états de transition (*TS* : *Transition State*) et vérifié (par IRC) que la géométrie du pnictogène était bien plane et que l'IRC le connectait bien au *GS*.

3. PnH₃

Le Schéma 54 indique le processus d'inversion pyramidale obtenu et la symétrie des *GS* et *TS*.

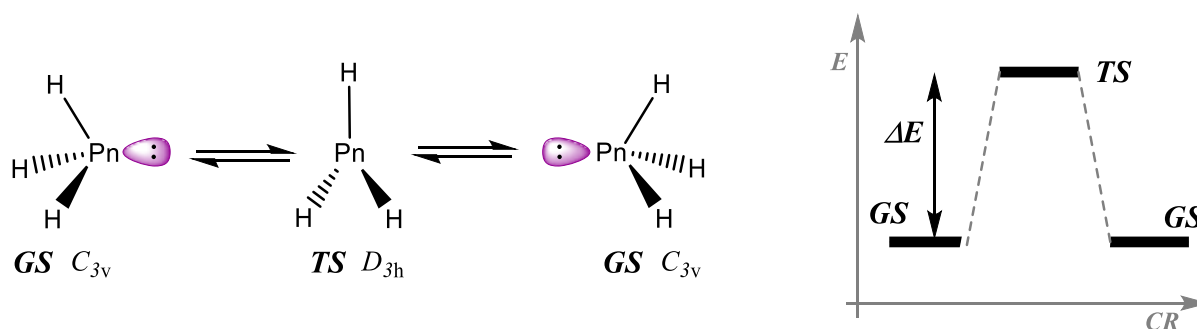


Schéma 54 : Mécanisme d'inversion pyramidale pour PnH₃ via un état de transition trigonal plan (*D*_{3h})

Pour chaque PnH₃ étudié, le Tableau 18 compile les valeurs des BIPs, notées ΔE_{298K} , déterminées à 298 K au niveau PBE0/VTZ, ainsi que la variation de la longueur de liaison Δd_{Pn-H} , des angles de valence $\Delta \theta_{H-Pn-H}$ et du moment dipolaire moléculaire $\Delta \mu$ entre le minimum local représentant la structure pyramidale (*GS*) et de l'état de transition associé à l'inversion (*TS*).¹⁷¹ A titre de comparaison, quand elles existent les valeurs expérimentales sont données entre parenthèses ainsi que des données théoriques de la littérature entre crochets. Le *TS* ayant une géométrie *D*_{3h}, le DNL bascule dans une orbitale *p* pure et les angles de liaison θ_{H-Pn-H} sont strictement équivalents et égaux à 120°.

¹⁷¹ : $\Delta d_{Pn-H} = d_{Pn-H}(GS) - d_{Pn-H}(TS)$ exprimé en Å ; $\Delta \theta_{H-Pn-H} = 120 - \theta_{H-Pn-H}(TS)$ exprimé en ° ; $\Delta \mu = \mu_{PnH_3}(GS) - \mu_{PnH_3}(TS)$ exprimé en Debye.

PnH₃	Paramètre	PBE0/cc-pVTZ
NH₃	ΔE_{298K} (kcal/mol)	4,5 (5,8) ¹⁶⁹ [5,3 – 6,0] ¹⁷²
	Δd_{N-H}	0,018 Å
	$\Delta \theta_{H-N-H}$	13,1 °
	$\Delta \mu$	1,607
PH₃	ΔE_{298K} (kcal/mol)	32,2 (31,5) ¹⁷³ [34,7 – 37,6] ¹⁷²
	Δd_{P-H}	0,037 Å
	$\Delta \theta_{H-P-H}$	20,6 °
	$\Delta \mu$	0,706
AsH₃	ΔE_{298K} (kcal/mol)	40,9 [39,2 – 42,4]
	Δd_{As-H}	0,057 Å
	$\Delta \theta_{H-As-H}$	25,2 °
	$\Delta \mu$	0,236
SbH₃	ΔE_{298K} (kcal/mol)	44,5 [43,9 – 47,8] ¹⁷²
	Δd_{Sb-H}	0,088 Å
	$\Delta \theta_{H-Sb-H}$	25,2 °
	$\Delta \mu$	0,276
BiH₃	ΔE_{298K} (kcal/mol)	59,1 [60,5 ; 64,9] ¹⁷²
	Δd_{Bi-H}	0,022 Å
	$\Delta \theta_{H-Bi-H}$	26,7 °
	$\Delta \mu$	1,064

Tableau 18 : Energies et paramètres structuraux calculés et expérimentaux

Au cours de la réaction la liaison Pn–H se raccourcit. Cela s’explique par la proportion d’orbitale *s* du Pn contribuant à l’orbitale σ_{Pn-H} qui augmente entre le *GS* et le *TS* (% de caractère *s* = 33,3 %). Cet effet est d’autant plus marqué, que dans le *GS*, la liaison Pn–H contient peu d’orbitale *s* à l’inverse du DNL contenant un fort % de caractère *s* (cf. Figure 20, p.124).

Les valeurs d’énergie d’activation ΔE_{298K} montrent clairement que plus l’atome est lourd, plus le phénomène d’inversion pyramidale est difficile. En effet, la barrière d’activation calculée pour NH₃ est seulement comprise de 4,5 kcal/mol, non éloignée de la valeur expérimentale de 5,8 kcal/mol. Cette valeur grimpe brusquement quand on passe à PH₃ avec une valeur calculée d’environ 32 kcal/mol également en accord avec la valeur mesurée expérimentalement. Puis la BIP augmente de façon modérée pour AsH₃ (~41 kcal/mol) et SbH₃ (~45 kcal/mol), mais fortement pour BiH₃ (~59 kcal/mol). Une étude similaire sur la même série de composés menée par S. Nagase¹⁷² a permis de recenser divers travaux

¹⁷² : Nagase, S. General and Theoretical Aspects, in Organic Arsenic, Antimony and Bismuth Compounds 1994, ed. S. Patai, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK.

¹⁷³ : R. E. Weston *J. Am. Chem. Soc.* 1954, 76, 2645 – 2648.

similaires sur la même série de composés avec d'autres méthodes *ab initio* (HF, MP2, CASSCF/SOCI). Nos résultats sont proches de ceux obtenus dans ces précédents travaux et corréleront bien avec l'expérience.

Contrairement à NH_3 , les hydrures lourds peuvent préserver la configuration de leur couche de valence ns^2np^3 dans leur structure pyramidale avec des angles de liaisons de 90. Cela leur confère alors une rigidité qui empêche une rapide interconversion à température ambiante. Le gap d'énergie considérable pour BiH_3 a été justifié par Schwerdtfeger *et al*¹⁷⁴ qui en étudiant aussi la tendance des BIPs dans cette famille, a démontré que des effets relativistes stabilisent plus fortement l'orbitale $6s$ du Bi, requérant alors plus d'énergie lors du mouvement d'inversion de Walden.

En outre, le passage à l'état planaire D_{3h} se fait par le biais d'un changement d'hybridation au sein de la molécule accompagné d'une réduction des liaisons Pn–H notée au-dessus. Or le coût énergétique pour le changement d'hybridation étant bien plus important que celui du raccourcissement des liaisons, la BIP sera plus élevée par rapport à NH_3 .

La diminution du moment dipolaire entre le **GS** et le **TS** laisse envisager qu'un solvant polaire augmentera la BIP de ces composés, l'effet devant être plus marqué pour NH_3 et BiH_3 .

4. PnMe_3

La BIP de la série PnMe_3 a été calculée afin d'évaluer les effets stériques et électroniques de la substitution des H par des méthyles. La méthode appliquée reste la même que précédemment. On remarque que la géométrie obtenue des **TSs** n'est pas la même pour toute la famille. Le **TS** (PMe_3) présente une géométrie C_{3h} alors que pour le reste de la famille, le **TS** présente une symétrie C_s .

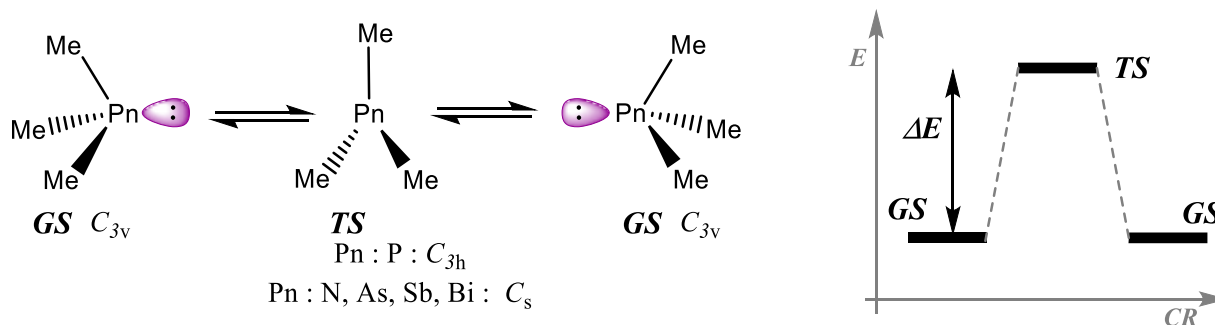


Schéma 55 : Mécanisme d'inversion pyramidale pour PnMe_3

Les résultats sont détaillés dans le **Tableau 19** suivant :

¹⁷⁴ : P. Schwerdtfeger, L. J. Laakkonen, P. Pyykkö *J. Chem. Phys.* **1992**, 96, 6807 – 6819.

PnMe₃	Paramètre	PBE0 <i>cc-pVTZ</i>
NMe₃	ΔE_{298K} (kcal/mol)	6,7 (6,0 ; 8,3) ¹⁷⁵ [9,2] ¹⁶⁸
	Δd_{N-C}	0,017 Å
	$\Delta \theta_{C-N-C}$	8,6 °
	$\Delta \mu$	0,226
PMe₃	ΔE_{298K} (kcal/mol)	40,2 (35,6) ¹⁷⁶ [44,4] ¹⁶⁸
	Δd_{P-C}	0,022 Å
	$\Delta \theta_{C-P-C}$	20,6 °
	$\Delta \mu$	0,973
AsMe₃	ΔE_{298K} (kcal/mol)	49,9
	Δd_{As-C}	0,031 Å
	$\Delta \theta_{C-As-C}$	23,0 °
	$\Delta \mu$	0,787
SbMe₃	ΔE_{298K} (kcal/mol)	53,9
	Δd_{Sb-C}	0,022 Å
	$\Delta \theta_{C-Sb-C}$	25,2 °
	$\Delta \mu$	0,626
BiMe₃	ΔE_{298K} (kcal/mol)	66,0
	Δd_{Bi-C}	0,022 Å
	$\Delta \theta_{C-Bi-C}$	26,7 °
	$\Delta \mu$	0,095

Tableau 19 : Energies et paramètres structuraux calculés et expérimentaux

D'un point de vue géométrique, nous constatons également une diminution de la longueur de liaison au sein du *TS* par rapport au *GS*, mais dans ce cas-ci ces variations sont plus importantes que par rapport à la famille des PnH₃. Contrairement à ce qui a d'ailleurs été observé pour cette famille, au sein des PnMe₃, cet allongement est à peu près le même quel que soit le pnictogène. Cela est probablement dû au fait comme nous l'avons démontré plus-haut que dans les PnMe₃, l'atome central est moins hybridé que dans les PnH₃, avec un caractère *p* de plus en plus marqué. Ici également le Pn est parfaitement hybridé *sp*² impliquant un angle de valence θ_{C-Pn-C} de 120° et le fait que les trois C et le Pn soient dans le même plan en accord avec ce qu'ont publié Montgomery¹⁷⁰ et Kölmel *et al*¹⁶⁸ pour les cas de NMe₃ et PMe₃.

Au sein de la famille PnMe₃, la BIP augmente en descendant dans la colonne. Les valeurs des BIPs calculées sont plus importantes dans cette famille que pour PnH₃.

¹⁷⁵ : **a)** C.H. Bushwller, J.W. O'Neil *J. Am Chem. Soc.* **1970**, 92, 2159 – 2160 ; **b)** A.M. Halpern, M.J. Ondrechen, L.D. Ziegler *J. Am Chem. Soc.* **1986**, 108, 3907 – 3912.

¹⁷⁶ : R.D. Beacher, K. Mislow *J. Am Chem. Soc.* **1970**, 92, 3090 – 3093.

En substituant les H de PnH_3 par des méthyles, l'augmentation de la gêne stérique dans le **GS**, d'autant plus grande que l'angle $\theta_{\text{Me-Pn-Me}}$ est fermé et la distance $d_{\text{Pn-Me}}$ faible, aurait dû entraîner une diminution de la BIP.

Néanmoins, bien que les structures PnMe_3 soient plus proches du plan ($\theta_{\text{H-Pn-H}} < \theta_{\text{Me-Pn-Me}}$), elles présentent une BIP supérieure de 2 - 10 kcal/mol au-dessus (différence plus importante constatée avec P, As et Sb). La raison de cette tendance est la polarisabilité accrue de la liaison Pn-Me par rapport à la liaison Pn-H . Le carbone plus électronégatif que l'hydrogène augmente le caractère *s* du DNL dans la structure : le DNL étant dans une orbitale *p* pure dans le TS, l'électronégativité plus grande du C déstabilise le TS dont l'énergie relative augmente, et conduit à une augmentation de la BIP.

Là également, un solvant polaire devrait entraîner une diminution de la BIP.

5. PnPh_3

Pour finir et nous rapprocher du thème central de cette thèse, nous avons appliqué la méthode précédente à la famille des PnPh_3 afin d'étudier l'influence stérique et électronique des groupements phényles, et particulièrement ceux provoqués par la conjugaison éventuelle et partielle du DNL du Pn avec les noyaux aromatiques que ce soit au sein du **GS** ou du **TS**.

Dans le cas des PnPh_3 , à l'exception de la triphénylamine pour qui le TS n'a pas pu être localisé, le mécanisme d'inversion passe par un état de transition également de symétrie C_3 , les 3 cycles aromatiques n'étant ni dans le plan ni perpendiculaire au plan défini par l'hybridation sp^2 de l'atome de Pn.

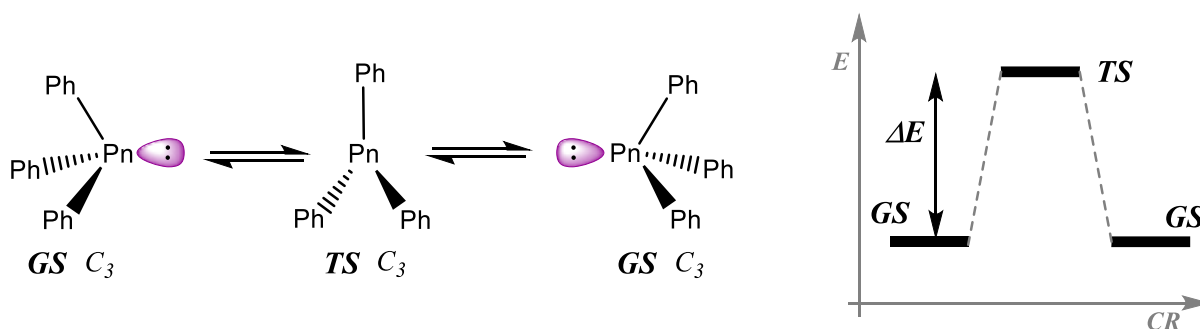


Schéma 56 : Mécanisme d'inversion pyramidale pour PnPh_3

Les résultats obtenus en reprenant la même démarche que précédemment sont consignés dans le **Tableau 20** qui suit :

PnPh₃	Paramètre	PBE0 <i>cc-pVTZ</i>
NPh₃	ΔE_{298K} (kcal/mol)	-
	Δd_{N-C}	-
	$\Delta \theta_{C-N-C}$	-
	$\Delta \mu$	-
PPh₃	ΔE_{298K} (kcal/mol)	23,9
	Δd_{P-C}	0,060 Å
	$\Delta \theta_{C-P-C}$	17,6 °
	$\Delta \mu$	1,520
AsPh₃	ΔE_{298K} (kcal/mol)	36,4
	Δd_{As-C}	0,071 Å
	$\Delta \theta_{C-As-C}$	20,3 °
	$\Delta \mu$	1,184
SbPh₃	ΔE_{298K} (kcal/mol)	46,3
	Δd_{Sb-C}	0,064 Å
	$\Delta \theta_{C-Sb-C}$	23,1 °
	$\Delta \mu$	0,983
BiPh₃	ΔE_{298K} (kcal/mol)	60,2 [44,7] ³⁶
	Δd_{Bi-C}	0,065 Å
	$\Delta \theta_{C-Bi-C}$	24,6 °
	$\Delta \mu$	0,188

Tableau 20 : Energies et paramètres structuraux calculés et expérimentaux

A l'image de ce qui a été observé précédemment, au sein du TS la liaison Pn–C est raccourcie, plus fortement ici, d'environ 0,06-0,07 Å dans l'ensemble.

La BIP de cette famille suit la tendance : elle augmente en descendant dans la colonne.

6. Conclusion sur la BIP

Le Figure 38 montre l'évolution de la BIP en fonction du pnictogène et de sa substitution par un H, Me ou Ph.

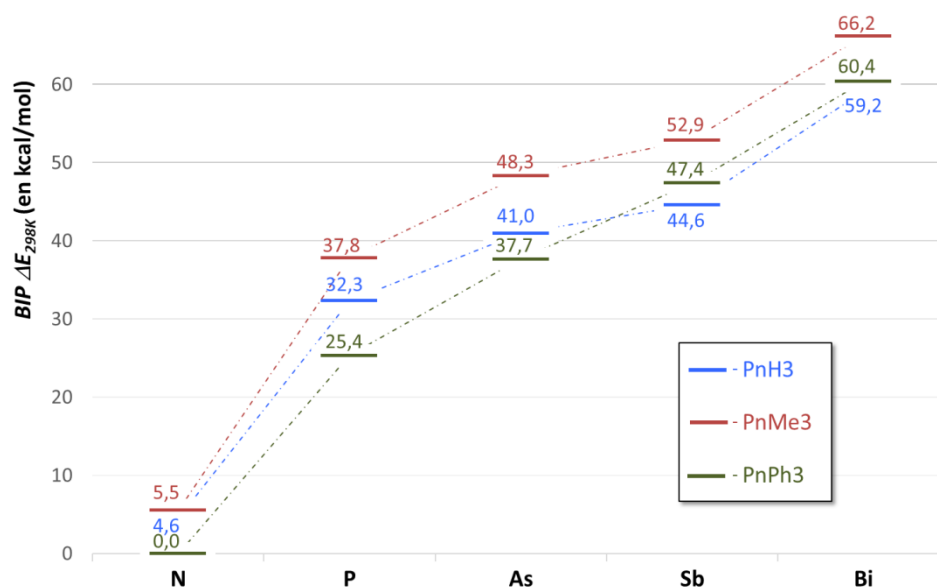


Figure 38 : Evolution de la BIP en fonction du pnictogène pour les 3 séries PnH₃, PnMe₃ et PnPh₃

Comme expliqué précédemment, la BIP de la famille des PnMe₃ est supérieure à celle des PnH₃ à cause de la polarisabilité accrue de la liaison Pn–Me par rapport à la liaison Pn–H. Le positionnement de la BIP de la famille PnPh₃ était attendu comme étant plus faible que celle de la famille PnMe₃ à cause de (i) des répulsions stériques Ph//Ph bien supérieures aux répulsions stériques Me//Me au sein de *GS* relativement par rapport au *TS*, et de (ii) la possible délocalisation du DNL au sein du TS, le stabilisant. Cela est effectivement observé. En revanche comparer les familles PnPh₃ et PnH₃ est aventureux, car il y a beaucoup de variable à la fois. Le fait que la BIP de la famille PnPh₃ soit inférieure à celle des PnH₃ s'explique probablement par la forte délocalisation du DNL au sein de structures dont les orbitales ne sont pas trop éloignées en taille (N, P, As). Pour des pnictogènes plus gros, cette délocalisation se fait de plus difficilement.

CHAPITRE V

Modélisation structurale des triarylbismuths

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié l'influence du type de ligands portés par l'atome de bismuth sur les propriétés intrinsèques de ces espèces. Contrairement aux trialkylbismuths, les triarylbismuths sont des espèces stables à l'air, à l'humidité et sont très employés en synthèse organométallique en tant qu'agents d'arylation. Ce chapitre se propose alors de se focaliser sur les propriétés structurales et électroniques des triarylbismuths en faisant varier les substituants sur le noyau aromatique d'un point de vue théorique afin de faire le lien à terme avec des données expérimentales issues du travail du [chapitre 3](#).

L'analyse des structures sera envisagée sous l'angle configurationnel et conformationnel en se concentrant sur l'influence des effets électroniques et stériques des substituants. Cet examen nous a conduit à classer ces composés en deux familles aux particularités bien distinctes : *(i)* les composés substitués en position *méta/para* et *(ii)* les composés substitués en position *ortho*.

I. Détails computationnels

Les calculs détaillés dans ce chapitre ont été effectués à l'aide du logiciel Gaussian 09 Révisions D.01.¹¹⁰ Les structures ont été optimisées au niveau DFT *via* la fonctionnelle PBE0 qui s'est révélée être la plus appropriée pour étudier ce type de systèmes.

Les pseudopotentiels de Stuttgart¹⁰⁹ ont été utilisés pour remplacer les électrons de cœur du Bi (ECP60MDF). Ces derniers ont été associés aux bases atomiques de type *cc-pVDZ*, *cc-pVTZ* de Peterson et de ses collaborateurs¹⁵⁴ afin de représenter les électrons périphériques. Les atomes restants (H, C, N, O, F, P, S,) ont été décrits par les bases atomiques de Dunning et de ses collaborateurs¹⁵⁵ de type *cc-pVDZ*, *cc-pVTZ*.

L'optimisation de structures a été effectuée sans contrainte de symétrie (groupe de symétrie C_1) en suivant une série d'optimisation à partir des structures obtenues avec la petite base *cc-pVDZ* puis la base *cc-pVTZ*. Pour s'assurer de la caractérisation de minima, une analyse des fréquences a systématiquement été demandée à la suite des optimisations. Les

énergies présentées ont été effectuées en phase gaz et tiennent compte de l'énergie de point zéro (ZPE) issue des calculs de fréquences.

Enfin l'évaluation des charges atomiques et la contribution des orbitales atomiques / moléculaires par la méthode NBO a été effectuée pour justifier les tendances observées.

II. Analyses conformationnelles

1. Chiralité hélicoïdale

Les résultats des optimisations faites sur une série d' Ar_3Bi montrent qu'ils comportent une géométrie pyramidale trigonale (AX_3E_1) de symétrie C_3 , dont les angles $\theta_{\text{C-Bi-C}}$ sont généralement compris entre 90 et 100° selon la taille des aryles impliqués (cf. Schéma 57). En effet, le plan de chaque noyau aromatique ne contient pas l'axe de symétrie principal C_3 .

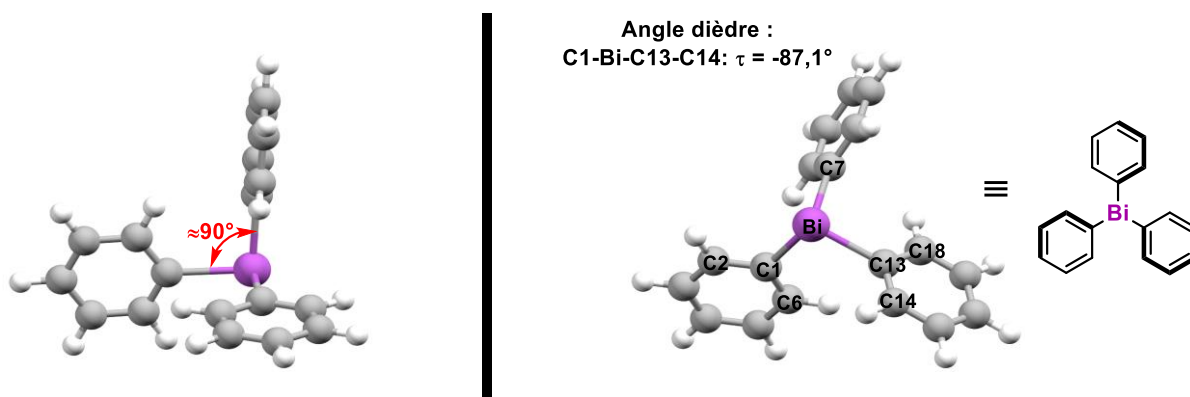
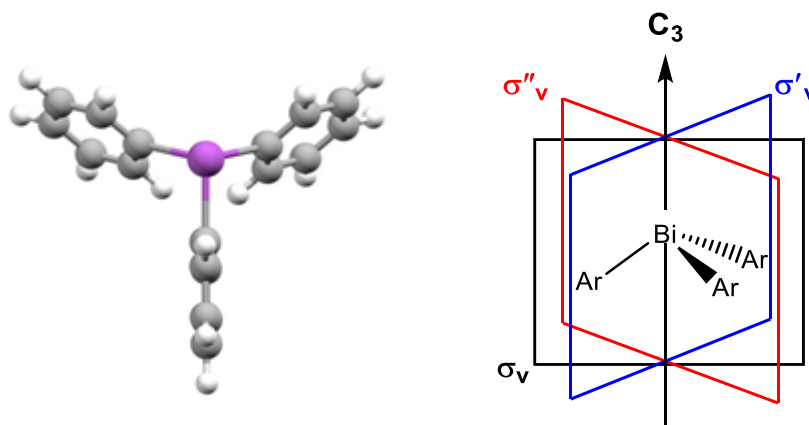


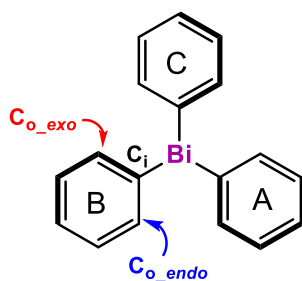
Schéma 57 : Exemple de la structure de type pyramide trigonale du triphénylbismuth Ph_3Bi (optimisée au niveau PBE0/cc-pVTZ)

Si la molécule possédait une symétrie type C_{3v} , on obtiendrait une structure dite de type « hachoir » représentée dans le Schéma 58, où le plan de symétrie vertical de chaque aryle contient l'axe principal.


Schéma 58 : Représentation de la structure de type « hachoir » de symétrie C_{3v}

En réalité, les noyaux aromatiques sont légèrement inclinés les uns par rapport aux autres comme représenté sur le **Schéma 57**. L'angle de torsion de $-87,1^\circ$ mesuré entre les atomes C-1-Bi-C-13-C-14 dans Ph_3Bi témoigne bien de l'inclinaison existant entre les différents aryles (cf. **Schéma 57**).

Bien que la répulsion stérique entre les noyaux aromatiques puisse influencer sur l'angle $\theta_{\text{C-Bi-C}}$, l'origine de leur basculement hors du plan de symétrie vertical σ_v peut être expliquée par l'orientation des liaisons chimiques ligand–métal dans la molécule. En effet, l'étude des énergies de transferts de charge entre les OMs révèle des interactions orbitales entre la liaison π du carbone *ipso* (C_i) du bismuth et le carbone *ortho* tourné vers l'intérieur (C_{o_endo}) d'un aryle et la liaison $\sigma_{\text{Bi-C}}$ d'un autre aryle.



	$\phi_i-\phi_j$	E_2 (kcal/mol)	ΔE_{ij} (u.a.)	F_{ij} (u.a.)
$\pi C_i-C_{o_endo_A}$	$\sigma^* \text{Bi}-C_{i_B}$	1,62	0,36	0,22
$\sigma \text{Bi}-C_{i_A}$	$\pi^* C_i-C_{o_endo/exo_C}$	1,40	0,46	0,23
$\pi C_i-C_{o_endo_B}$	$\sigma^* \text{Bi}-C_{i_C}$	1,62	0,36	0,22
$\sigma \text{Bi}-C_{i_B}$	$\pi^* C_i-C_{o_endo/exo_A}$	1,41	0,46	0,23
$\pi C_i-C_{o_endo_C}$	$\sigma^* \text{Bi}-C_{i_A}$	1,59	0,36	0,21
$\sigma \text{Bi}-C_{i_C}$	$\pi^* C_i-C_{o_endo/exo_B}$	1,42	0,46	0,23

Tableau 21 : Energies de transferts de charges extraits de l'analyse NBO de Ph_3Bi

Il existe des transferts de charge $\pi_{C_i-C_{o_endo}}$ d'un aryle vers la liaison σ^*_{C-Bi} d'un autre aryle et dans le sens inverse de la liaison σ_{C-Bi} vers la $\pi_{C_i-C_{o_endo}}$ avec des valeurs d'énergies comprises entre environ 1,4 – 1,6 kcal/mol. Ces interactions intramoléculaires forcent les liaisons impliquées à se placer dans le même plan, résultant ainsi d'un basculement de l'aryle afin de maximiser cette interaction.

L'inclinaison des aryles les uns par rapport aux autres, fait que la molécule possède la forme d'une hélice où les groupements aryles jouent le rôle de pales. Cette propriété hélicoïdale confère aux triarylbismuths une chiralité intrinsèque amenant à deux énantiomères représentés ci-dessous (cf. Schéma 59) désignés selon le sens d'enroulement de l'hélice, d'après les règles établies par Cahn, Ingold et Prelog¹⁷⁷ : l'hélice de pas droite notée *P* (« plus ») et l'hélice de pas gauche notée *M* (« moins »).

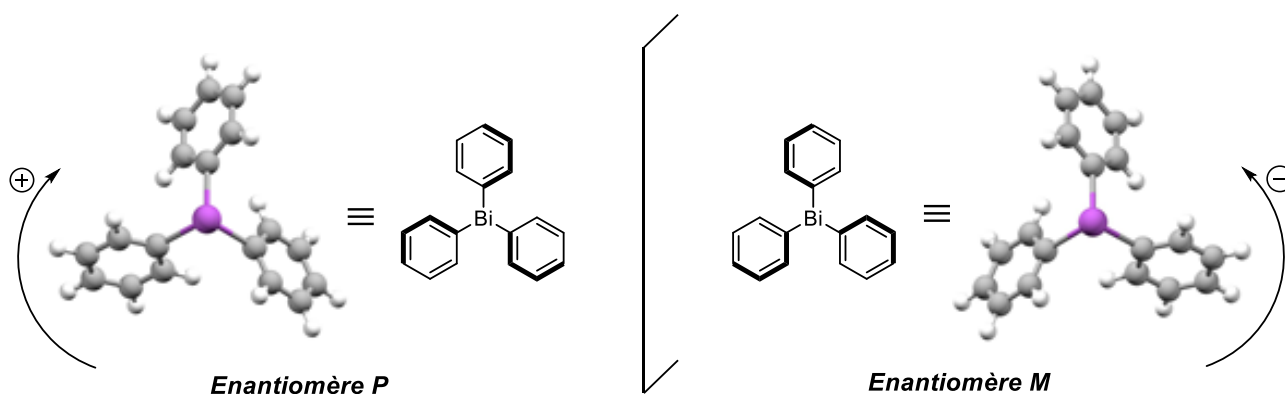


Schéma 59 : Représentation des énantiomères *P* et *M* du triphénylbismuth résultant de la chiralité hélicoïdale (structures optimisées au niveau PBE0/cc-pVTZ)

Costello et ses collaborateurs sont les premiers à avoir employé la dénomination *P* et *M* à propos des triarylbismuths.¹⁷⁸ Ces deux énantiomères d'énergies identiques présentent donc les mêmes propriétés physiques et peuvent être caractérisés par un pouvoir rotatoire spécifique. Le passage d'un énantiomère à un autre se fait *via* un mouvement de rotation des aryles autour de la liaison σ_{C-Bi} , qui pourrait être mis en évidence par spectroscopie micro-onde.

Pour connecter ces deux minima identiques, nous avons envisagé deux types d'état de transition : la structure de symétrie C_{3v} dite de type « hachoir » et une autre structure de type « parapluie » de symétrie C_3 dont le plan de symétrie horizontale des trois aryles représentés à

¹⁷⁷ : R. S. Cahn, C. Ingold, V. Prelog *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1966**, *5*, 385 – 415.

¹⁷⁸ : H. Barucki, S. J. Coles, J. F. Costello, T. Gelbrich, M. B. Hursthouse *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, *0*, 2319 – 2325.

plat est perpendiculaire à l'axe principal de symétrie (cf. Schéma 60). A ce jour, les calculs d'IRC n'ont pas permis de connecter ces supposés états de transitions avec les structures optimisées de Ph₃Bi.

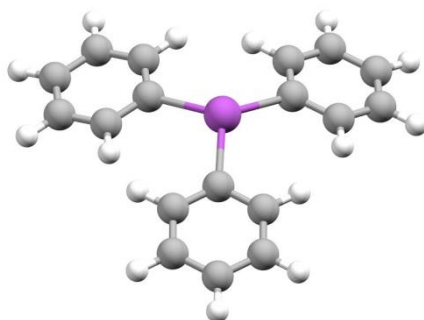


Schéma 60 : structure du TS de type « parapluie »

2. Positionnement des groupements *endo* / *exo*

Pour les triarylbismuths comportant des noyaux aromatiques substitués en position *ortho* ou *mé*ta, la molécule peut se présenter sous différents conformères en fonction de l'orientation des groupements vers l'intérieur dit « *endo* », ou vers l'extérieur dit « *exo* » de la structure. Il va de soi qu'en position *para* la question ne se pose pas. L'exemple du tri-*m*-tolbismuth **1mB** illustré dans le Schéma 61 ci-dessous, traite de ce cas de figure :

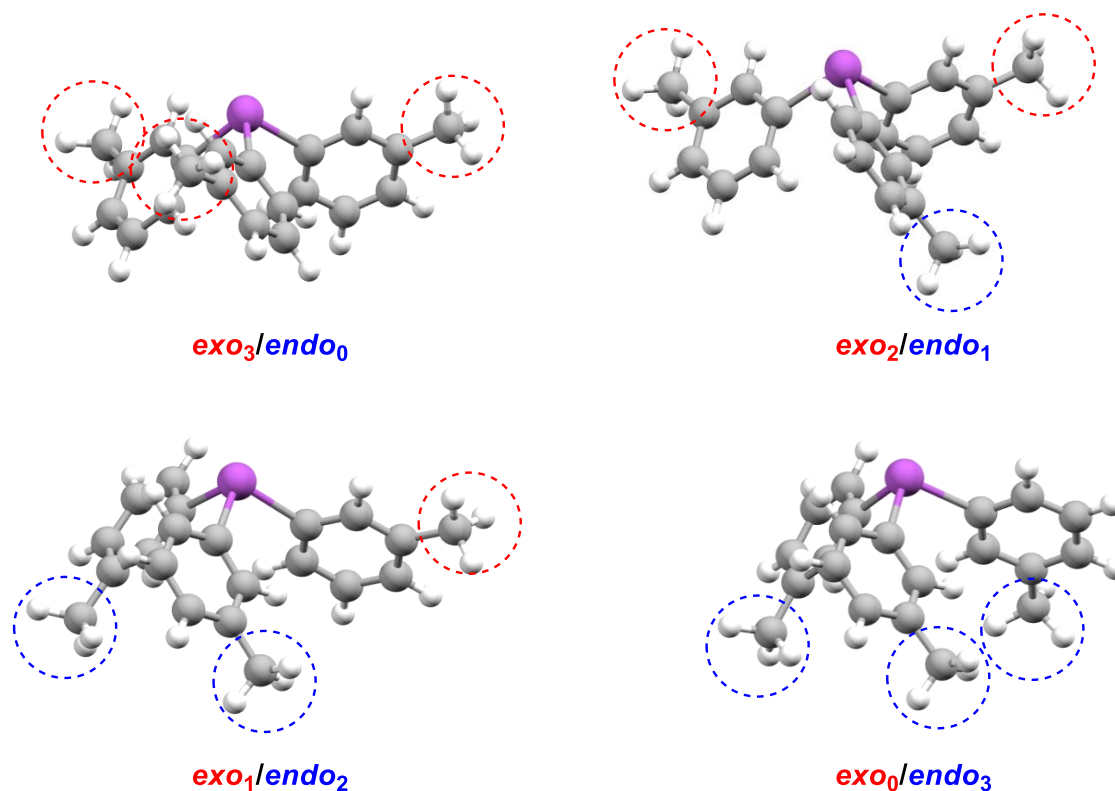


Schéma 61 : Conformères de position du *m*-tol₃Bi optimisés au niveau PBE0/VTZ

Dès lors, il existe pour les triarylbismuths quatre conformères possibles selon le nombre de groupements *exo/endo* : *exo*₃/*endo*₀ ; *exo*₂/*endo*₁ ; *exo*₁/*endo*₂ ; *exo*₀/*endo*₃.

Ces différents stéréo-isomères résultent d'une rotation d'environ 180° autour de la liaison σ_{C-Bi} et sont plus ou moins stabilisés selon la position des groupements. De là, nous avons étudié la stabilité des différents conformères d'une série de molécules (tolyle, anisyle et trifluorométhyle) en fonction de la position des groupements (*endo/exo*) en *ortho* et en *mé*ta. Les résultats des énergies relatives de chaque système par rapport au conformère le plus stable au sein de chaque série, sont détaillés dans les graphes ci-dessous (cf. Figure 39 et Figure 40).

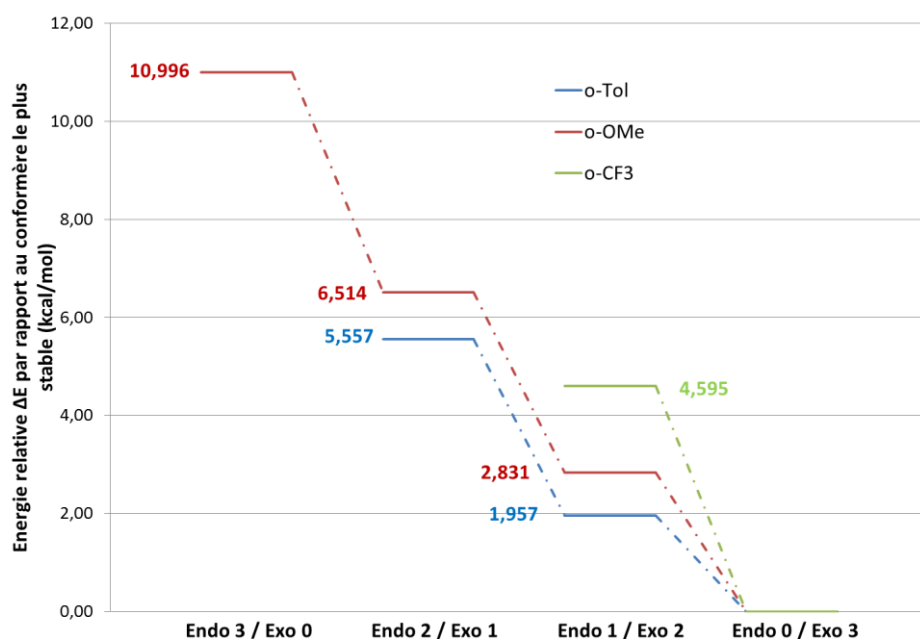


Figure 39 : Energies relatives par rapport au conformère le plus stable, calculées à 298K des différentes conformères* (*o*-Tol ; *o*-OMe ; *o*-CF₃) issus des positions *endo/exo* des groupements fonctionnels

* certains conformères n'ont pas été trouvés pour les molécules *o*-Tol et *o*-CF₃

La Figure 39 donne les résultats des molécules substitués en *ortho*. Dans l'ensemble pour les 3 substituants étudiés, la structure la plus stable est celle qui minimise la gêne stérique en plaçant ces substituants vers l'extérieur (*exo*). Pour le tri-*o*-anisylbismuth **10F** où les 4 conformères ont été déterminés, la différence en énergie entre la structure la plus stable (*exo*₃) et la moins stable (*endo*₃) est d'environ 11 kcal/mol, ce qui est non négligeable.

Concernant les composés substitués en *mé*ta, les quatre conformères de chaque molécule ont été retrouvés et les valeurs reportées dans le graphe ci-dessous (cf. Figure 40).

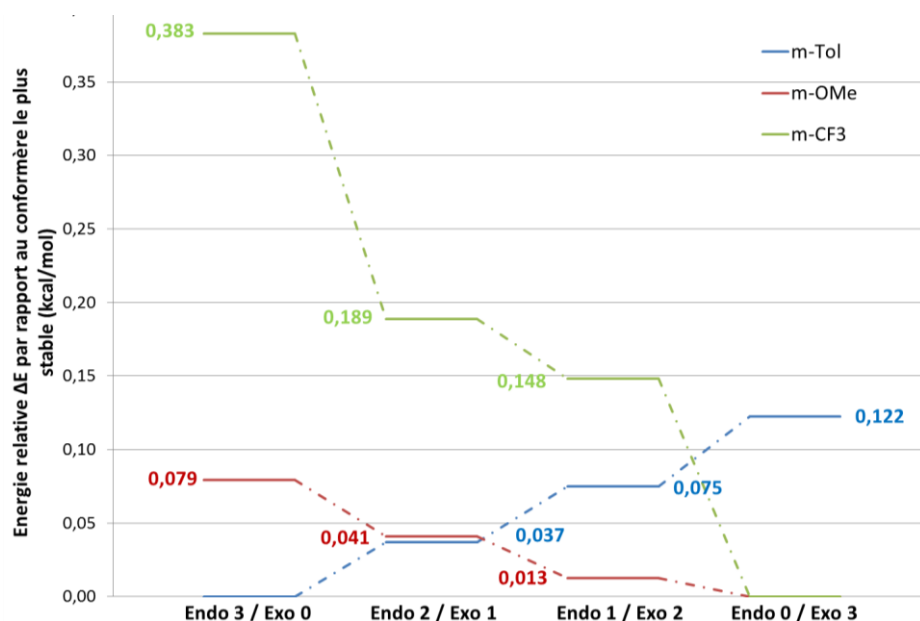


Figure 40 : Energies relatives calculées à 298K des différentes conformères (*m*-Tol ; *m*-OMe ; *m*-CF₃) issus des positions *endo/exo* des groupements fonctionnels

Au sein de ces trois séries, les écarts en énergie entre le conformère le moins stable et le plus stable sont plus faibles par rapport à ceux notés en *ortho*, inférieurs à 0,5 kcal/mol. Pour les substituants *m*-CF₃ et *m*-OMe, plus les groupements sont tournés vers l'intérieur de la structure, plus celle-ci est déstabilisée. A l'inverse du *m*-Tol pour qui la rotation des groupements vers l'intérieur entraîne une stabilisation de la molécule. Cela paraît contre-intuitif si l'on part du principe de la gêne stérique occasionnée par les groupements placés vers l'intérieur.

3. Positionnement de groupements particuliers

Pour les molécules possédant dans n'importe quelle position des groupements dotés d'une libre rotation autour d'une liaison de type σ , les substituants peuvent se placer par rapport à la structure pyramidale :

- ✓ - vers le haut (position « *up* »)
- ✓ - vers le bas (position « *down* »)
- ✓ - perpendiculairement au plan des aryles

Les trois exemples ci-dessous illustrent ces trois types de conformères :

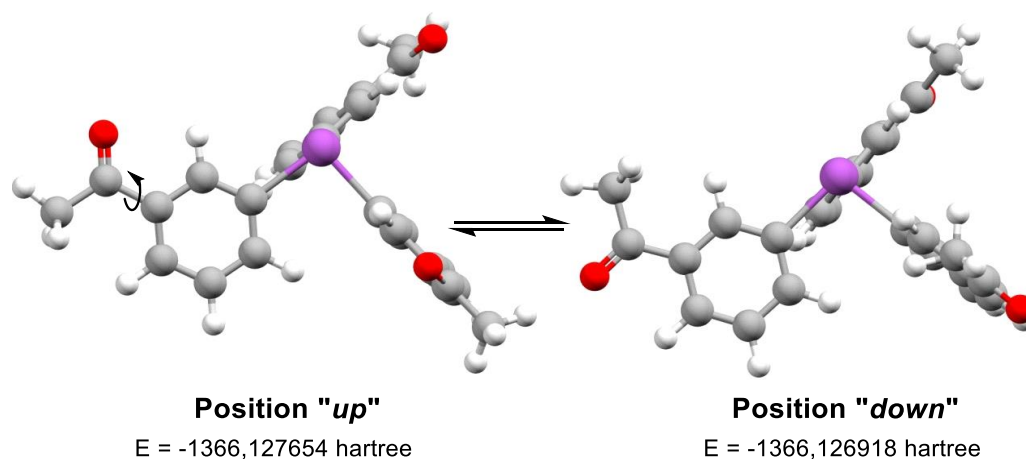


Schéma 62 : Positions *up* et *down* du groupement acétyle (optimisé au niveau PBE0/ *cc-pVTZ*)

Pour un triarylbismuth substitué en *mé*ta par un groupement acétyle (cf. Schéma 62), il existe une libre rotation de ce groupement autour de la liaison C–C impliquant les carbones du carbonyle et de l'aryle, et permettant à l'oxygène du carbonyle de pointer soit vers le haut soit vers le bas de la structure. L'orientation des groupements peut conduire à des conformères plus ou moins stables. Dans ce cas-ci, la faible différence en énergie de 0,46 kcal/mol entre les deux conformères présentant le carbonyle en position « up » ou « down », ne permet pas d'affirmer qu'il existe une conformation plus stable que l'autre.

La structure présentée ci-dessous (cf. Schéma 63) montre le troisième type d'orientation particulière envisageable qui a été mise à jour dans le cas du substituant *o*-SMe. Le plan formé par les liaisons S–C–3–H est perpendiculaire au plan S–C–2–C–1 comme l'atteste l'angle dièdre formé par les atomes C–3–S–C–2–C–1 qui vaut environ 96°. Evidemment, cette structure existe aussi sous les conformères «down » et « up » selon l'orientation des méthyles.

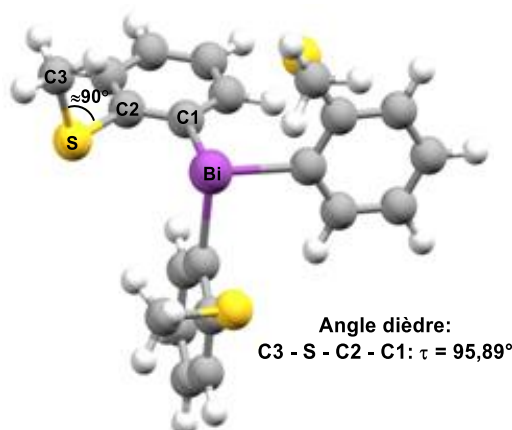


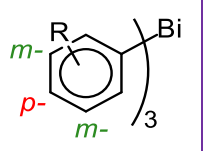
Schéma 63 : Positionnement du groupement -CH₃ de type perpendiculaire (optimisé au niveau PBE0/ *cc-pVTZ*)

De ces analyses conformationnelles, il en ressort que, dans l'ensemble, les structures les plus stables sont celles qui minimisent la gêne stérique en éloignant les uns des autres, les

substituants portés par l'aryle. Dès lors, dans la suite de ce travail, nous comparerons uniquement les molécules de type *exo*₃ où les trois groupements fonctionnels sont tournés vers l'extérieur du noyau aromatique.

III. Les composés substitués en position méta et para

Cette partie est consacrée à l'étude des triarylbismuths portant des groupements fonctionnels en position *méta* et *para*. Pour cela, nous avons étudié dans ces deux positions, 10 groupements différents en termes d'effets électroniques et stériques (cf. **Tableau 22**). Ces structures ont été comparées à Ph₃Bi qui constitue notre modèle de référence électronique et stérique. L'influence des effets électroniques a été évaluée en fonction des paramètres de Hammett σ (cf. **Tableau 22**)¹⁷⁹ pour lesquels ont été établis : $\sigma > 0$ pour les groupements électroattracteurs et $\sigma < 0$ pour les groupements électrodonneurs. Quand il n'y a aucun substituant, $\sigma = 0$. Les paramètres géométriques (longueurs et angles de liaison), les énergies et contributions des orbitales atomiques et moléculaires ainsi que les charges atomiques de ces structures ont été analysées.

	Substituants (-R)	Paramètre de Hammett σ	
		Méta	Para
	-Me	-0,07	-0,17
	-OMe	0,12	-0,27
	-CF ₃	0,43	0,54
	-COMe	0,38	0,50
	-CO ₂ Me	0,37	0,45
	-NMe ₂	-0,16	-0,83
	-F	0,34	0,06
	-CN	0,56	0,66
	-NO ₂	0,71	0,78
	-CHO	0,35	0,42

¹⁷⁹ : C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 165 – 195.

Tableau 22 : Valeurs du paramètre de Hammett σ selon les positions *méta* et *para* (pour – H, $\sigma=0$)

1. Longueur de liaison $d_{\text{Bi-C}}$

La variation de la longueur de liaison $d_{\text{Bi-C}}$ est décrite ci-dessous sous forme graphique (cf. Figure 41) en fonction du paramètre de Hammett du substituant du noyau aromatique considéré. Les valeurs des paramètres σ associés à chaque substituant sont listés dans le tableau précédent (cf. Tableau 22)

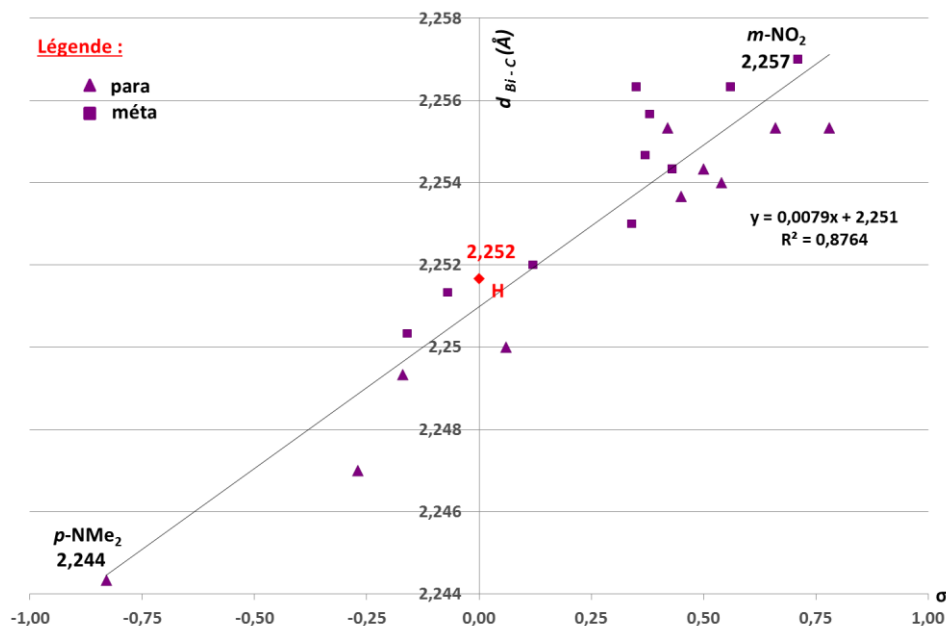


Figure 41 : Longueurs de liaison optimisées des composés *méta/para* substitués en fonction des paramètres de Hammett

La présence de substituants en position *méta* ou *para* influence très peu la longueur de liaison qui varie entre 2,244 Å ($p\text{-NMe}_2$) et 2,257 Å ($m\text{-NO}_2$), soit une différence peu significative de 0,013 Å. Néanmoins, nous notons ces valeurs suivent une tendance traduite par une relation linéaire entre σ et $d_{\text{Bi-C}}$. On constate que la longueur de liaison se raccourcit quand le substituant est de plus en plus électrodonneur ($\sigma < 0$), et inversement quand celui-ci est de plus en plus électroattracteur ($\sigma > 0$).

2. Angle de liaison $\theta_{\text{C-Bi-C}}$

Les groupements ont également peu d'impact sur l'angle de liaison $\theta_{\text{C-Bi-C}}$ qui varie très peu, entre $94,77^\circ$ ($m\text{-NO}_2$) et $95,64^\circ$ ($m\text{-NMe}_2$), ce qui paraît logique en raison de leurs positions qui imposent peu de contraintes stériques. Par ailleurs, nous retrouvons aussi une relation linéaire entre σ et $\theta_{\text{C-Bi-C}}$ dans cette série où l'angle autour du bismuth diminue plus le groupement est électroattracteur.

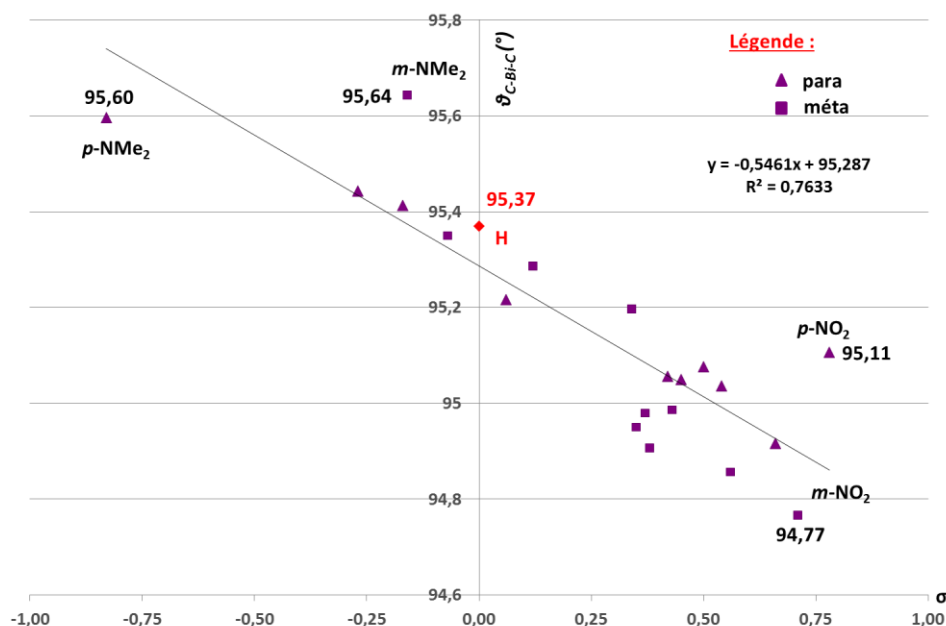


Figure 42 : Angles de liaison optimisés des composés *m*éta/*p*ara substitués en fonction des paramètres de Hammett

Les groupements ont également peu d'impact sur l'angle de liaison θ_{C-Bi-C} qui varie très peu, entre $94,77^\circ$ ($m-NO_2$) et $95,64^\circ$ ($m-NMe_2$), ce qui paraît logique en raison de leurs positions qui imposent peu de contraintes stériques. Par ailleurs, nous retrouvons aussi une relation linéaire entre σ et θ_{C-Bi-C} dans cette série où l'angle autour du bismuth diminue plus le groupement est électroattracteur.

3. Charges atomiques du Bi et C_{ipso}

Pour évaluer l'effet électronique des substituants, les charges naturelles *NPA* (q) du Bi et du C_{ipso} ont été reportées dans les Figure 43 et Figure 44.

Les charges atomiques du C_{ipso} et du Bi varient en fonction du substituant et de sa position. Dans le cas du bismuth, les valeurs semblent suivre une relation linéaire entre σ et $q(Bi)$ alors dans le cas du C_{ipso} , les valeurs sont assez dispersées.

Pour le Bi, la charge est comprise entre $1,098 e$ ($m-NMe_2$) et $1,171 e$ ($m-NO_2$), soit un écart $\Delta q = 0,073 e$, et pour le C_{ipso} celle-ci est comprise entre $-0,369 e$ ($p-NMe_2$) et $-0,291 e$ ($m-NMe_2$) soit $\Delta q = 0,078 e$. Nous remarquons au niveau des effets électroniques que plus les groupements sont électroattracteurs ($\sigma > 0$), plus la charge positive sur le bismuth est renforcée, au détriment de la charge négative du carbone qui s'amoinde.

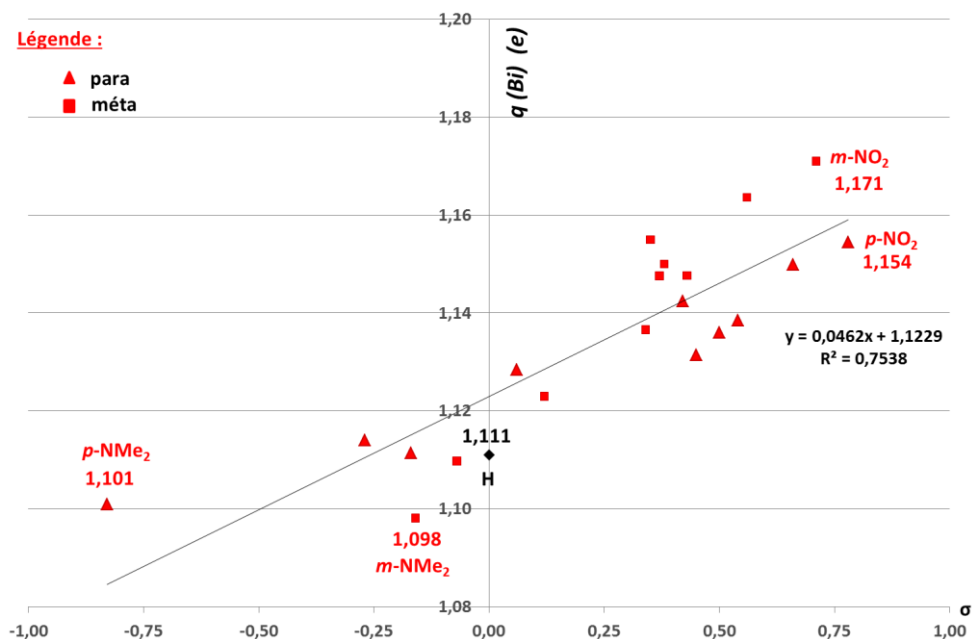


Figure 43 : Charges naturelles q (Bi) calculées avec la méthode NBO au niveau PBE0/cc-pVTZ

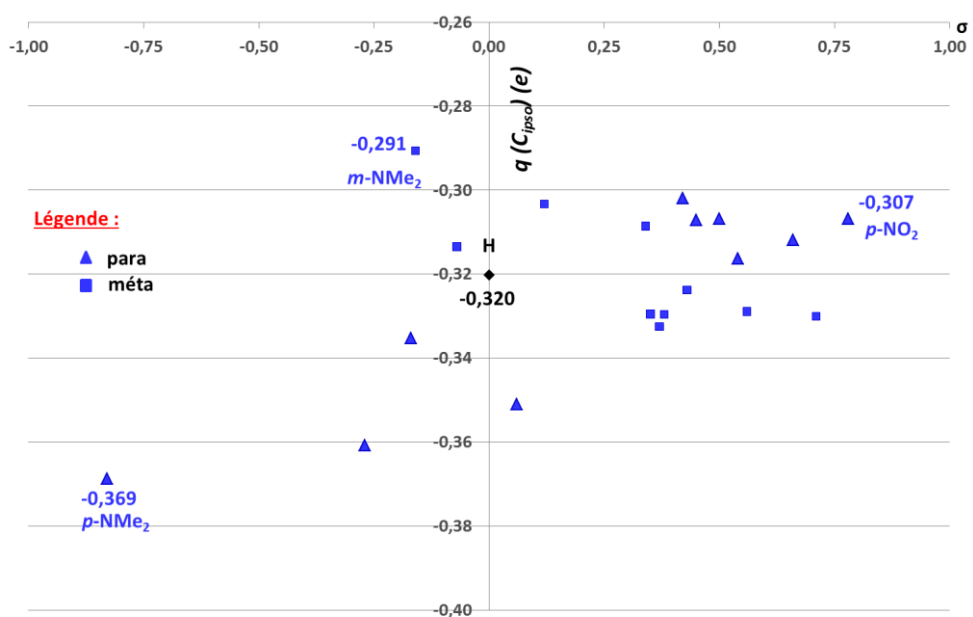


Figure 44 : Charges naturelles q (C_{ipsa}) calculées avec la méthode NBO au niveau PBE0/ cc-pVTZ

4. Energie de l'OM associée au doublet non-liant du bismuth

Pour poursuivre cette analyse, nous avons également représenté ci-dessous (cf. Figure 45) un diagramme avec les énergies des OM associées au doublet non-liant du bismuth.

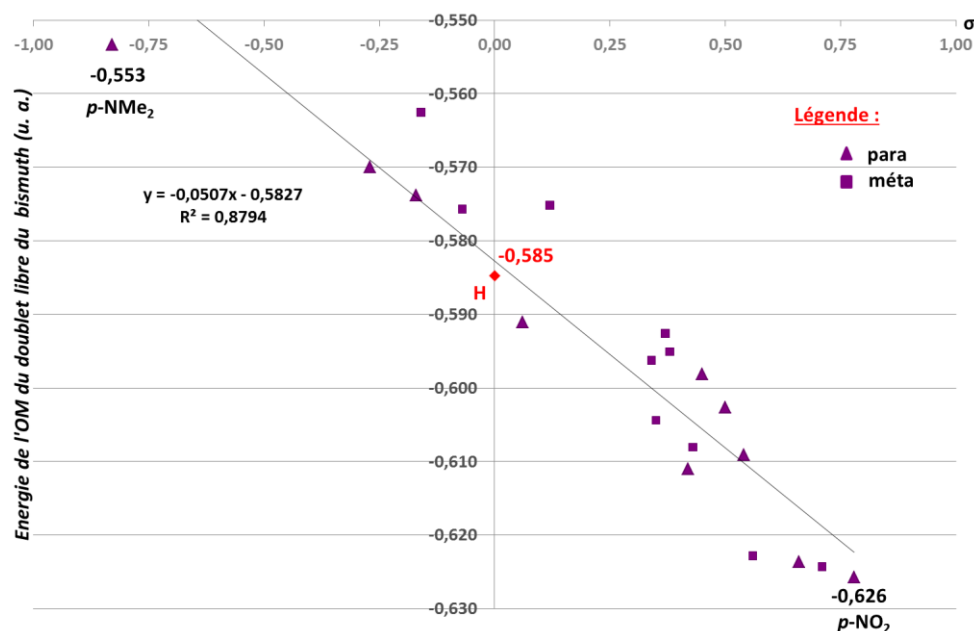


Figure 45 : Energies des OMs associées au doublet libre du bismuth

Cette figure indique qu'il y a également une relation linéaire entre le paramètre σ et l'énergie de l'OM du doublet libre du bismuth. Ce dernier diminue sous l'effet des groupements de plus en plus électroattracteurs. L'énergie de l'OM du DNL varie entre -0,553 u.a (*p*-NMe₂) et -0,626 u.a. (*p*-NO₂) soit une différence importante d'environ 46 kcal/mol. Les effets électroniques attracteurs des substituants contribuent à la diminution de l'énergie de l'OM du doublet non liant et par conséquent à sa stabilisation.

5. Energies des OM liantes et antiliantes de la liaison Bi-C

L'énergie des orbitales moléculaires liantes et antiliantes de la liaison Bi-C de ces différentes structures ont également été étudiées et détaillées ici (cf. Figure 46 & Figure 47).

Comme pour le doublet non-liant, l'énergie des orbitales $\sigma_{\text{Bi-C}}$ et $\sigma^*_{\text{Bi-C}}$ varie sous l'effet électronique des substituants sur les noyaux aromatiques de façon linéaire. Les différences calculées entre le groupement le plus électrodonneur (*p*-NMe₂) et le groupement le plus électroattracteur (*p*-NO₂), sont approximativement de 0,059 u.a. (soit 37 kcal/mol environ) pour $\sigma_{\text{Bi-C}}$ et de 0,063 ua (soit 40 kcal/mol environ) pour $\sigma^*_{\text{Bi-C}}$. Les groupements électroattracteurs abaissent les énergies de ces OMs.

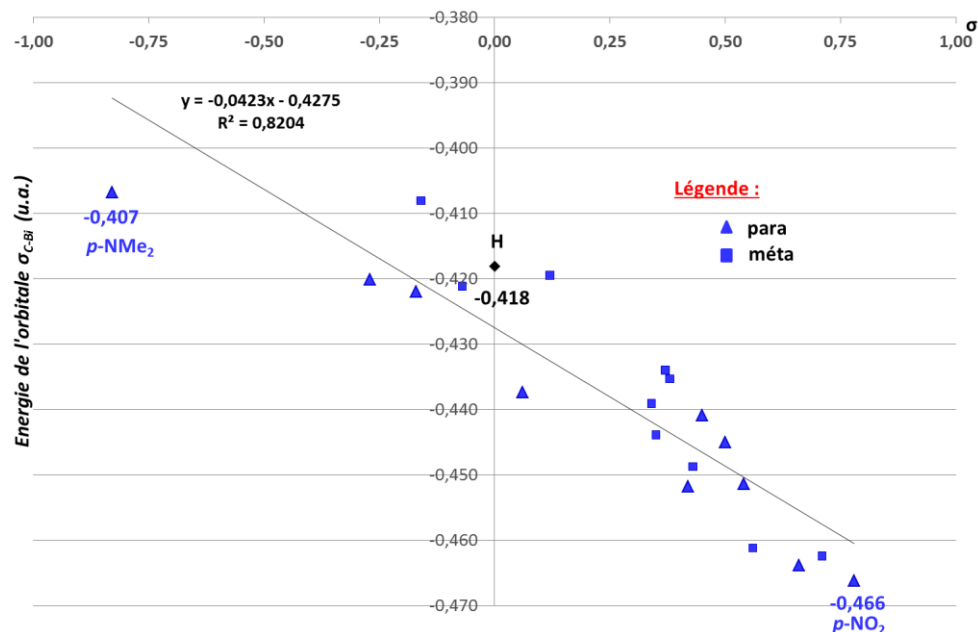


Figure 46 : Energie de l'orbitale $\sigma_{\text{Bi-C}}$

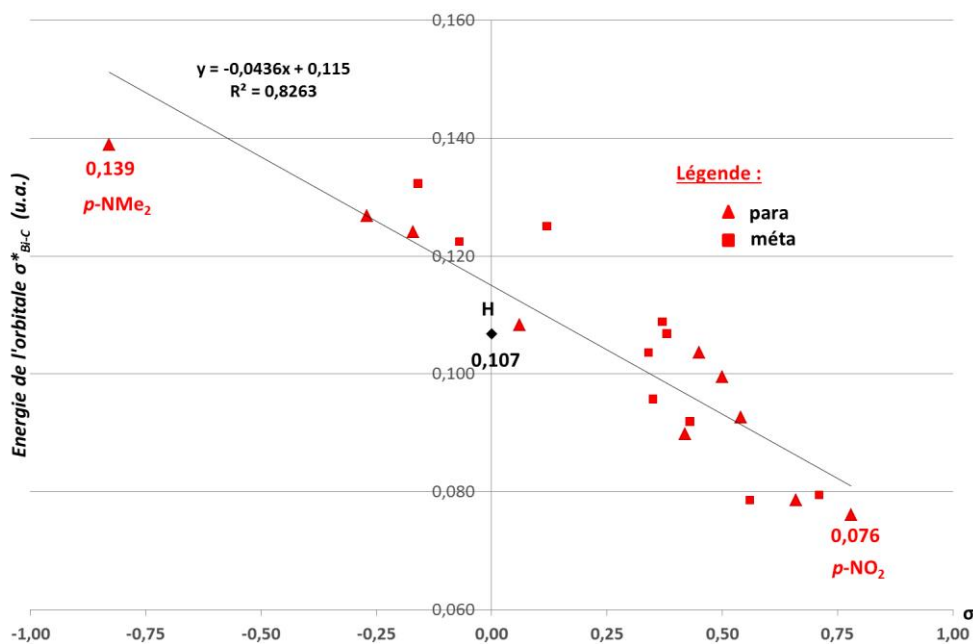


Figure 47 : Energie de l'orbitale $\sigma^*_{\text{Bi-C}}$

6. Contribution des orbitales atomiques dans le DNL du Bi et dans la liaison Bi-C

L'analyse des contributions des OAs représentées dans les figures ci-dessous permet d'appuyer les tendances observées jusqu'à présent. Seules les OAs de type s et p ont été

considérées (le pourcentage de caractère *d* et *f* n'excèdent pas 0,1 % dans chacune de ces structures).

e) *Doublet non-liant du Bi*

Il existe également une relation linéaire entre le pourcentage de caractère d'OA *s* et *p*, et les effets électroniques des substituants.

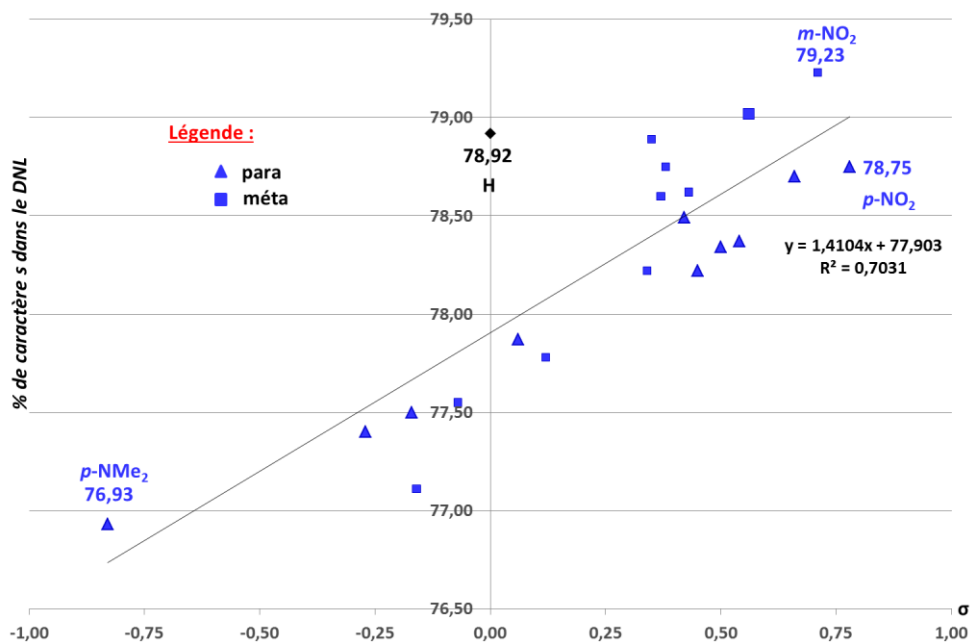


Figure 48 : % de caractère *s* dans le doublet non-liant du bismuth

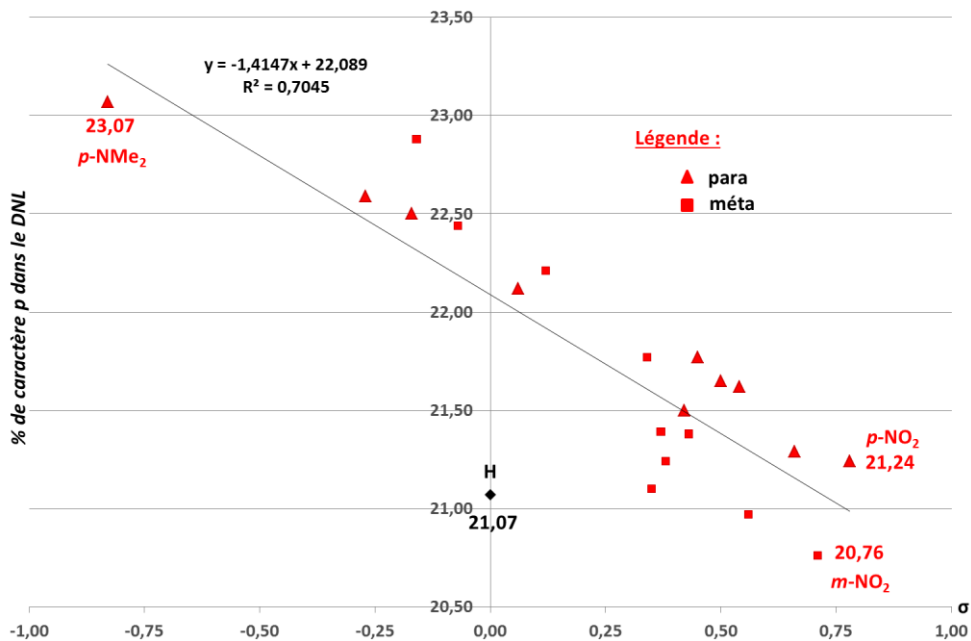


Figure 49 : % de caractère *p* dans le doublet non-liant du bismuth

Les tendances observées sur les Figure 48 et Figure 49 rejoignent celles des énergies du doublet non-liant (cf. Figure 45) pour lequel l'énergie diminue plus le groupement est électroattracteur, avec un caractère *s* dans ces OMs de plus en plus marqués.

f) Liaison σ_{Bi-C}

Il en est de même concernant l'OM de la liaison σ_{Bi-C} au sein de laquelle le % de caractère d'OA *s* et *p* suit une régression linéaire en fonction du paramètre σ .

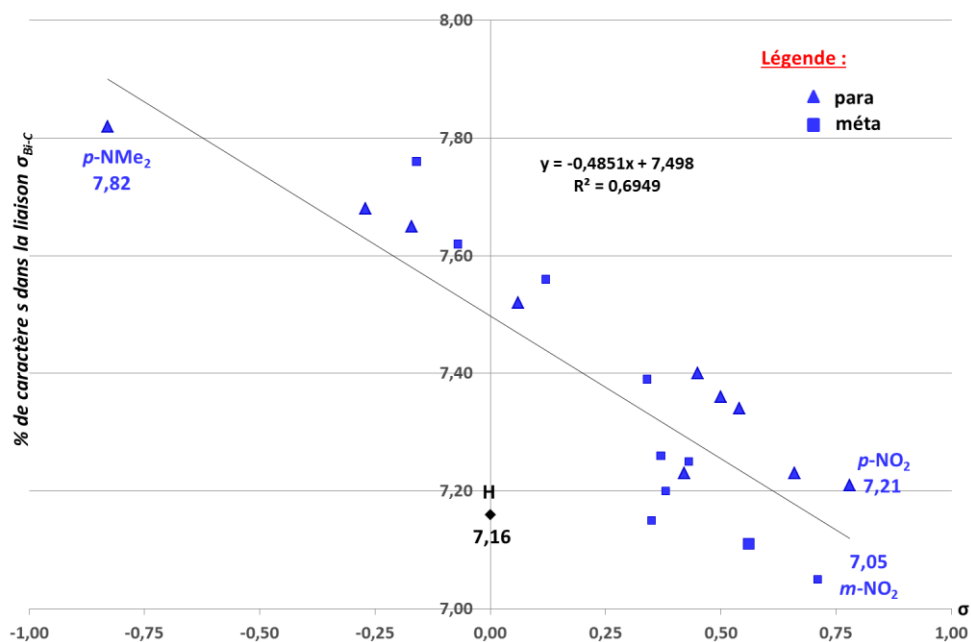


Figure 50 : % de caractère *s* dans la liaison σ_{Bi-C}

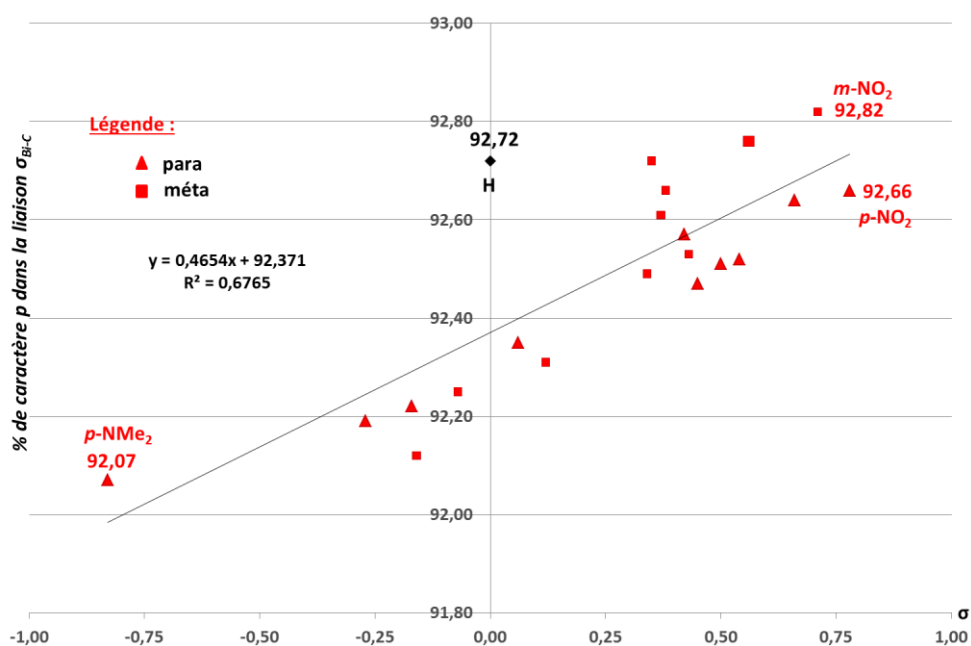


Figure 51 : % de caractère *p* dans la liaison σ_{Bi-C}

La diminution de la valeur de l'angle de liaison (cf. **Figure 42**) avec l'augmentation des effets électrodonneurs est justifiée par l'augmentation du caractère p dans les liaisons σ C-Bi notée dans la **Figure 51**.

Bien que les variations des paramètres structuraux (longueurs et angles de liaison) ne soient pas de grandes amplitudes, les effets électroniques de ces substituants vont plus ou moins impacter sur les charges des atomes du Bi et C_{ipso} , ainsi que sur les énergies des OMs. Les groupements électro-attracteurs conduisent à une charge sur le Bi plus positive et un C moins négatif ainsi qu'à une diminution des énergies des OMs du doublet non-liant et de la liaison C-Bi. A l'inverse des groupements électro-donneurs qui mènent à une charge sur le Bi moins positive et sur le C plus négative ainsi qu'à une augmentation des énergies des OMs du doublet non-liant et de la liaison C-Bi. Ces paramètres de charges et d'énergie contrôleraient la réactivité de ces composés.

A terme nous pourrions utiliser ce modèle prédictif reliant les charges et les énergies des OMs associés à la liaison C-Bi aux paramètres σ de Hammett. Il serait logique de s'attendre à une corrélation avec les variations des fréquences d'élongation ν_{C-Bi} . Ainsi nous aurions une corrélation sur 3 niveaux : substituant (σ) \leftrightarrow fréquence expérimentale IR \leftrightarrow énergie de la liaison C-Bi, d'où notre idée de sonde IR sur la force de la liaison C-Bi.

IV. Les composés substitués en ortho

Les substituants positionnés en *ortho*, de par leur proximité avec le centre métallique, vont fortement influencer les propriétés géométriques et électroniques des triarylbismuths, et par conséquent agir sur la réactivité de ces composés. Au sein de cette famille, on distingue deux sous-groupes : les composés *ortho* substitués par des groupements alkyles et ceux substitués par un groupement chélatant. Dans la suite, nous allons revenir sur ces deux sous-groupes et leurs caractéristiques.

1. Les composés ortho-substitués par une chaîne alkyle

Bien que les chaînes alkyles ne présentent pas de doublets libres ou de liaisons π leur permettant d'avoir des effets chélatants, nous avons choisi d'étudier l'influence des chaînes alkyles en cette position afin d'expliquer la non-réactivité de certains de ces composés dans les réactions de couplage croisées. Dès lors, nous avons examiné les effets stériques et électroniques de divers groupements alkyles (Me, Et, *i*Pr) en augmentant la taille de la chaîne alkyle, et par conséquent l'encombrement stérique autour du bismuth.

Les résultats seront présentés sous forme de diagramme et non de graphe car les paramètres de Hammett n'existent pas pour les substituants en *ortho*. En effet, les paramètres de Hammett ne traduisent que les effets électroniques des substituants à travers les liaisons. Or ceux placés en *ortho* peuvent interagir avec les substituants sur la position *ipso* à travers l'espace. Cette interaction entre substituants *ortho/ipso* étant dépendante des deux substituants et non du seul substituant en *ortho*, aucun paramètre constant ne peut donc exister.

a) Longueur et angle de liaison $d_{\text{Bi-C}}$ & $\theta_{\text{C-Bi-C}}$

L'analyse des longueurs et angles de liaison (cf. Figure 52) révèle un allongement de la liaison C–Bi ainsi qu'une fermeture de l'angle $\theta_{\text{C-Bi-C}}$ plus la chaîne est ramifiée.

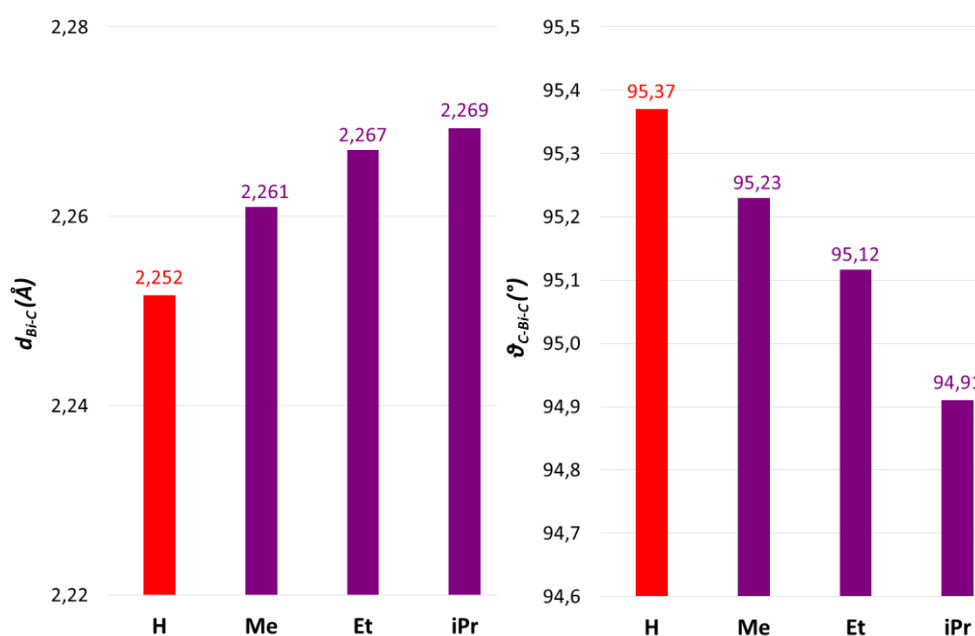


Figure 52 : Longueurs et angles de liaison optimisés des composés *ortho* substitués par une chaîne alkyle

b) Charges atomiques du Bi et C_{ipso}

Les groupements alkyles sont faiblement inductifs donateurs en comparaison de l'H. De ce fait il est logique de voir une très faible augmentation de la charge du C *ipso* de ces composés substitués en *ortho* par un alkyle par rapport au triphénylbismuth (modèle de référence électronique et stérique), comme l'atteste le calcul des charges NPA représenté dans le diagramme ci-dessous (cf. Figure 53).

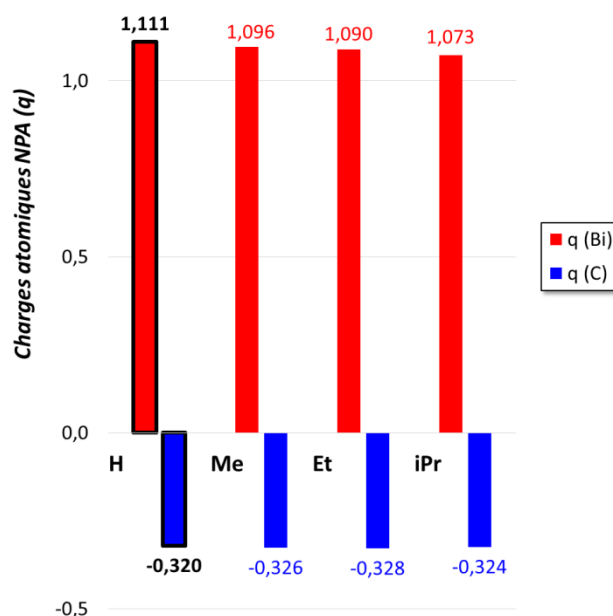


Figure 53 : Charges naturelles NPA calculées via l'analyse NBO au niveau PBE0/ *cc-pVTZ*

Le fait que la charge du Bi diminue s'explique par le fait que le C_{ipso} enrichi attire moins les électrons du Bi. Par rapport à Ph₃Bi, on constate une très faible augmentation de la charge du C_{ipso} et une diminution de la charge du Bi lors de la ramification de la chaîne alkyle (Me → iPr), conduisant à une liaison Bi–C de moins en moins polarisée.

c) Contributions des orbitales atomiques

L'hybridation des OAs dans le doublet non-liant du bismuth et la liaison $\sigma_{\text{Bi-C}}$ a également été examinée et détaillée dans la Figure 54 ci-dessous.

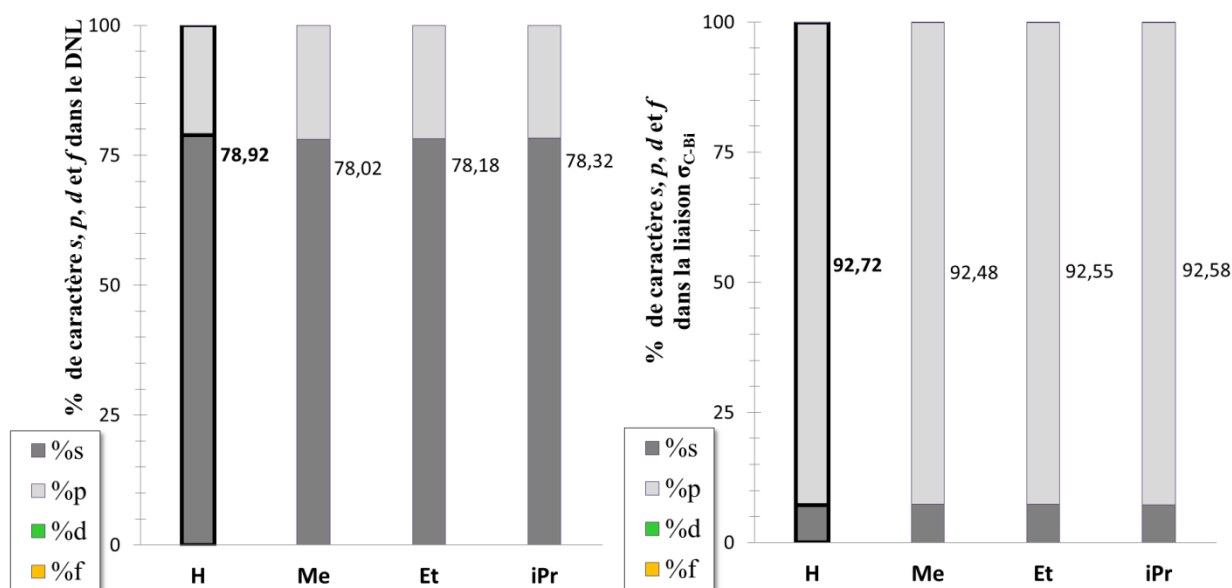


Figure 54 : % de caractère *s*, *p*, *d* et *f* dans le doublet non-liant du bismuth et dans la liaison σ_{Bi-C}

La présence d'un groupement alkyle en *ortho* abaisse très (très) légèrement le % de caractère *s* dans le DNL par rapport à Ph_3Bi , lequel augmente avec la ramification de la chaîne alkyle. Cela est corrélé par un plus faible % de caractère *p* dans l'orbitale σ_{Bi-C} comparaison avec Ph_3Bi , lequel tend à augmenter plus la chaîne est ramifiée. Mais dans l'ensemble, la chaîne alkyle influence peu l'hybridation des OAs.

d) Energies des orbitales moléculaires associées au doublet non-liant et à la liaison Bi-C

La Figure 55 qui suit, représente le diagramme des énergies des orbitales moléculaires σ et σ^* de la liaison Bi-C et du doublet libre du Bi.

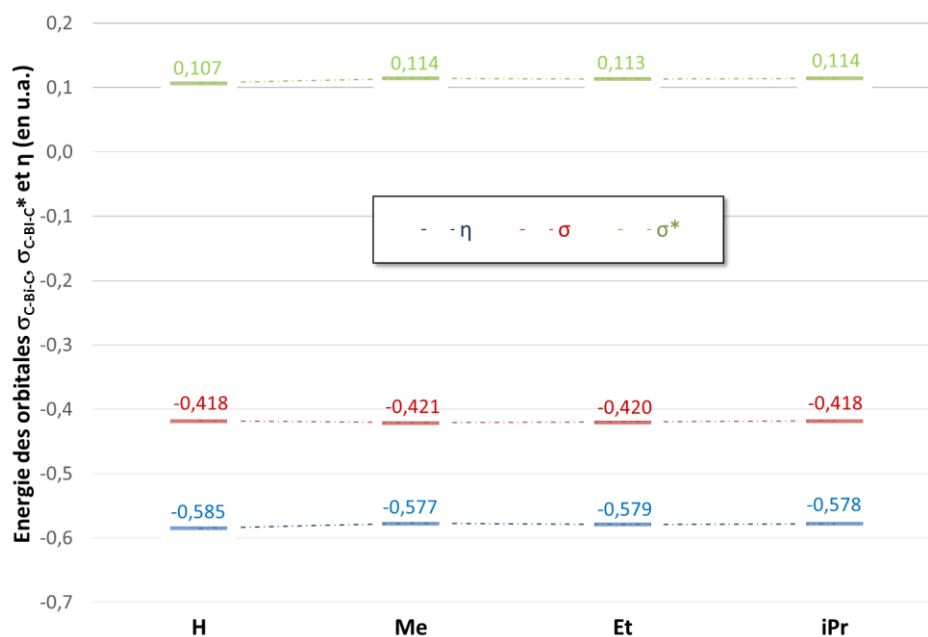


Figure 55 : Energies des OM du DNL η , σ et σ^* de la liaison Bi-C

De manière générale, les énergies des OM étudiées sont assez proches en énergie, on constate que les chaînes alkyles influent peu sur celles-ci. Nous remarquons également que vis-à-vis de Ph_3Bi , l'énergie de l'OM η du DNL des structures étudiées est plus haute en énergie, en raison d'un plus faible % de caractère s (cf. Figure 54). En contrepartie, l'énergie de la liaison $\sigma_{\text{C-Bi}}$ est légèrement diminuée, conséquence d'une diminution du % caractère p .

e) Interactions intramoléculaires

La proximité des groupements alkyles avec le bismuth, nous laisse suggérer l'existence de potentielles interactions intramoléculaires entre le métal et le substituant en *ortho*. De ce fait, nous avons recherché dans l'analyse NBO, l'existence de transfert de charge entre le bismuth et la chaîne alkyle.

L'analyse des transferts de charge extraite de l'analyse NBO des composés étudiés est retransmise dans le Tableau 23. Ce tableau décrit les interactions donneur–accepteur au sein de ces molécules entre le groupement alkyle et le bismuth. Elles traduisent :

- ✓ soit un transfert de charge intramoléculaire allant des liaisons $\sigma_{\text{C-H}}$ d'un groupement alkyle porté par un aryle vers les liaisons $\sigma^*_{\text{Bi-C}}$ des autres aryles.
- ✓ soit un transfert de charge intramoléculaire allant du doublet libre du bismuth vers les liaisons $\sigma^*_{\text{C-H}}$ des groupements alkyles.

Molécules	$\sigma_i-\sigma_j$	σ^*_{i-j}	E_2 (kcal/mol)	ΔE_{ij} (u.a.)	F_{ij} (u.a.)	Type de transfert de charge
<i>o</i>-Me	$\sigma_{C31-H32}$	σ^*_{Bi1-C3}	0,60	0,62	0,017	C-H \rightarrow Bi-C
	$\sigma_{C36-H39}$	σ^*_{Bi1-C4}	0,61	0,62	0,017	C-H \rightarrow Bi-C
	$\sigma_{C40-H43}$	σ^*_{Bi1-C2}	0,58	0,62	0,017	C-H \rightarrow Bi-C
<i>o</i>-Et	$\sigma_{C31-H51}$	σ^*_{Bi1-C2}	0,54	0,61	0,016	C-H \rightarrow Bi-C
		σ^*_{Bi1-C3}	1,00	0,61	0,022	C-H \rightarrow Bi-C
	$\sigma_{C34-H39}$	σ^*_{Bi1-C2}	0,97	0,61	0,022	C-H \rightarrow Bi-C
		σ^*_{Bi1-C4}	0,53	0,61	0,016	C-H \rightarrow Bi-C
	$\sigma_{C33-H45}$	σ^*_{Bi1-C3}	0,55	0,61	0,016	C-H \rightarrow Bi-C
		σ^*_{Bi1-C3}	1,08	0,61	0,022	C-H \rightarrow Bi-C
<i>o</i>-<i>i</i>Pr	DNL Bi10	σ^*_{C1-H29}	0,55	1,00	0,021	Bi \rightarrow C-H
		$\sigma^*_{C17-H44}$	0,57	1,00	0,021	Bi \rightarrow C-H
		$\sigma^*_{C26-H55}$	0,58	1,00	0,021	Bi \rightarrow C-H
	σ_{C1-H29}	$\sigma^*_{Bi10-C5}$	0,70	0,60	0,018	C-H \rightarrow Bi-C
		$\sigma^*_{Bi10-C20}$	1,59	0,60	0,028	C-H \rightarrow Bi-C
	$\sigma_{C17-H44}$	$\sigma^*_{Bi10-C5}$	1,59	0,60	0,028	C-H \rightarrow Bi-C
		$\sigma^*_{Bi10-C11}$	0,70	0,60	0,018	C-H \rightarrow Bi-C
	$\sigma_{C26-H55}$	$\sigma^*_{Bi10-C11}$	1,60	0,60	0,028	C-H \rightarrow Bi-C
	$\sigma^*_{Bi10-C20}$	0,69	0,60	0,018	C-H \rightarrow Bi-C	

Tableau 23 : Transferts de charge extraits de l'analyse NBO des composés *ortho* substitués par une chaîne alkyle

L'analyse NBO montre deux types de transferts de charge : (i) $\eta(Bi) \rightarrow \sigma^*_{C-H}$: du doublet non liant η du bismuth vers l'orbitale antiliante de la liaison C–H de la chaîne alkyle et (ii) $\sigma_{C-H} \rightarrow \sigma^*_{Bi-C}$ de l'orbitale σ liante de la liaison C–H de la chaîne alkyle vers l'orbitale σ^* antiliante de la liaison Bi–C appartenant à un autre aryle. L'énergie du transfert de charge est d'autant plus importante que la liaison Bi–C est dans l'axe de la liaison $H_{alkyle} \cdots Bi$. Ces interactions intramoléculaires (reprenant la numérotation des atomes donnée dans le [Tableau 23](#)) sont illustrées dans le [Schéma 64](#) ci-dessous :

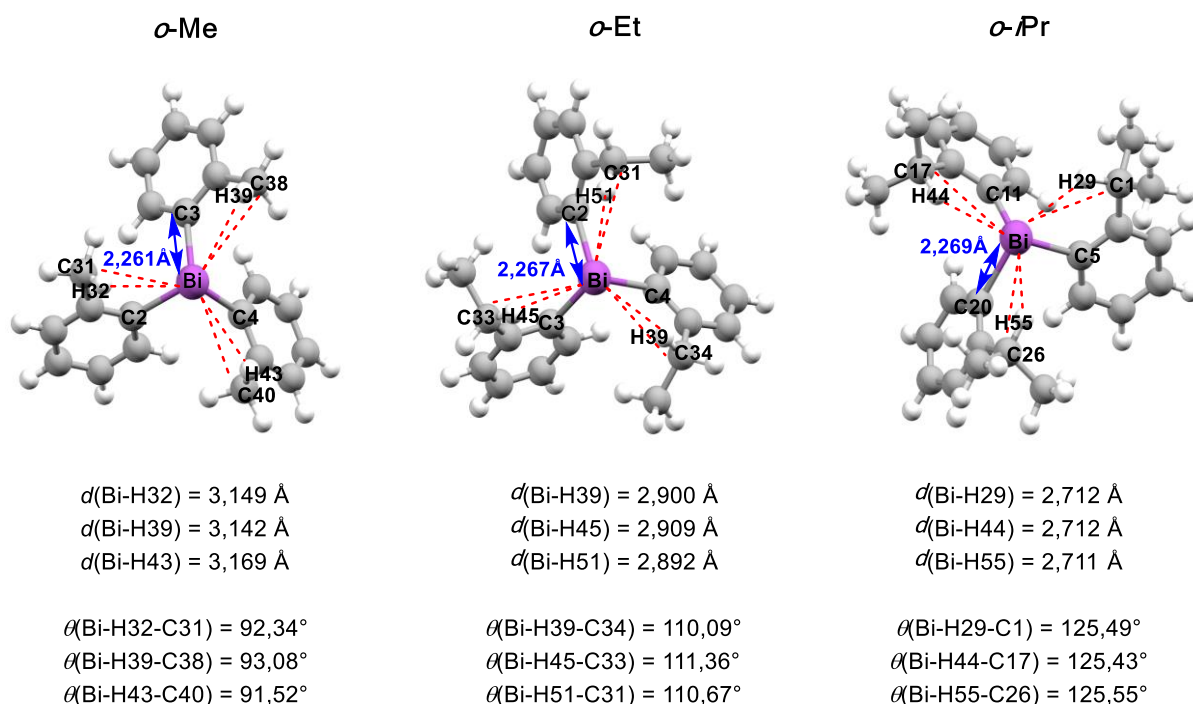
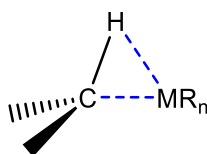


Schéma 64 : Illustration des interactions intramoléculaires au sein des composés *ortho* substitués par une chaîne alkyle

On parle d'interaction agostique pour décrire une interaction liante faible entre un métal et une liaison C–H à proximité du centre métallique par le biais d'une interaction π ou σ .¹⁸⁰ C'est une liaison dite à 3 centres et 2 électrons (« 3c-2e »). Certaines interactions ne peuvent pas être qualifiées d'agostiques mais sont plutôt décrites par le terme « anagostique ». Les interactions anagostiques présentent plus un caractère électrostatique, ainsi la force de cette interaction et la distance métal-hydrogène sont bien plus faibles que dans le cas d'une interaction agostique. Au sein des structures où des interactions anagostiques existent, les distances $\text{M}\cdots\text{H}$ et les angles $\text{M}\cdots\text{H}-\text{C}$ sont de l'ordre de 2,3 – 2,9 Å et de 110 – 170° respectivement (vs 1,8 – 2,3 Å et 90 – 140° dans le cas d'interactions agostiques).^{180,181}

¹⁸⁰ : M. Brookhart, M. L.H. Green *J. Organomet. Chem.* **1983**, 250, 395 – 408.

¹⁸¹ : D. Braga, F. Grepioni, E. Tedesco, K. Biradha, G. R. Desiraju *Organometallics* **1997**, 16, 1846 – 1856.



Agostique

Interaction à 3 centres 2 électrons
(3c-2e)

$$d(\text{M-H}) \approx 1,8 - 2,3 \text{ \AA}$$

$$\text{M-H-C} \approx 90 - 140^\circ$$

Blindage relatif en RMN ^1H

Anagostique

Interaction essentiellement
électrostatique

$$d(\text{M-H}) \approx 2,3 - 2,9 \text{ \AA}$$

$$\text{M}\cdots\text{H-C} \approx 110 - 170^\circ$$

Déblindage relatif en RMN ^1H

Schéma 65 : Différences structurales entre les interactions agostiques et anagostiques

Pour le *tris*(2-éthylphényl)bismuth (**1oC**) et le *tris*(2-isopropylphényl)bismuth (**1oD**), les valeurs des distances Bi \cdots H et des angles Bi \cdots H-C sont de l'ordre de celles caractérisant des interactions anagostiques. En revanche pour le *tri-o*-tolylbismuth (**1oC**) c'est plus délicat car seules les valeurs d'angles concordent avec celles des interactions agostiques. La distance Bi \cdots H est très supérieure à celle attendue pour les interactions agostiques et anagostiques.

D'un point de vue énergétique, les énergies d'interaction calculées pour ces trois structures sont comprises entre 0,5 et 1,6 kcal/mol, bien inférieures à celles habituellement observées dans le cadre d'interaction agostique (10 – 16 kcal/mol). Cette énergie d'interaction semble augmenter plus la chaîne alkyle est ramifiée.

En plus de sa faible polarisation constatée plus haut, l'existence de liaisons anagostiques augmente la rigidité de la structure, plus particulièrement autour de l'atome de bismuth qui se retrouve enfermé dans une espèce de cage. Ce type d'interaction intramoléculaire pourrait expliquer la non-réactivité de cette famille observée lors des réactions de couplage croisées.

2. Les composés ortho-substitués chélatants

Les composés ortho-substitués chélatants se distinguent en deux sous-groupes :

- ✓ les substituants portant des hétéroatomes chélatants (avec un ou plusieurs DNL)
- ✓ les substituants présentant des liaisons π

a) Chélation intramoléculaire via le doublet non-liant

Nous avons choisi d'étudier 10 composés comprenant un hétéroatome avec un ou plusieurs doublets libres (cf. Schéma 66) dont 5 sont des groupements électrodonneurs (F, OMe, SMe, NMe₂, PMe₂) et les 5 autres des groupements électroattracteurs (CHO, CO₂Me, COMe, NO₂, CF₃) sur le noyau aromatique.

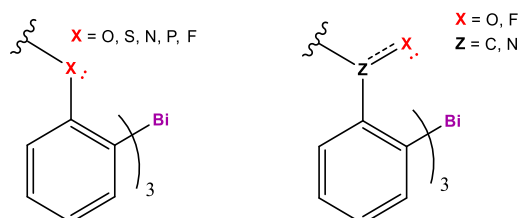


Schéma 66 : Deux types de groupements étudiés possédant un hétéroatome avec un ou plusieurs doublets libres

❖ Longueur et angle de liaison ($d_{\text{Bi-C}}$ & $\theta_{\text{C-Bi-C}}$)

L'analyse des longueurs et angles de liaison (cf. Figure 56) est représentée ci-dessous :

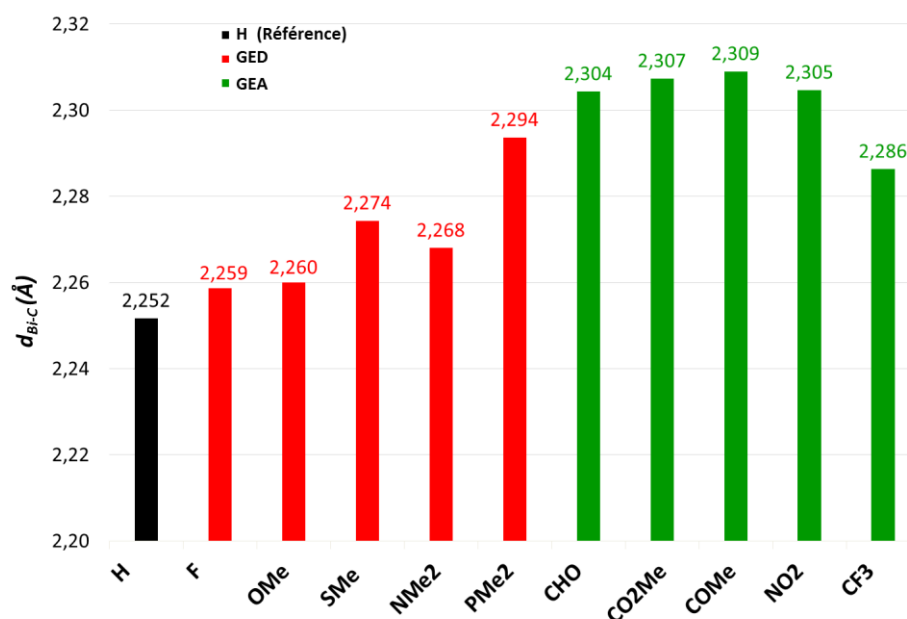


Figure 56 : Longueurs de liaison des composés *ortho* substitués chélatants (optimisées au niveau PBE0/VTZ)

Toutes les longueurs de liaisons des composés étudiés sont plus longues que dans Ph₃Bi. Les longueurs de liaisons les plus longues sont relevées dans les molécules portant des groupements électroattracteurs. Le groupement COMe montre la $d_{\text{Bi-C}}$ la plus longue (2,309 Å) et le groupement F affiche la longueur de liaison la plus courte de toute la série (2,259 Å). L'analyse des angles de liaisons représentée ci-dessous Figure 57, montre que les angles de

liaison de ces molécules sont plus fermés que ceux des autres familles, résultant d'un % de caractère p plus important dans les liaisons C-Bi.

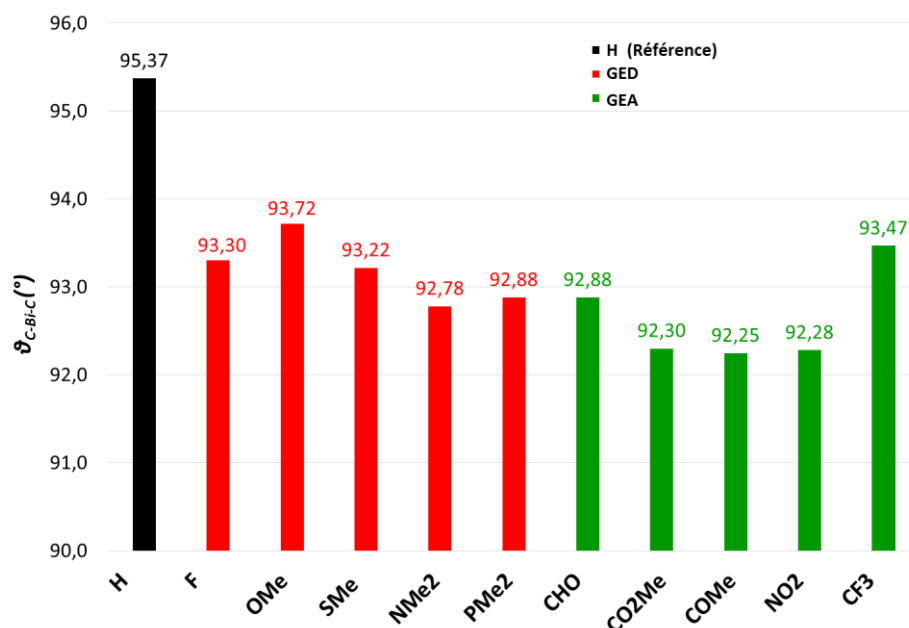


Figure 57 : Angles de liaison des composés *ortho* substitués chélatants (optimisées au niveau PBE0/VTZ)

❖ Charges atomiques du Bi et C_{ipso}

Après avoir optimisé ces différentes structures, nous nous sommes tout d'abord intéressés à l'analyse des charges naturelles NPA du bismuth et du C_{ipso} , que nous avons comparées à notre modèle de référence Ph_3Bi (cf. Figure 58).

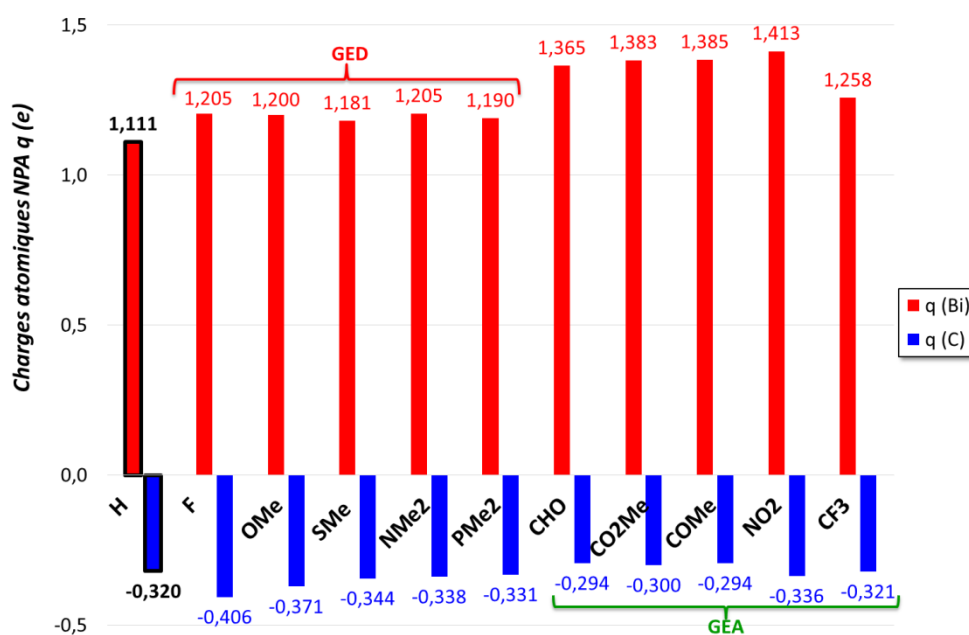


Figure 58 : Charges naturelles NPA calculées via l'analyse NBO au niveau PBE0/VTZ

Comme attendu, comparé à Ph_3Bi , les groupements électrodonneurs tendent à accentuer la charge négative sur le C_{ipso} avec une charge négative particulièrement élevée pour l'*o*-F ($q_{\text{C}}=-0,401 e$). A l'inverse, les groupements électroattracteurs (à l'exception de NO_2) abaissent la charge négative de carbone. Le groupement NO_2 augmente légèrement la charge négative du C_{ipso} . Concernant la charge positive du bismuth, dans l'ensemble celle-ci est plus élevée par rapport à Ph_3Bi . Cette charge nette est fortement positive en présence de substituants électrodonneurs, notamment avec NO_2 qui porte la valeur la plus marquée ($q_{\text{Bi}}=1,414 e$). La présence de ces groupements *ortho*-substitués conduit globalement à l'augmentation de la polarisation de la liaison C-Bi où l'*o*- NO_2 montre la liaison la plus polarisée.

❖ Contributions des orbitales atomiques

L'hybridation des OAs dans le doublet non liant du bismuth a également été décrite dans la Figure 59 ci-dessous.

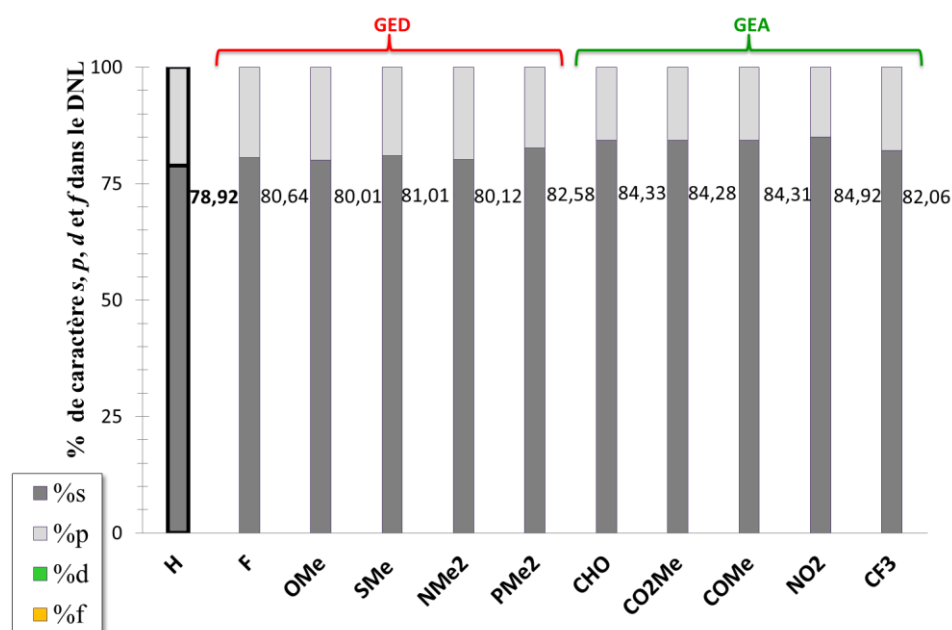


Figure 59 : % de caractère *s*, *p*, *d* et *f* dans le doublet non-liant du bismuth

Peu importe l'effet électronique de ces groupements, par rapport à Ph_3Bi , ils contribuent tous à la légère augmentation du % de caractère *s* dans le DNL par rapport à Ph_3Bi . Le groupement NO_2 présente le % de caractère *s* le plus élevé (84,92 %). Le corollaire de ces résultats est donc l'augmentation du % de caractère *p* dans la liaison $\sigma_{\text{C-Bi}}$ (non représenté ici).

❖ Energies des orbitales moléculaires associées au doublet non-liant et à la liaison Bi-C

Les énergies des orbitales σ et σ^* associées à la liaison C-Bi ainsi que celle associée au doublet libre du bismuth (η), ont été consignées dans le **Figure 60** qui suit.

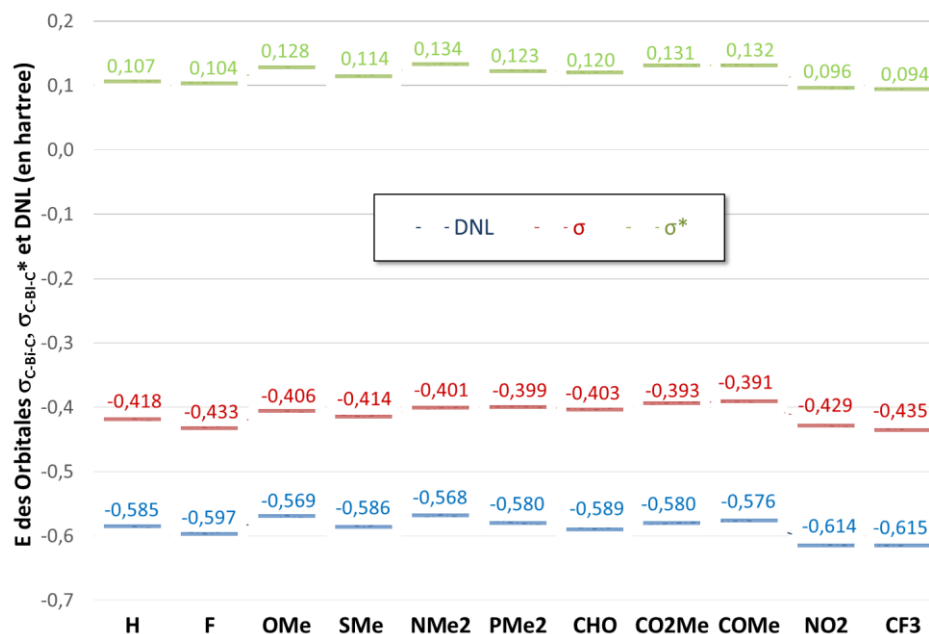


Figure 60 : Energie des OMs η du DNL, σ et σ^* de la liaison Bi-C

Les groupements NO_2 , CF_3 et F abaissent l'énergie des orbitales σ et σ^* de la liaison C-Bi par rapport à Ph_3Bi tandis que les autres groupements vont plutôt augmenter l'énergie de ces orbitales. Pour le doublet non liant, la tendance observée est quelque peu modifiée puisqu'en plus de NO_2 , CF_3 et F, les groupements SMe et CHO diminuent également l'énergie des orbitales η du doublet libre.

❖ Interactions intramoléculaires

L'analyse NBO a montré l'existence de chélations intramoléculaires entre le bismuth et les hétéroatomes positionnés en *ortho*.

Les transferts de charge observés ont été reportés dans le **Tableau 24**. A chaque fois les trois groupements en *ortho* sont impliqués. Au vu du nombre de transferts de charge recensés par molécule, une moyenne de chaque type de transfert de charge a été indiquée dans le tableau en suivant la légende illustrée dans le **Schéma 67**.

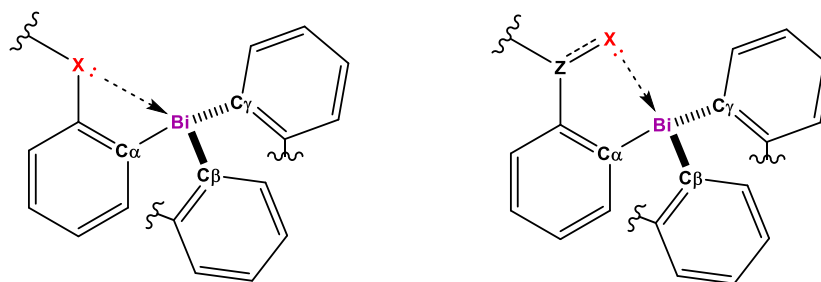


Schéma 67 : Représentation des différents types de transfert de charge existants

Molécules	$\phi_i-\phi_j$	E_2 (kcal/mol)	ΔE_{ij} (u.a.)	F_{ij} (u.a.)	Type de transfert	
o-F	LP(2) F	σ^*Bi-C_β	1,20	0,56	0,023	F \rightarrow Bi-C
o-OMe	LP(1) O	σ^*Bi-C_β	1,79	0,70	0,032	O \rightarrow Bi-C
		σ^*Bi-C_γ	0,87	0,70	0,022	O \rightarrow Bi-C
o-SMe	LP(1) S	σ^*Bi-C_β	0,94	0,71	0,023	S \rightarrow Bi-C
		σ^*Bi-C_γ	0,83	0,71	0,022	S \rightarrow Bi-C
	LP(2) S	σ^*Bi-C_β	6,28	0,37	0,043	S \rightarrow Bi-C
		σ^*Bi-C_γ	1,24	0,37	0,019	S \rightarrow Bi-C
o-NMe₂	LP(1) N	σ^*Bi-C_β	2,77	0,42	0,031	N \rightarrow Bi-C
		σ^*Bi-C_γ	1,06	0,42	0,019	N \rightarrow Bi-C
o-PMe₂	LP(1) Bi	σ^*P-C_{ipso}	0,56	0,80	0,019	Bi \rightarrow P-C
	LP(1) P	σ^*Bi-C_β	7,24	0,49	0,053	P \rightarrow Bi-C
		σ^*Bi-C_γ	2,45	0,49	0,031	P \rightarrow Bi-C
o-CHO	LP(1) O	σ^*Bi-C_β	4,23	0,85	0,054	O \rightarrow Bi-C
		σ^*Bi-C_γ	1,01	0,42	0,018	O \rightarrow Bi-C
	LP(2) O	σ^*Bi-C_β	5,07	0,42	0,041	O \rightarrow Bi-C
		σ^*Bi-C_γ	1,01	0,42	0,018	O \rightarrow Bi-C
	$\sigma_{C_{\text{carbonyl}}-O}$	σ^*Bi-C_β	0,68	1,22	0,026	C-O \rightarrow Bi-C
o-CO₂Me	LP(1) O	σ^*Bi-C_β	5,08	0,86	0,059	O \rightarrow Bi-C
		σ^*Bi-C_α	0,54	0,86	0,019	O \rightarrow Bi-C
	LP(2) O	σ^*Bi-C_β	4,71	0,42	0,040	O \rightarrow Bi-C
		σ^*Bi-C_α	1,06	0,42	0,019	O \rightarrow Bi-C
		σ^*Bi-C_γ	0,53	0,42	0,014	O \rightarrow Bi-C
	$\sigma_{C_{\text{carbonyl}}-O}$	σ^*Bi-C_β	0,84	1,23	0,029	C-O \rightarrow Bi-C
o-COMe	LP(1) O	σ^*Bi-C_β	5,00	0,83	0,058	O \rightarrow Bi-C

		σ^*Bi-C_α	0,52	0,83	0,019	O \rightarrow Bi-C
	LP(2) O	σ^*Bi-C_β	6,00	0,44	0,046	O \rightarrow Bi-C
		σ^*Bi-C_α	1,36	0,44	0,022	O \rightarrow Bi-C
		σ^*Bi-C_γ	0,71	0,44	0,016	O \rightarrow Bi-C
	$\sigma C_{\text{carbonyl}}-O$	σ^*Bi-C_β	0,83	1,22	0,028	C-O \rightarrow Bi-C
o-NO₂	LP(1) O	σ^*Bi-C_β	5,68	0,90	0,064	O \rightarrow Bi-C
		σ^*Bi-C_α	0,74	0,90	0,023	O \rightarrow Bi-C
	LP(2) O	σ^*Bi-C_β	6,89	0,46	0,050	O \rightarrow Bi-C
		σ^*Bi-C_α	1,62	0,46	0,024	O \rightarrow Bi-C
		σ^*Bi-C_γ	0,78	0,46	0,017	O \rightarrow Bi-C
o-CF₃	LP(1) F	σ^*Bi-C_β	1,52	0,56	0,026	F \rightarrow Bi-C
	LP(3) F	σ^*Bi-C_γ	1,32	1,23	0,036	F \rightarrow Bi-C

Tableau 24 : Transferts de charge extraits de l'analyse NBO des composés *ortho* substitués chélatants

Nous distinguons cinq types de transferts de charge :

- (i) $\eta(X) \rightarrow \sigma_{Bi-C_\alpha}^*$: du doublet non liant η de l'hétéroatome X en *ortho* vers l'orbitale σ^* antiliante de la liaison Bi-C $_\alpha$ où C $_\alpha$ est le carbone *ipso* du Bi appartenant au même aryle de l'hétéroatome concerné par le transfert de charge (observé pour o-COMe, o-CO₂Me, o-NO₂)

- (ii) $\eta(X) \rightarrow \sigma_{Bi-C_\beta}^*$: du doublet non liant η de l'hétéroatome X en *ortho* vers l'orbitale σ^* antiliante de la liaison Bi-C $_\beta$ où C $_\beta$ est le carbone *ipso* du Bi qui est dans la même direction que le transfert de charge (observé dans toutes les structures)

- (iii) $\eta(X) \rightarrow \sigma_{Bi-C_\gamma}^*$: du doublet non liant η de l'hétéroatome X en *ortho* vers l'orbitale σ^* antiliante de la liaison Bi-C $_\gamma$ où C $_\gamma$ est le carbone *ipso* du Bi de l'aryle restant (pas dans la direction du transfert de charge) (observé dans toutes les structures sauf pour o-F)

- (iv) $\sigma_{C-O} \rightarrow \sigma_{Bi-C_\beta}^*$: de l'orbitale liante de la liaison C-O du carbonyle en *ortho* vers l'orbitale antiliante de la liaison Bi-C $_\beta$ (observé pour o-CHO, o-COMe, o-CO₂Me)

- (v) $\eta(Bi) \rightarrow \sigma_{X-C}^*$: du doublet non liant η du Bi vers les orbitales σ^* antiliantes des liaisons X-C (uniquement observé dans le cas de PMe₂)

Certaines de ces interactions intramoléculaires sont illustrées dans le Schéma 68 ci-dessous. Ces interactions ont été observées sur les trois groupements mais afin de mieux les visualiser, un seul type d'interaction par molécule est représenté.

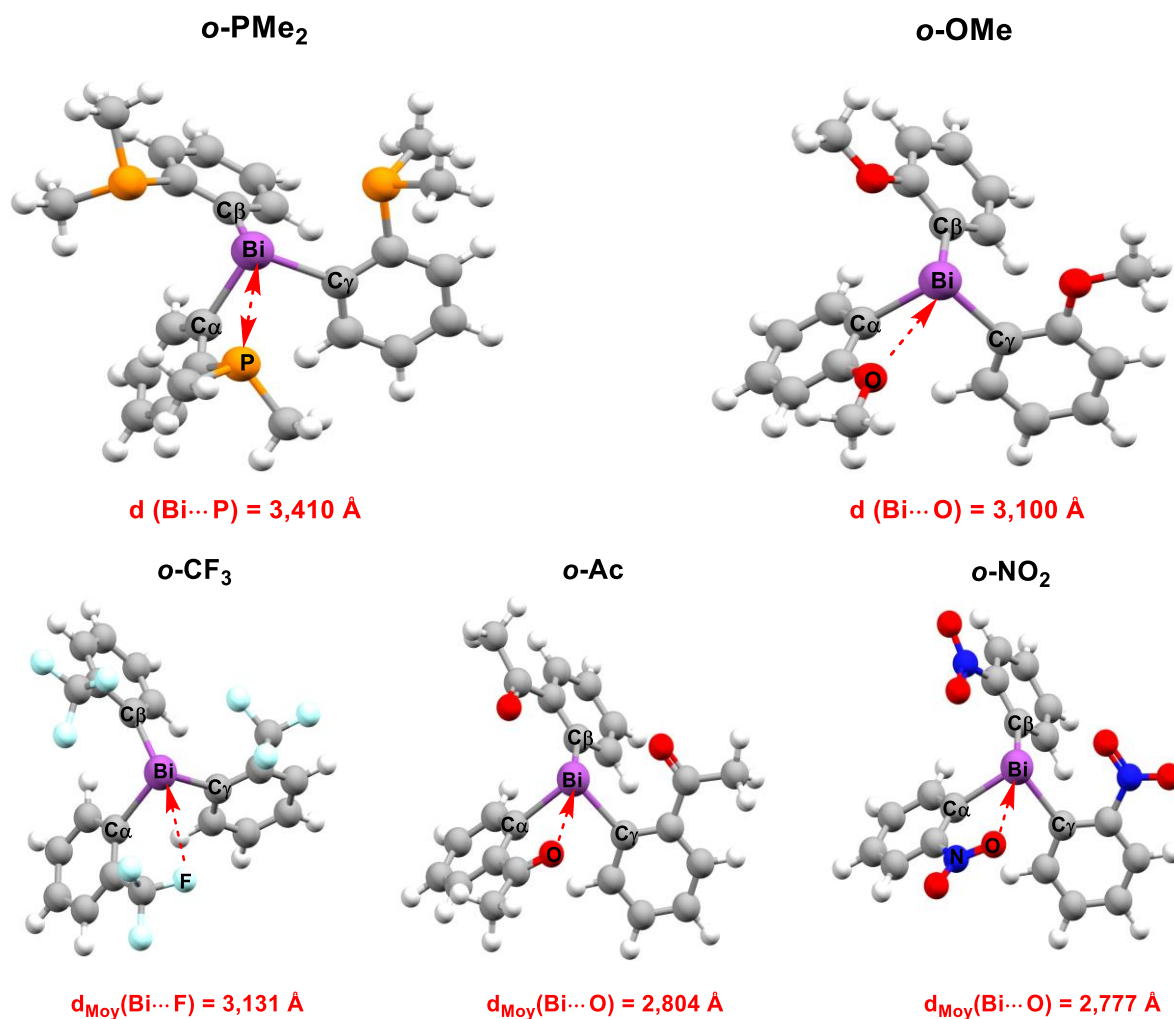


Schéma 68 : Illustration des interactions intramoléculaires au sein de quelques composés *ortho* substitués chélatants

Les transferts de charge de plus hautes énergies sont donc ceux de type $\eta(X) \rightarrow \sigma_{Bi-C\beta}^*$. L'interaction la plus forte est notée pour le groupement PMe_2 (plus de 7 kcal/mol) suivi des groupements NO_2 , SMe_2 et des groupements carbonylés (entre environ 5 – 7 kcal/mol). Les groupements fluorés, OMe et NMe_2 sont ceux dont les interactions intramoléculaires avec le bismuth sont les plus faibles (< 3 kcal/mol).

Nous avons aussi souligné des transferts de charge particuliers notamment pour PMe_2 , où le Bi chélate à son tour le P *via* son doublet libre ($\eta(Bi) \rightarrow \sigma_{P-C}^*$), avec une énergie de l'ordre de 0,5 kcal/mol.

Globalement, tous ces transferts de charge montrent bien que le bismuth peut être chélaté par les doublets libres d'un hétéroatome en *ortho*.

Par ailleurs, l'augmentation de la polarisation de la liaison C-Bi peut également expliquer que la longueur de cette liaison soit plus élevée dans cette famille par rapport aux

autres. Du fait que ces liaisons soient longues, cela permet d'atténuer l'encombrement stérique provoquée par ces groupements en *ortho* et justifie que l'angle de ces structures soit plus fermé, étant donné qu'il y a moins de répulsion stérique entre ces groupements.

❖ Mise en évidence de la chélation par IR

Nos calculs montrent donc que la fonction aldéhyde placée en *ortho* chélate le bismuth. Or cette chélation relativement importante devrait être perceptible grâce à un effet bathochrome de la bande correspondant à l'élongation du C=O. Le tableau ci-dessous compare les fréquences expérimentales d'élongation du benzaldéhyde et du triarylbismuth substitué par un aldéhyde en *ortho*. En parallèle ce tableau montre les fréquences harmoniques calculées pour ces deux mêmes composés. Comme nous pouvons le constater, l'effet bathochrome prédit théoriquement du fait de la chélation, est observé expérimentalement. Le décalage entre les valeurs calculées et expérimentale est dû au fait qu'aucune correction sur la méthode n'ait été appliquée.

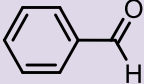
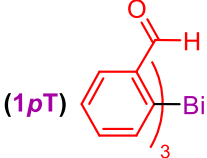
Composé	$\nu_{C=O}$ exp. (cm ⁻¹)	$\nu_{C=O}$ calc. (cm ⁻¹)
Benzaldéhyde 	1702 (liq.) ¹⁸² 1730 (gaz)	1815
Tris (4-formyl-phényl)bismuth 	1690 ³²	1781

Tableau 25 : Mise en évidence de la chélation par shift IR de la bande $\nu_{C=O}$ du Tris (4-formyl-phényl)bismuth

b) Les substituants présentant des liaisons π

Les structures dont le carbone en *ortho* du Bi porte un groupement triplement lié type alcyne (-C≡C-H) ou cyano (-C≡N), montrent une chélation entre une liaison π et l'atome de Bi. Les structures optimisées de ces deux exemples de symétrie C_3 ainsi que les valeurs des énergies de transferts de charge sont détaillées dans le Schéma 69.

¹⁸² : Y. Liu, H. Zhang, Q. Liu *Spectrochimica Acta Part A* **2012**, 86, 51 – 55.

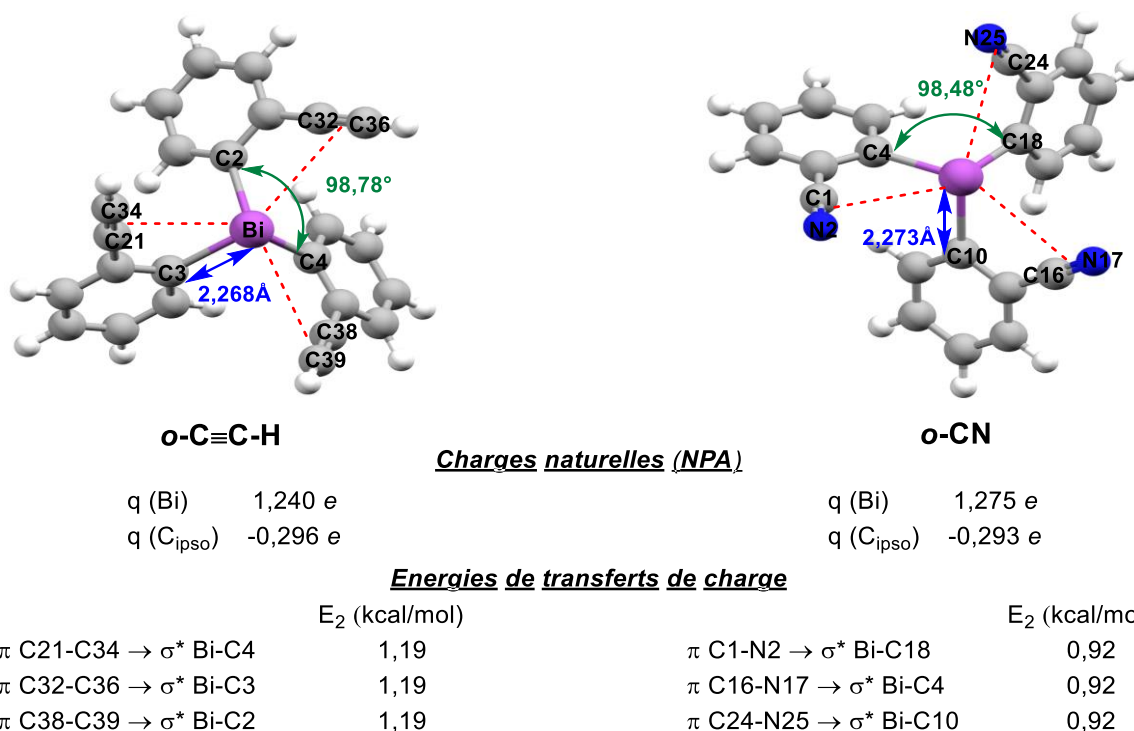


Schéma 69 : Illustration et énergies des transferts de charge extraits de l'analyse NBO pour les substituants en ortho présentant des liaisons π

D'un point de vue géométrique, la liaison C-Bi est rallongée par rapport à Ph₃Bi, avec des longueurs de liaisons de 2,268 Å pour le groupement -C≡C-H et 2,273 Å pour le groupement -C≡N (contre 2,252 Å pour Ph₃Bi). De même que les angles de liaison sont plus grands : 98,78° pour le groupement -C≡C-H et 98,48° pour le groupement -C≡N (contre 95,37° pour Ph₃Bi).

Au sein de chaque structure, les trois groupements viennent chélater le bismuth au travers d'un transfert de charge allant d'une des orbitales π liantes de la liaison triple C≡C du groupement en *ortho*, vers l'orbitale σ antiliante de la liaison Bi-C se trouvant dans la direction de ce transfert de charge ($\pi_{C-C} \rightarrow \sigma_{Bi-C}^*$). Ces transferts sont de l'ordre de 1 kcal/mol avec, si on compare les deux structures, une énergie de transfert légèrement plus élevée pour l'alcyne vrai. Ce type d'interaction est moins énergétique que celui impliquant des doublets non-liants mais de même ordre que les interactions anagostiques avec les alkyles en *ortho*.

Par rapport à Ph₃Bi, les effets électroniques de ces groupements combinés aux interactions intramoléculaires existantes, sont à l'origine de l'augmentation de la charge positive sur l'atome de Bi (supérieure à 1,20 e contre 1,11 e pour Ph₃Bi) rendant la liaison C-Bi plus polarisée. La charge du C_{ipso} se voit légèrement diminuée (~ -0,29 e contre -0,32 e pour Ph₃Bi).

Les composés ortho chélatants via les doublets non-liants d'hétéroatome sont caractérisés par des transferts de charges vers le bismuth qui mènent à une polarisation de la liaison C-Bi importante. Cette liaison devient alors plus longue et plus fragile. Cela peut justifier qu'expérimentalement certains de ces composés soient plus réactifs et ne nécessitent pas l'activation par une base de Lewis.

V. Analyses particulières

Ici, nous détaillerons des structures qui présentent des particularités structurales intéressantes.

1. Le cas du mésityle

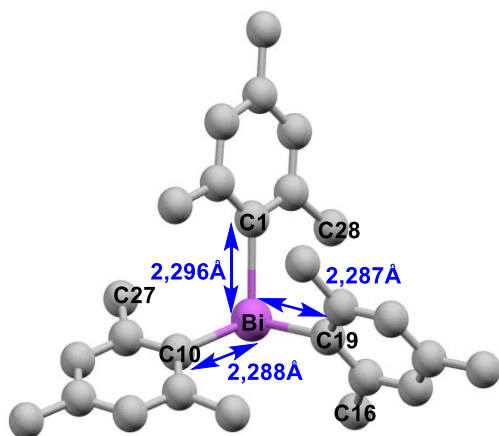
Supposée de symétrie C_3 comme toutes les autres molécules, nous avons optimisé la structure du trimésitylbismuth **II** qui est un triarylbismuth polysubstitué par des groupements méthyles sur les 2 positions *ortho* et en *para* (cf. Schéma 70). De manière inattendue, les résultats des calculs ont démontré le contraire puisque les angles θ_{C-Bi-C} et les longueurs de liaison d_{Bi-C} ne sont pas équivalents, il n'y a pas de symétrie C_3 . Il existe deux longueurs de liaison Bi-C équivalentes d'environ 2,288 Å et une autre plus longue de 2,296 Å. Par ailleurs, ces longueurs de liaisons sont plus longues que celles mesurées dans Ph_3Bi (2,252 Å). Pour les angles, on remarque la même chose : deux angles équivalents de 106,1° et un autre plus petit de 96,5°. L'ouverture importante de certains angles peut être due la répulsion stérique exercée par les méthyles.

Cette « anomalie » structurale a été confirmée par une structure RX trouvée dans la littérature (cf. Schéma 70),¹⁸³ ce qui permet en même temps de valider notre méthode de calcul ainsi que la fiabilité des résultats. En effet, les calculs prédisent non seulement une levée de symétrie C_3 , mais permettent en plus de prédire les angles et les longueurs de liaison d'une structure particulièrement contre-intuitive.

Les calculs ont également dévoilé l'existence d'interactions intramoléculaires de type : (cf. Schéma 70)

¹⁸³ : CCDC n°1005300

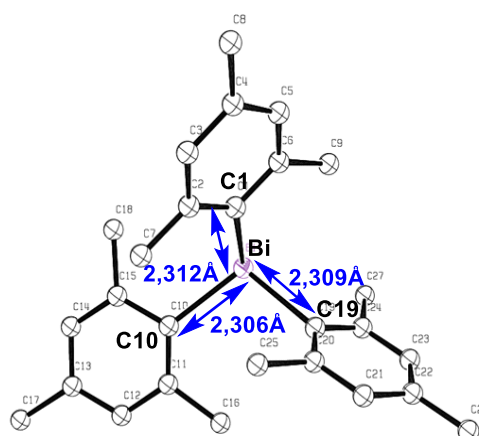
- (i) $\eta(Bi) \rightarrow \sigma_{C-H}^*$: du doublet non-liant η du bismuth vers les orbitales σ^* antiliantes des liaisons C–H des méthyles en *ortho*
- (ii) $\sigma_{C-H} \rightarrow \sigma_{Bi-C}^*$: de l'orbitale σ liante de la liaison C–H des méthyles en *ortho* vers l'orbitale σ^* antiliante de la liaison Bi–C



Structure optimisée par DFT
(PBE0/cc-p-VTZ)

Angles de liaison :

- C1 - Bi - C10 = 106,1°
- C1 - Bi - C19 = 96,5°
- C10 - Bi - C19 = 106,1°



RX

Angles de liaison :

- C1 - Bi - C10 = 107,4°
- C1 - Bi - C19 = 94,7°
- C10 - Bi - C19 = 106,9°

Energies de transferts de charge :

	E_2 (kcal/mol)
LP (1) Bi \rightarrow σ^* C16-H41	0,68
LP (1) Bi \rightarrow σ^* C28-H60	0,64
σ C16-H39 \rightarrow σ^* Bi-C1	1,08
σ C16-H40 \rightarrow σ^* Bi-C19	0,71
σ C27-H56 \rightarrow σ^* Bi-C10	1,26
σ C27-H58 \rightarrow σ^* Bi-C10	0,94
σ C27-H58 \rightarrow σ^* Bi-C19	0,56
σ C28-H59 \rightarrow σ^* Bi-C19	1,49
σ C28-H61 \rightarrow σ^* Bi-C1	0,51
σ C28-H61 \rightarrow σ^* Bi-C19	1,27

Schéma 70 : Illustration et énergies des transferts de charge extraits de l'analyse NBO pour le trimésitylbismuth
(Les atomes d'hydrogènes ont volontairement été omis)

Les énergies de transferts de charge ne sont également pas équivalentes dans cette structure puisque l'énergie de transfert de charge de certaines liaisons C-Bi (en particulier C-19 – Bi) et liaison C-H en *ortho* est plus importante que dans d'autres liaisons.

2. Le cas de l'oxazoline chirale

Comme précisé lors du chapitre III, nous avons synthétisé et caractérisé un triarylbismuth dont l'aryle est substitué en *ortho* par un groupement 2-oxazoline chirale, dont la chiralité est introduite par un méthyle en position 3. En plus de cette asymétrie, les atomes d'oxygène et d'azote pourraient tous les deux potentiellement chélater le bismuth, comme il a été en mis en évidence dans l'étude des groupements en *ortho* chélatant le bismuth. Cela peut conférer à ce composé des propriétés structurales et réactives intéressantes. Suite à la synthèse, nous avons tout voulu confirmé par DFT la géométrie des structures et le type de chélation : O- contre N-. Le Schéma 71 détaille : les géométries optimisées des deux structures de symétrie C_3 ; les charges naturelles (NPA) ; et les énergies de transfert de charge montrant plus particulièrement des chélations intramoléculaires.

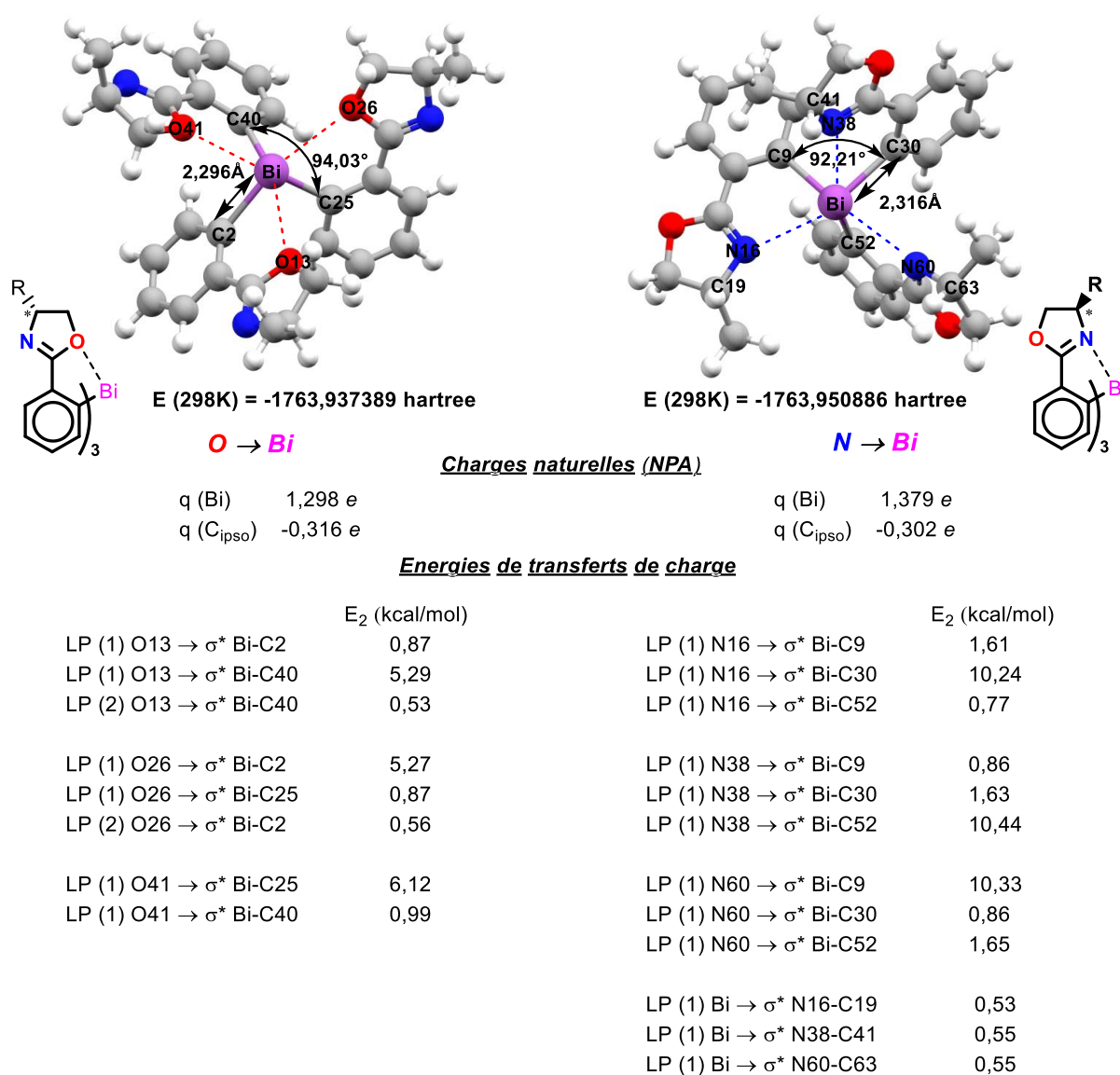


Schéma 71 : Illustration et énergies des transferts de charge extraits de l'analyse NBO pour un triarylbismuth portant une oxazoline chirale

Au sein de chaque structure, il existe des interactions hypervalentes de type $\eta(X) \rightarrow \sigma_{Bi-C}^*$: entre le(s) doublet(s) libre(s) de l'hétéroatome vers les orbitales antiliantes σ^* des trois liaisons Bi-C. L'énergie de transfert de charge le plus élevé se fait vers la liaison C-Bi qui est dans la même direction que le transfert. Nous constatons également que les énergies de transferts sont plus élevées entre N→Bi, allant jusqu'à environ 10 kcal/mol (contre environ 6 kcal/mol pour O→N). De plus, nous remarquons un autre type de transfert existant au sein de la complexation de N et du Bi, allant cette fois-ci du Bi→N par le biais d'un transfert de type $\eta(Bi) \rightarrow \sigma_{N-C}^*$.

L'important transfert de charge N→Bi justifie la forte élévation de la charge positive du bismuth par rapport au transfert O→Bi (1,379 *e* vs 1,298 *e*), pour laquelle la liaison C-Bi devient plus polarisée, traduisant le rallongement plus important de la distance C-Bi (2,316 Å vs 2,296 Å), libérant la contrainte stérique autour du bismuth dont l'angle est plus fermé (92, 21° contre 94,03°).

VI. Conclusion du chapitre

Les triarylbismuths peuvent être regroupés en 3 différentes familles selon les substituants sur le noyau aromatique. Pour les composés ortho-substitués, nous avons identifié plusieurs types d'interactions intramoléculaires qui peuvent être confirmés et caractérisés par spectroscopie IR. Nous chercherons donc par la suite à sonder par des études IR, la force de la liaison C-Bi.

CHAPITRE VI

Elucidation du mécanisme de couplage croisé biarylique pallado-catalysé

Le but de ce chapitre est de proposer un mécanisme dit de base concernant la réaction de couplage biarylique pallado-catalysée.

I. Détails computationnels

Les détails computationnels donnés ci-dessous concernent les calculs effectués dans ce chapitre et dans les deux suivants (Chapitres VII & VIII).

Les calculs ont été effectués à l'aide du logiciel Gaussian 09 Révisions D.01 (G09D01). Ils consistent en l'optimisation de structures et en la détermination des profils énergétiques des réactions abordées. Pour les calculs d'IRC, l'ancienne version A.02 du logiciel Gaussian a été utilisée.¹¹⁰

Dans les chapitres précédents, les optimisations de géométrie ont validé l'approche théorique par DFT, *via* l'utilisation de la fonctionnelle hybride d'énergie d'échange-corrélation non empirique PBE0. Dans certains cas, à titre de comparaison, la fonctionnelle B3LYP a été employée.

Afin de réduire le temps de calcul, les électrons de cœur des atomes de Pd, Br, I et Bi ont été remplacés par les pseudopotentiels développés par l'équipe de Cologne/Stuttgart¹⁰⁹ : de types ECP10MDF (pour le Br), ECP28MDF (pour le Pd et l'I) et ECP60MDF (pour le Bi). Ces pseudopotentiels ont été combinés aux bases atomiques *cc-pVDZ* et *cc-pVTZ* de Peterson et ses collaborateurs¹⁵⁴, utilisées pour la description des électrons externes. Les autres atomes (C, H, O, N, F et Cl) ont été décrits par les bases atomiques de Dunning de type *cc-pVDZ* et *cc-pVTZ*.¹⁵⁵

L'optimisation des structures a été effectuée sans contrainte de symétrie (groupe de symétrie C_1). Pour chaque structure, nous avons réalisé une « série d'optimisations » illustrée

par le **Schéma 72** ci-dessous. D'abord, les structures ont été optimisées avec la petite base *cc-pVDZ* puis en utilisant la base *cc-pVTZ* où la géométrie obtenue grâce à la base *cc-pVDZ* a servi de point de départ. La taille des systèmes étudiés étant assez considérable dans certains cas, cette stratégie nous a permis un gain de temps. Une analyse des fréquences a systématiquement été faite pour caractériser les minima (dont toutes les fréquences sont positives) ou les états de transition (caractérisés par une seule fréquence imaginaire).

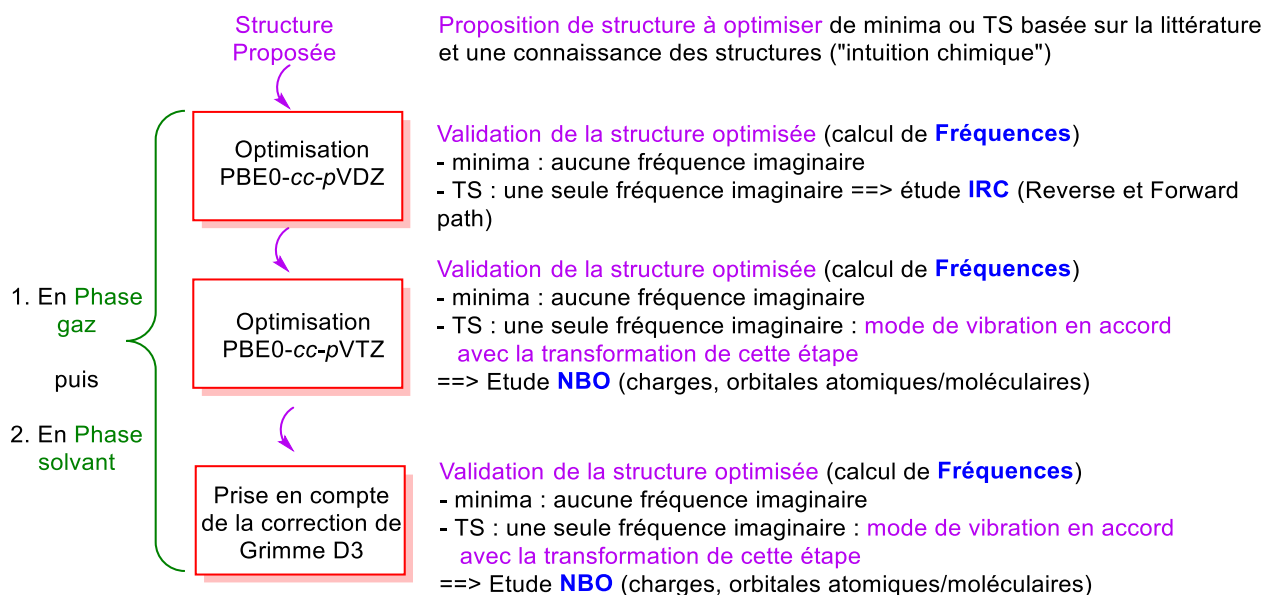


Schéma 72 : Démarche adoptée lors de l'étude théorique de chaque structure

Les états de transitions concernant les étapes impliquant du palladium et des organobismuths, ont été suggérés en se basant sur les mécanismes de réactions de couplage croisées similaires engageant des arylboroniques.¹⁸⁴ Les méthodes QST (cf. **La théorie de l'état de transition**, p. 84) ont permis de trouver les TSs qui ont ensuite été authentifiés à l'aide de calculs IRC (dans les deux directions, *forward* et *reverse*) afin de vérifier qu'il s'agisse du bon TS, reliant les réactifs aux produits de l'étape, ou pour mettre en évidence de nouveaux intermédiaires réactionnels.

L'évaluation des charges atomiques et la contribution des orbitales atomiques / moléculaires ont ensuite été effectuées grâce à l'analyse NBO sur ces différentes structures optimisées (minima et TS) afin d'expliquer l'évolution des paramètres clés des cycles catalytiques envisagés.

¹⁸⁴ : **a)** A.A.C. Braga, N.H. Morgon, G. Ujaque, A. Lledós, F. Maseras *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 4459 – 4466 ; **b)** A.A.C. Braga, N.H. Morgon, G. Ujaque, F. Maseras *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 9298 – 9307.

Dans un premier temps, les calculs ont été effectués en phase gaz (PG) puis en phase solvant (DMF) pour discuter de l'influence des effets de solvation. Ces derniers ont été introduits *via* le modèle SCRF-PCM (cf. Effets de solvants, Méthodes PCM (Polarizable Continuum Model), p. 79) où la valeur de la constante diélectrique¹⁸⁵ du DMF est de $\epsilon = 37,22$. Outre le DMF qui est le solvant usuel des réactions traitées, d'autres solvants présentant des polarités différentes ont été étudiées : CCl_4 ($\epsilon = 2,23$), CH_2Cl_2 ($\epsilon = 8,93$), H_2O ($\epsilon = 78,36$). Dans certains cas, les TSs ont pu être uniquement déterminés dans le solvant et non en phase gaz.

Enfin, la correction de Grimme D3 a été ajoutée aux calculs pour prendre en compte les effets de dispersion. (cf. Correction de Grimme, p. 65)

II. Cycle catalytique proposé en série biarylique

La réaction modèle qui sera étudiée ici est la réaction de couplage entre une molécule de bromobenzène (Ph-Br), et la triphénylbismuthine (Ph_3Bi) catalysée au Pd(0). (cf. Schéma 73)

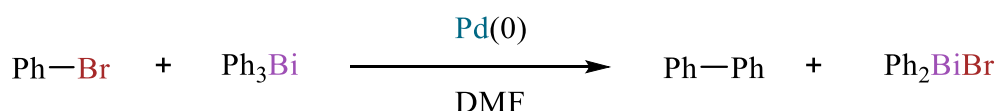


Schéma 73 : Réaction étudiée

Afin d'initier cette étude, un cycle catalytique relativement simple a été proposé en se basant sur ce qui est connu dans les réactions de couplage pallado-catalysées avec une espèce active de Pd(0). (cf. Schéma 74) Ce cycle catalytique de base comporterait 3 étapes : (1) - **addition oxydante** engageant Pd(0) et Ph-Br ; (2) - **métathèse**¹⁸⁶ d'un halogène par un aryle ; (3) - **élimination réductrice** libérant le produit de couplage et régénérant le catalyseur Pd(0).

¹⁸⁵ : Valeurs utilisées par le logiciel Gaussian09, ces valeurs sont adimensionnelles car elles correspondent en réalité à des valeurs de constantes diélectriques relatives, normalisées par rapport à celle du vide

¹⁸⁶ : Le cycle catalytique se référant au métal, cette étape doit être nommée « métathèse » (vision inorganique : échange de ligands) et non « transmétallation » (vision organique : échange de métaux), qui se rapporte au composé organométallique du noyau donneur

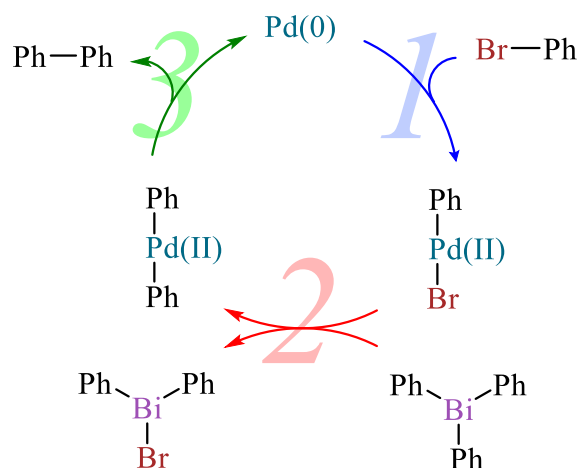


Schéma 74 : Cycle catalytique proposé

Plusieurs simplifications ont été effectuées dans cette étude :

- ✓ La réaction sera considérée en présence de Pd « nu », c'est-à-dire en absence de tout type de ligands afin de se cantonner aux aspects essentiels du mécanisme et réduire ainsi les temps de calcul. L'étape de pré-activation du catalyseur ne sera donc pas traitée, ni les effets de ligand ni le type de mécanisme correspondant (associatif / dissociatif).
- ✓ Dans l'étape (2), la métathèse n'a été envisagée qu'en partant de Ph_3Bi afin de valider ce cycle catalytique impliquant le transfert du premier des 3 groupements phényles.
- ✓ Le rôle des bases de Lewis a délibérément été mis de côté à ce stade.

Afin d'alléger la discussion et à mieux dégager les tendances, l'analogie cycle catalytique moléculaire / profil énergétique associé sera mise en avant. Les énergies présentées dans les profils énergétiques sont données en termes d'énergies libres relatives obtenues à 298 K (en PG : VTZ et VTZ+GD3 ; en phase DMF : VTZ et VTZ+GD3). Le **Schéma 75** ci-dessous trace les profils énergétiques de la réaction étudiée en PG et DMF en utilisant la base *cc-p*VTZ en incluant ou pas la correction de Grimme D3.

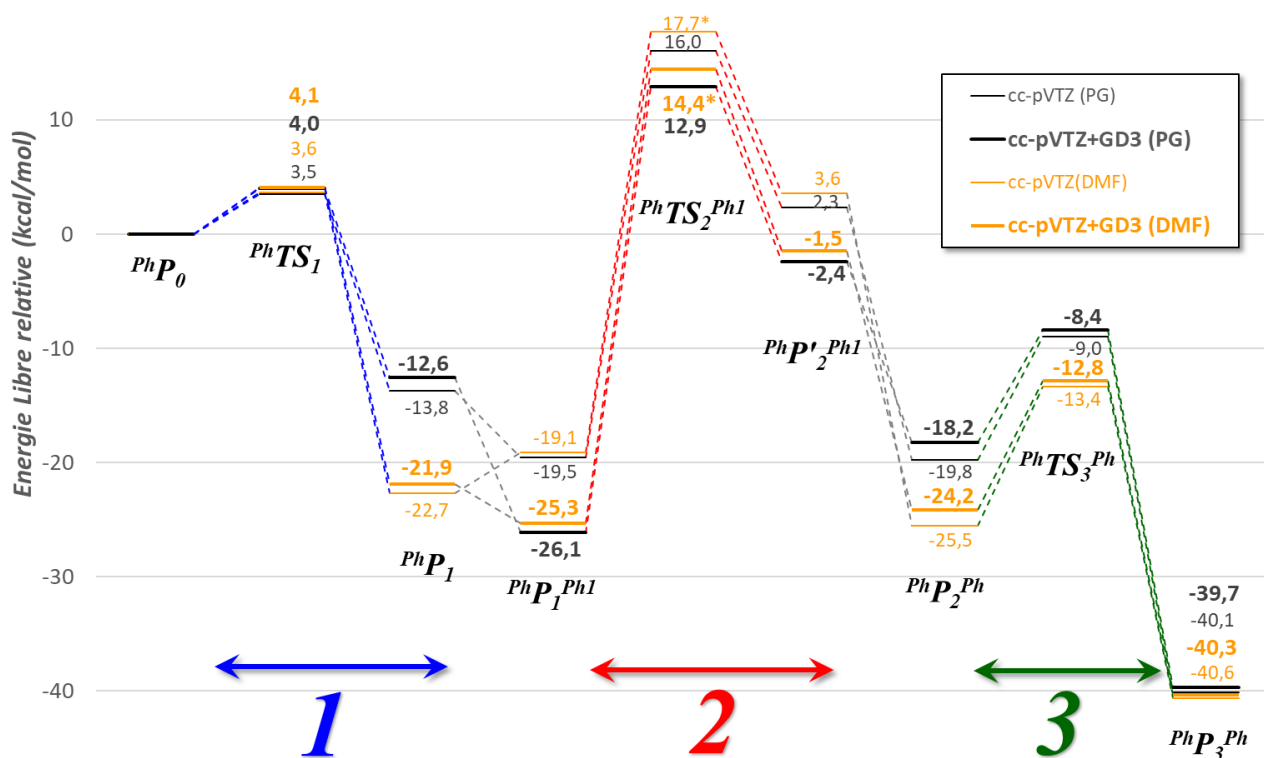


Schéma 75 : Profils énergétiques du cycle catalytique proposé établis avec la fonctionnelle PBE0

* : Valeur de Single Point

Les structures des intermédiaires et des TSs sont données dans le Schéma 76, et seront décrites plus loin.

Note importante au lecteur : Ce chapitre va se concentrer sur un cycle catalytique de réactions de couplage pallado-catalysées faisant intervenir des espèces intermédiaires, notés P_i , et des états de transitions notés TS_i – i allant de 0 (produits initiaux) à 3 (produits finaux). Concernant les espèces intermédiaires P_i , la notation «'» sera ajoutée pour indiquer qu'il s'agit d'une association de deux blocs moléculaires résultant de l'interaction Pd–halogène.

Ce cycle catalytique sera commun, à de rares variations près, à divers réactifs : pour les dérivés halogénés : Ph–Br, Cl–Pyr–I ; pour les organobismuths Ar_3Bi , Ar_2BiX , $ArBiX_2$. De manière à aider la lecture, la convention d'écriture sera la suivante :

- ✓ en exposant avant le symbole rappelant le type de structure (P_i ; TS_i) le noyau aromatique provenant du dérivé halogéné (Ph ; $Cl-Pyr$; $I-Pyr$) ;
- ✓ en exposant après le symbole le noyau aromatique provenant de l'arylbismuth (Ar^1 provenant de Ar_3Bi ; Ar^2 provenant de Ar_2BiX ; Ar^3 provenant de $ArBiX_2$; le chiffre étant là pour indiquer qu'il s'agit du 1^{er}, 2nd ou 3^{ème} aryle transféré de l'espèce expérimentalement engagée qui est Ar_3Bi). Cette partie du symbolisme sera absente pour

les espèces évoquées avant l'intervention de l'arylbismuth, et sera simplifiée (sans le chiffre relatant l'ordre du transfert) pour les espèces propres à l'élimination réductrice.

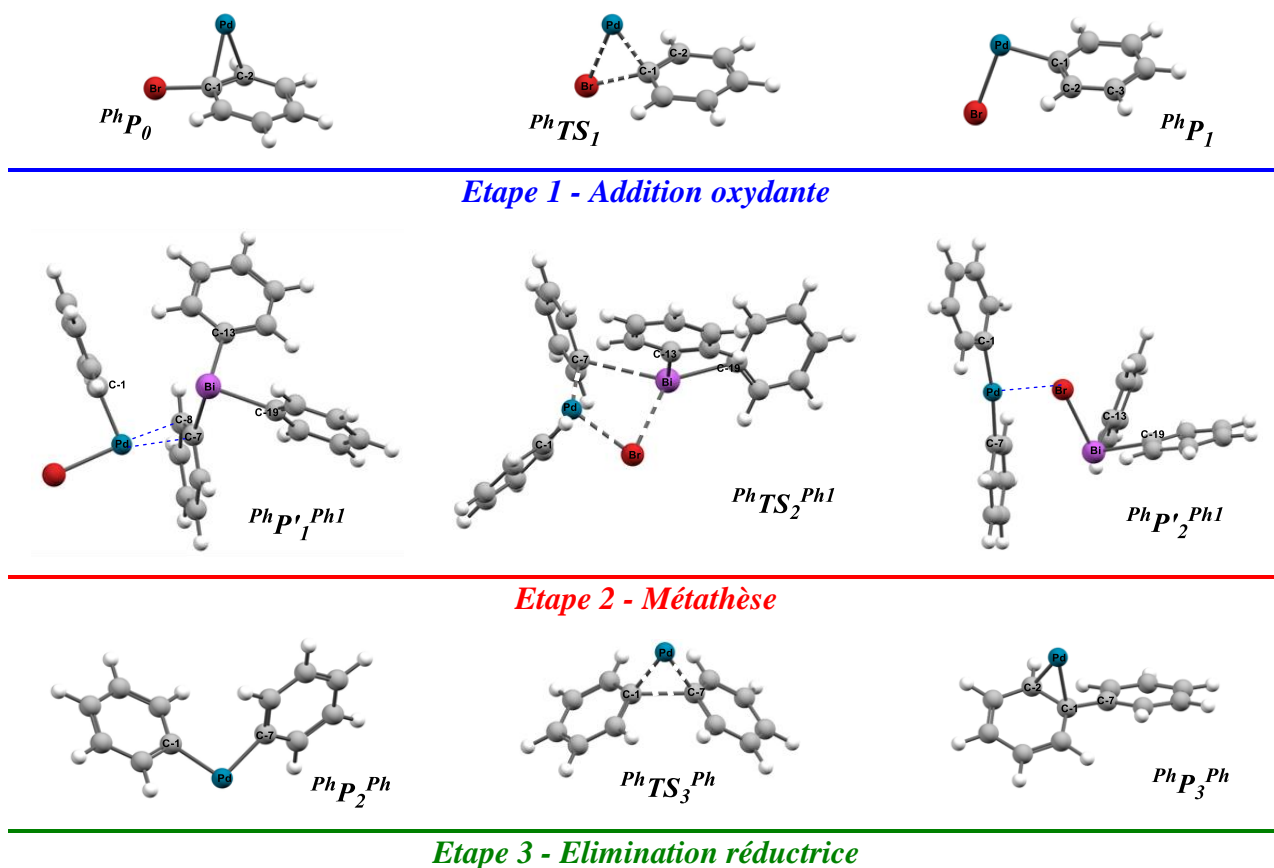


Schéma 76 : Listing des structures obtenues lors de la construction du cycle catalytique proposé

Quand il s'agira de discuter des géométries (longueurs de liaisons, angles), des charges atomiques et autres paramètres, seuls les résultats obtenus avec la méthode de choix PBE0/*cc-pVTZ* seront évoqués.

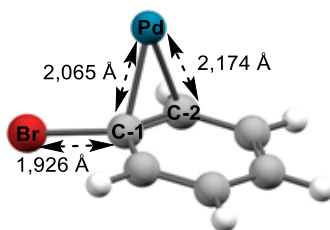
1. Description du cycle catalytique étape par étape

Dans cette sous-partie, nous décrirons le cycle catalytique, étape par étape, en insistant sur les paramètres structuraux et énergétiques des différents intermédiaires et états de transition associés à chaque étape. Le cycle catalytique proposé inclut trois étapes majeures : (1) *l'addition oxydante* du catalyseur sur le réactif de départ Ph-Br, (2) *la métathèse* sous l'action de Ph₃Bi et (3) *l'élimination réductrice* avec la formation de la liaison C–C conduisant au produit de couplage. (cf. Schéma 74, p. 188)

a) Etape 1 : addition oxydante

Le cycle catalytique est initié par l'addition du Pd(0) dans la liaison C–Br du bromobenzène, conduisant à l'intermédiaire *PhP₁* via l'état de transition *PhTS₁*.

D'un point de vue structural, le réactif de départ ($^{Ph}P_0$) (cf. Schéma 77) pris comme référence dans les profils énergétiques, correspond à un complexe π formé entre le Pd(0) et le dérivé bromé. L'atome de Pd est coordonné aux carbones C-1 et C-2 du noyau benzénique sous forme de complexe η^2 , dont les longueurs de liaisons ont été calculées à 2,065 et 2,174 Å respectivement.



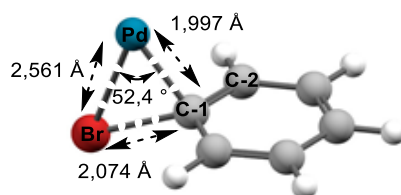
	VTZ (PG)	VTZ + GD3 (PG)	VTZ (DMF)	VTZ + GD3 (DMF)
$d(\text{Br} - \text{C-1})$	1,926 Å	1,927 Å	1,953 Å	1,956 Å
$d(\text{Pd} - \text{C-1})$	2,065 Å	2,072 Å	2,010 Å	2,014 Å
$d(\text{Pd} - \text{C-2})$	2,174 Å	2,173 Å	2,124 Å	2,124 Å

Schéma 77 : $^{Ph}P_0$

Dans l'absolu, il aurait été plus correct de considérer l'atome de Pd et le bromobenzène non complexés comme réactifs de départ. Néanmoins, puisque le Pd est en réalité entouré de ligands qui le stabilisent il ne serait pas judicieux de se référer à l'énergie de sa forme isolée. En outre, des intermédiaires équivalents à $^{Ph}P_0$ ont déjà été mis en évidence dans des études mécanistiques faisant intervenir des acides boroniques.¹⁸⁷

Le complexe $^{Ph}P_0$ évolue ensuite vers l'état de transition $^{Ph}TS_1$ impliquant un cycle à 3 formé par les atomes de Pd, Br et C avec un angle de 52,4° autour du Pd. (cf. Schéma 78) Nous constatons également un allongement de la liaison C-1–Br de 1,926 Å à 2,074 Å, en passant de $^{Ph}P_0$ à $^{Ph}TS_1$.

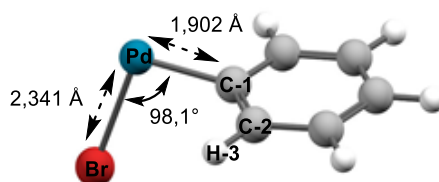
¹⁸⁷ : Y.L. Huang, C.M. Weng, F.E. Hong *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 4426 – 4434.



	VTZ (PG)	VTZ + GD3 (PG)	VTZ (DMF)	VTZ + GD3 (DMF)
$d(\text{Br} - \text{C-1})$	2,074 Å	2,087 Å	2,071 Å	2,080 Å
$d(\text{Pd} - \text{C-1})$	1,997 Å	1,994 Å	1,944 Å	1,943 Å
$d(\text{Pd} - \text{Br})$	2,561 Å	2,553 Å	2,753 Å	2,752 Å
$\theta(\text{C-1} - \text{Pd} - \text{Br})$	52,4°	52,9°	48,7°	49,0°

Schéma 78 : $^{Ph}TS_I$

Enfin, $^{Ph}TS_I$ induit la rupture de la liaison C–Br et la création des liaisons Pd–Br et Pd–C menant au complexe stabilisé $^{Ph}P_I$. (cf. Schéma 79) L'addition du métal se traduit par l'ouverture de l'angle $\theta_{\text{Br-Pd-C}}$ (proche d'un angle droit) qui est évalué à 98,1°. Dans cette conformation, le brome se situe hors du plan formé par le noyau aromatique et l'atome de Pd comme l'atteste l'angle dièdre $\tau_{\text{Br-Pd-C-1-C-2}}$ calculé à -82,0°. Le palladium lui-même se situe hors du plan du noyau aromatique prouvé par l'angle dièdre $\tau_{\text{Pd-C-1-C-2-H-3}}$ de 14,7°.



	VTZ (PG)	VTZ + GD3 (PG)	VTZ (DMF)	VTZ + GD3 (DMF)
$d(\text{Pd} - \text{C-1})$	1,902 Å	1,902 Å	1,902 Å	1,902 Å
$d(\text{Pd} - \text{Br})$	2,341 Å	2,341 Å	2,396 Å	2,398 Å
$\theta(\text{C-1} - \text{Pd} - \text{Br})$	98,1°	97,6°	92,8°	92,3°
$\tau(\text{Br} - \text{Pd} - \text{C-1} - \text{C-2})$	-82,0°	-73,7°	-85,6°	-85,2°
$\tau(\text{Pd} - \text{C-1} - \text{C-2} - \text{H-3})$	14,7°	14,2°	12,3°	12,2°

Schéma 79 : $^{Ph}P_I$

A ce stade, l'étude IRC de cette étape a confirmé que $^{Ph}TS_I$ est bien relié au $^{Ph}P_0$ et au $^{Ph}P_I$. Cette étape est exothermique comme le montre le profil d'énergie libre calculée pour $^{Ph}P_0 \rightarrow ^{Ph}P_I$ à -13,8 kcal/mol (cf. Schéma 75, p. 189). L'énergie d'activation associée à

l'addition oxydante du métal vaut 3,5 kcal/mol. Au cours de ce processus, le degré d'oxydation du Pd augmente, passant de (0) à (+II).

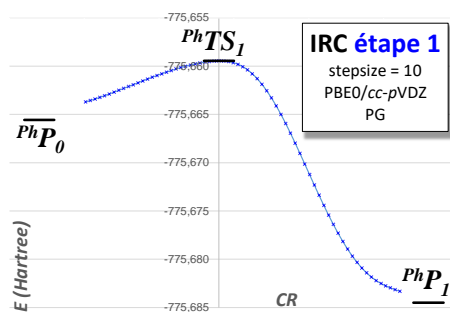


Schéma 80 : IRC de l'étape 1

L'analyse NBO montre notamment que la stabilisation de l'intermédiaire PhP_1 par rapport à PhP_0 peut être expliquée par la formation des deux liaisons (fortes) covalentes (Pd–C-1 et Pd–Br), lors du recouvrement des orbitales atomiques hybridées du Pd ($5s$, $4d_{xz}$, $4d_{yz}$, $4d_{x^2-y^2}$ et $4d_z^2$), avec celles du C ($2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$) et du Br ($4s$, $4p_x$, $4p_y$, $4p_z$). Les liaisons covalentes Pd–C-1 et Pd–Br résulte des compositions des orbitales atomiques hybridées de $0,72(sp^{4,15})_{C-1} + 0,69(sp^{0,01}d^{1,96})_{Pd}$ et $0,50(sp^{0,02}d^{0,58})_{Pd} + 0,87(sp^{15,93})_{Br}$, respectivement.

b) Etape 2 : la métathèse

L'étape de métathèse (point de vue du métal) est une étape importante dans les réactions de couplage croisé engageant les Ar_3Bi . En effet, c'est à ce stade qu'interviennent les triarylbismuths pour délivrer un de leurs groupements aryles vers le complexe de palladium (II) dérivant de l'étape précédente.

L'état de transition $PhTS_2^{PhI}$ se présente sous la forme d'un cycle à 4 chaînons Pd–C–Bi–Br. (cf. Schéma 81) Le bismuth se place dans un environnement pyramidal à base triangulaire où un –Ph est en position apicale. Le bismuth est très peu dévié au-dessus du plan C-7–Br–C-19. Toutes les liaisons C–Bi deviennent non équivalentes. La liaison Bi–C-13 (phényle apical) est quasiment inchangée par rapport à ce qu'elle est dans Ph_3Bi (2,249 Å vs 2,245 Å). La liaison la plus longue est évidemment celle qui sera rompue à terme (vers P_2 : 2,925 Å). Néanmoins, nous constatons un allongement important de la liaison Bi–C-19 (phényle basal non transféré). Cela est probablement dû à la chélation du Bi par le Br.

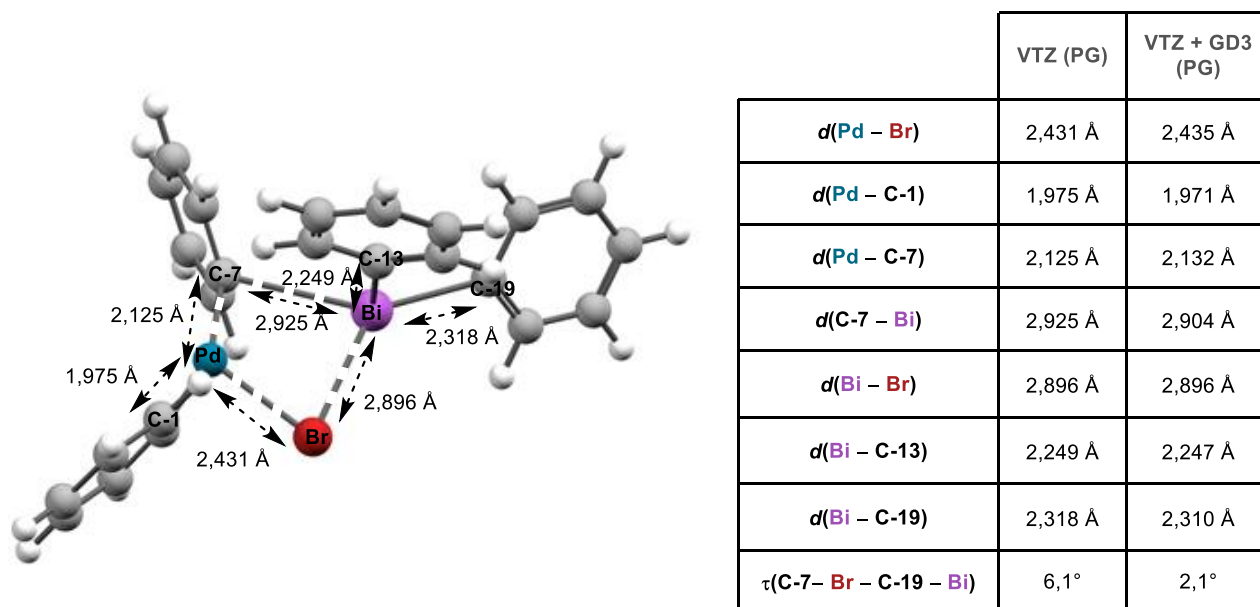


Schéma 81 : $PhTS_2^{PhI}$

Contrairement à ce qui était attendu, les calculs IRC n'ont pas directement relié ce $PhTS_2^{PhI}$ à PhP_I . (cf. Schéma 82) Ils ont révélé l'existence d'un intermédiaire stable PhP'_I^{PhI} résultant de l'approche d'un des groupements phényles de Ph_3Bi par le complexe palladié PhP_I , formant un nouveau complexe π entre le Pd et le phényle de Ph_3Bi (cf. Schéma 83). La barrière d'énergie permettant d'atteindre $PhTS_2^{PhI}$ à partir de PhP'_I^{PhI} est de 35,6 kcal/mol.

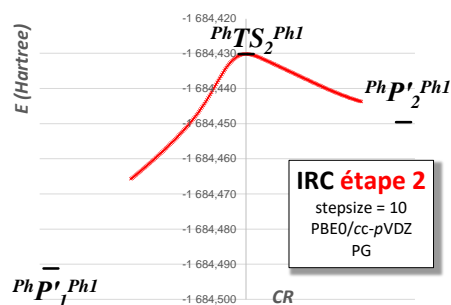
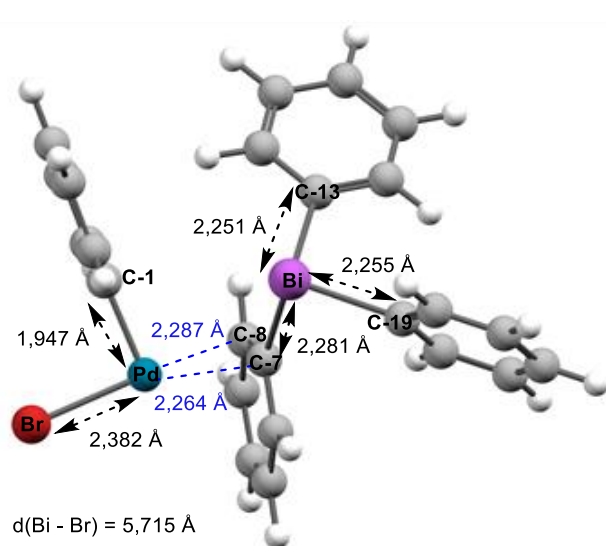


Schéma 82 : IRC de l'étape 2

Entre PhP_I et PhP'_I^{PhI} , l'énergie de stabilisation est estimée à -5,7 kcal/mol sans la correction d'énergie de dispersion, et à -13,5 kcal/mol quand celle-ci est incluse. Cette différence en énergie montre l'importance de la prise en compte des effets de dispersion (interactions de van der Waals) dans la stabilisation du complexe PhP'_I^{PhI} .

Au sein de cet intermédiaire PhP'_I^{PhI} , (cf. Schéma 83) la liaison qui sera rompue est faiblement rallongée par rapport à ce qu'elle vaut dans Ph_3Bi . Egalement, nous notons une élongation de la liaison Pd-C-1.



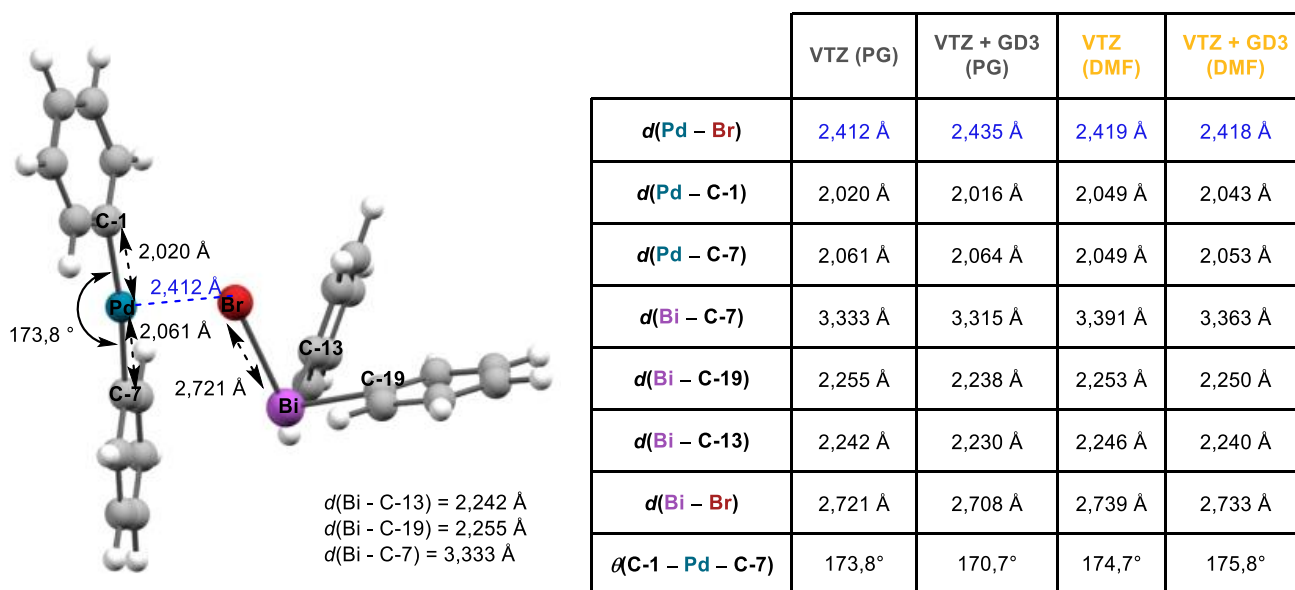
	VTZ (PG)	VTZ + GD3 (PG)	VTZ (DMF)	VTZ + GD3 (DMF)
$d(\text{Pd} - \text{Br})$	2,382 Å	2,380 Å	2,438 Å	2,434 Å
$d(\text{Pd} - \text{C-1})$	1,947 Å	1,944 Å	1,940 Å	1,937 Å
$d(\text{Pd} - \text{C-7})$	2,264 Å	2,259 Å	2,316 Å	2,340 Å
$d(\text{Pd} - \text{C-8})$	2,287 Å	2,280 Å	2,274 Å	2,300 Å
$d(\text{Bi} - \text{C-7})$	2,281 Å	2,280 Å	2,289 Å	2,288 Å
$d(\text{Bi} - \text{C-19})$	2,255 Å	2,252 Å	2,257 Å	2,255 Å
$d(\text{Bi} - \text{C-13})$	2,251 Å	2,246 Å	2,260 Å	2,255 Å
$d(\text{Bi} - \text{Br})$	5,715 Å	5,746 Å	5,804 Å	5,868 Å

Schéma 83 : $^{\text{Ph}}\text{P}'_1\text{Ph}^{\text{I}}$

Par la suite, l'IRC montre que le complexe palladié $^{\text{Ph}}\text{P}_1$ vient se positionner perpendiculairement au plan du noyau benzénique, conduisant à un complexe palladié tétracoordiné (non représenté ici) où le Pd est placé face au C-7 porté par le Bi et le Br face au Bi. De plus, l'évaluation des charges atomiques et des interactions non covalentes à l'aide de l'analyse NBO, indique une charge nette assez fortement négative pour le C-7 porté par le Bi (-0,39 e). Dans Ph_3Bi , ce carbone possède une charge nette de -0,32 e : ceci peut s'expliquer par le caractère électropositif donneur du Pd vers ce carbone (transfert de charge conséquent de 23,6 kcal/mol du DNL du Pd depuis ses orbitales 4d ($4d_{xy}$, $4d_{yz}$, $4d_{z^2}$) vers la $\pi^*_{\text{C-7-C-8}}$. Il apparaît également des interactions stabilisantes de type van der Waals entre les atomes de brome et de bismuth.

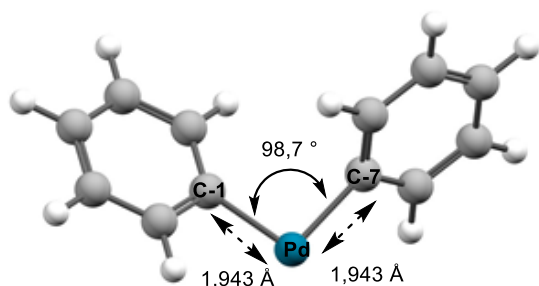
L'IRC décrit ensuite la migration du phényle et la formation des liaisons C–Pd et Bi–Br se produisant par un mécanisme concerté asynchrone¹⁸⁸ aboutissant à un complexe $^{\text{Ph}}\text{P}'_2\text{Ph}^{\text{I}}$. (cf. Schéma 84). Tout d'abord, la liaison C–Bi se rompt, provoquant le transfert du phényle (C-7) vers le Pd. Ensuite la liaison Pd–C-7 est créée, suivie de la formation des liaisons Bi–Br et des liaisons Br–Pd.

¹⁸⁸ : Un mécanisme concerté asynchrone se définit comme un mécanisme en une seule étape où les ruptures et les formations de liaison se font à des vitesses différentes (asynchrones)


 Schéma 84 : $^{\text{Ph}}\text{P}'_2\text{Ph}^{\text{I}}$

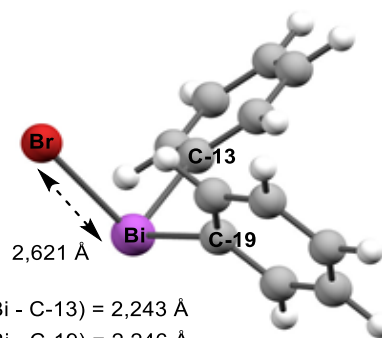
En comparant la géométrie des intermédiaires $^{\text{Ph}}\text{P}'_1\text{Ph}^{\text{I}}$ (cf. Schéma 83) et $^{\text{Ph}}\text{P}'_2\text{Ph}^{\text{I}}$ (cf. Schéma 84), nous remarquons un raccourcissement de la liaison Pd–C-7 (2,264 vs 2,061 Å) et de la distance Bi–Br (5,715 vs 2,721 Å), tandis que les liaisons Bi–C-7 (2,281 vs 3,333 Å) et Pd–Br (2,382 vs 2,412 Å) sont rallongées. Ces variations de longueurs de liaisons témoignent bien de la formation de la liaison Pd–C_{Ph} et la rupture de la liaison Bi–C qui se produisent au cours de ce processus.

Le complexe $^{\text{Ph}}\text{P}'_2\text{Ph}^{\text{I}}$ (cf. Schéma 84) évolue ensuite vers l'intermédiaire $^{\text{Ph}}\text{P}_2\text{Ph}^{\text{h}}$ (cf. Schéma 85) suite au départ de la molécule Ph₂BiBr (cf. Schéma 86). Le départ de Ph₂BiBr semble stabiliser le système car cela conduit à un nouveau complexe de palladium $^{\text{Ph}}\text{P}_2\text{Ph}^{\text{h}}$ d'énergie plus basse comparé à $^{\text{Ph}}\text{P}'_2\text{Ph}^{\text{I}}$, avec une différence en énergie de -22,1 kcal/mol (-15,8 kcal/mol avec la correction GD3). Nous noterons un raccourcissement de la liaison C–Bi dû à la perte de chélation, et un angle C-1–Pd–C-7 qui passe d'un angle très ouvert (173,8°) à un angle plus fermé (98,7°) beaucoup plus propice à l'élimination réductrice.



	VTZ (PG)	VTZ + GD3 (PG)	VTZ (DMF)	VTZ + GD3 (DMF)
$d(\text{Pd} - \text{C-1})$	1,943 Å	1,943 Å	1,945 Å	1,945 Å
$d(\text{Pd} - \text{C-7})$	1,943 Å	1,943 Å	1,943 Å	1,943 Å
$\angle(\text{C-1} - \text{Pd} - \text{C-7})$	98,7°	97,8°	96,9°	96,1°

Schéma 85 : PhP_2Ph



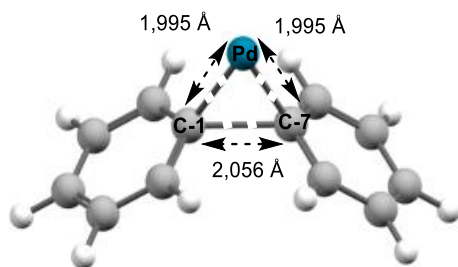
$d(\text{Bi} - \text{C-13}) = 2,243 \text{ \AA}$
 $d(\text{Bi} - \text{C-19}) = 2,246 \text{ \AA}$

Schéma 86 : Ph_2BiBr

Cette **étape 2** ($\text{PhP}'_1\text{PhI} \rightarrow \text{PhP}'_2\text{PhI}$) est endothermique avec une variation de l'énergie libre évaluée à 21,9 kcal/mol. Une énergie de transfert de charge très importante, de 51,3 kcal/mol observée depuis un des DNL du Br impliquant ses orbitales atomiques de valence $4s$, $4p_x$, $4p_y$ et $4p_z$ vers la lacune électronique du Pd centrée sur son orbitale $5s$ prouve l'existence d'interactions stabilisantes de type van der Waals entre les atomes de Pd et de Br dans le complexe $\text{PhP}'_2\text{PhI}$ (à l'instar de $\text{PhP}'_1\text{PhI}$). Cela est également confirmé par 4 autres transferts de charge : de 11,9 kcal/mol depuis un autre DNL du Br de sa couche de valence vers cette lacune électronique ; de 15,0 et de 14,8 kcal/mol depuis le premier DNL cité du Br vers des orbitales du Pd type Rydberg.

c) Etape 3 – Elimination réductrice

La dernière étape (3) du cycle catalytique représente la *cis*-élimination des deux ligands autour du Pd, qui permet de créer la liaison du couplage C–C et de régénérer l'espèce active de Pd par réduction du Pd(+II) en Pd(0). Les calculs IRC (cf. Schéma 88) montrent que les deux carbones liés au palladium de l'intermédiaire $\text{PhP}'_2\text{Ph}$, commencent par se rapprocher pour atteindre l'état de transition PhTS_3Ph (cf. Schéma 87). Cet état de transition symétrique correspond à un cycle à 3 formé par les deux carbones C-1, C-7 et le Pd.



	VTZ (PG)	VTZ + GD3 (PG)	VTZ (DMF)	VTZ + GD3 (DMF)
$d(\text{Pd} - \text{C-1})$	1,995 Å	1,997 Å	1,990 Å	1,991 Å
$d(\text{Pd} - \text{C-7})$	1,995 Å	1,997 Å	1,990 Å	1,991 Å
$d(\text{C-1} - \text{C-7})$	2,056 Å	2,053 Å	1,977 Å	1,974 Å

Schéma 87 : $PhTS_3Ph$

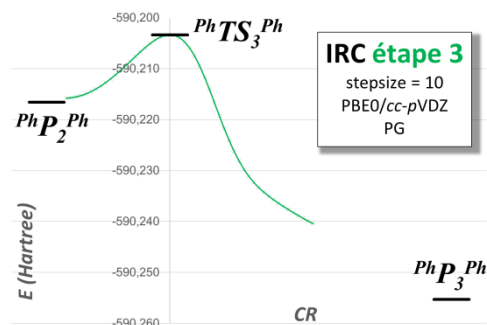
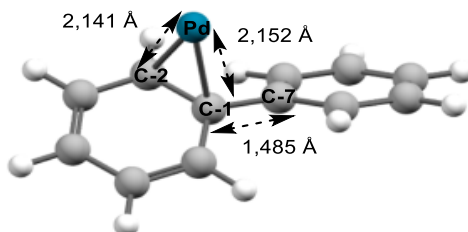


Schéma 88 : IRC de l'étape 3

La barrière d'activation associée à cette étape est de 10,8 kcal/mol. Ensuite, il y a rupture des liaisons Pd–C et formation de la liaison C–C. Le Pd(0) est régénéré, bouclant ainsi le cycle catalytique. L'énergie libérée au cours de cette étape exergonique est de 21,5 kcal/mol. L'IRC montre que le dernier intermédiaire stable PhP_3Ph représente un complexe palladié η^2 où le Pd se coordine au C-1 et C-2 (cf. Schéma 89), avec des longueurs de liaisons Pd–C d'environ 2,15 Å.



	VTZ (PG)	VTZ + GD3 (PG)	VTZ (DMF)	VTZ + GD3 (DMF)
$d(\text{Pd} - \text{C-1})$	2,152 Å	2,152 Å	2,102 Å	2,102 Å
$d(\text{Pd} - \text{C-2})$	2,141 Å	2,145 Å	2,104 Å	2,108 Å
$d(\text{C-1} - \text{C-7})$	1,485 Å	1,485 Å	1,486 Å	1,485 Å

Schéma 89 : PhP_3Ph

Pour que le cycle catalytique soit réellement bouclé, la fin du cycle catalytique nécessiterait le départ de l'atome de Pd et la libération du produit de couplage. Cependant comme dans le cas de PhP_0 , l'espèce de Pd est non stabilisée car elle est dépourvue de ses ligands, ainsi il serait illogique de calculer l'énergie de ce dernier intermédiaire non

complexé. Dans la littérature,¹⁸⁷ d'autres auteurs ont déjà décrit ce type d'intermédiaires ($^{Ph}P_3^{Ph}$) obtenus après l'étape d'élimination réductrice.

2. Analyse d'ensemble du profil énergétique

Le profil énergétique de la réaction en PG montre que la réaction considérée dans sa globalité ($^{Ph}P_0 \rightarrow ^{Ph}P_3^{Ph}$) est exergonique avec $\Delta_rG = -40,1$ kcal/mol à 298 K ($\Delta_rG = -39,7$ kcal/mol avec la correction GD3). Cette valeur négative confirme le caractère spontané de la réaction en accord avec les résultats expérimentaux. Nous remarquons que l'étape de métathèse ($^{Ph}P'_1^{PhI} \rightarrow ^{Ph}P'_2^{PhI}$) est celle qui demande le plus d'énergie et celle qui détient l'état de transition de plus haute énergie. Elle requiert une énergie d'activation de 35,6 kcal/mol (39,0 kcal/mol avec les effets de dispersion). (cf. Schéma 90)

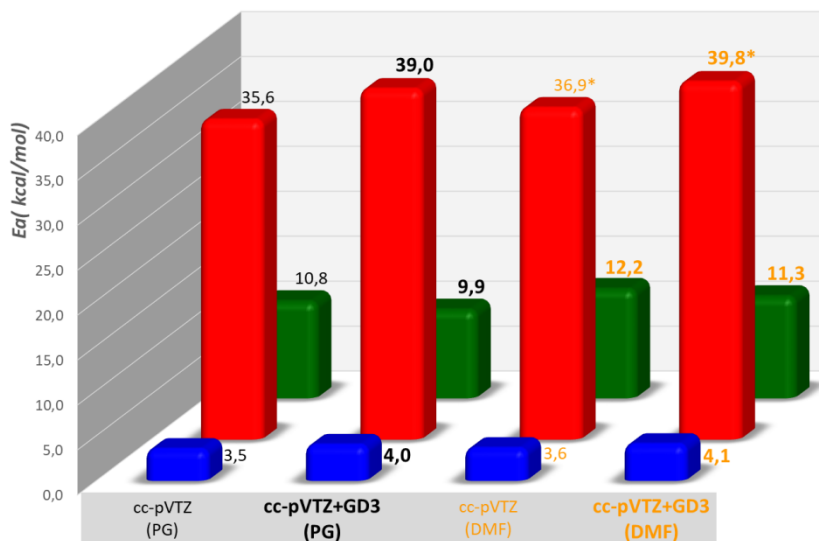


Schéma 90 : Valeurs des énergies d'activation de chaque étape du cycle catalytique proposé
* : Valeur de Single Point

Pour toutes ces raisons, nous considérons que la seconde étape est l'étape cinétiquement déterminante (ECD) de la réaction. L'addition oxydante est l'étape qui requiert le moins d'énergie dans ce processus.

Des travaux récents⁴² ont montré qu'expérimentalement, le temps nécessaire à une conversion totale des réactifs de la réaction de couplage Ar–Ar, était plus dépendant de la substitution du triarylbismuth que de celle du bromure d'aryle : par conséquent, l'ECD doit donc inclure ce réactif organométallique. (cf. chapitre I)

a) Effets de solvants

Comme il a été mentionné plus haut, dans les conditions opératoires, le DMF est le solvant de la réaction. La formation d'espèces polaires ou l'utilisation d'un co-réactif ionique

(CsF) au cours de la réaction nécessite l'utilisation d'un solvant organique suffisamment polaire pour solubiliser ces différentes espèces. Il est donc primordial à ce stade de notre étude de ne pas négliger les effets de solvant, qui peuvent influencer le mécanisme et la cinétique de la réaction.

Le profil énergétique de la réaction tenant compte des effets du DMF a été déterminé à l'aide du modèle PCM (*cf* Méthodes PCM (Polarizable Continuum Model), p. 79) implémenté dans G09D01. Les profils énergétiques réalisés dans le DMF (incluant ou non la correction GD3), avec les différents intermédiaires et TSs sont représentés sur le Schéma 75 (p. 189) et Schéma 76 (p. 190). Ils sont superposés à ceux obtenus en PG. Les structures optimisées dans le DMF sont équivalentes à celles acquises en PG. Nous constatons également que l'allure de la courbe dans le DMF est similaire à celle en PG. L'ensemble de la réaction est exergonique avec $\Delta_rG = -40,6$ kcal/mol. Cette valeur est très proche de celle calculée en PG. Plus particulièrement, nous remarquons que certains points ont la même variation d'énergie libre en PG et dans le solvant (${}^{Ph}TS_1$, ${}^{Ph}P'_1{}^{PhI}$, ${}^{Ph}P'_2{}^{PhI}$ et ${}^{Ph}P_3{}^{Ph}$), alors que tous les autres (${}^{Ph}P_1$, ${}^{Ph}TS_2{}^{PhI}$, ${}^{Ph}P_2{}^{Ph}$ et ${}^{Ph}TS_3{}^{Ph}$) possèdent des énergies relativement différentes. Cette différence en énergie représente environ $\sim 6-9$ kcal/mol. Dans l'ensemble, les intermédiaires et TSs sont stabilisés par les effets de solvants. Par exemple, avec la méthode PBE0/cc-pVTZ, ${}^{Ph}P_1$ est calculé $-13,8$ kcal/mol en PG, et à $-22,7$ kcal dans le DMF (*cf* Schéma 75, p. 189), soit une diminution de près de 9 kcal/mol.

Que l'on définisse l'étape cinétiquement déterminante d'un mécanisme comme étant celle dont l'énergie d'activation est la plus élevée, ou par celle contenant l'état de transition de plus haute énergie, la conclusion reste la même dans notre cas et cela sans aucune ambiguïté. L'étape 2, de métathèse, est celle de plus haute énergie d'activation (*cf* Schéma 905, p. 199) et également celle contenant l'état de transition de plus haute énergie, ${}^{Ph}TS_2{}^{PhI}$ (*cf* Schéma 75, p. 189).

Enfin, concernant la géométrie des différents intermédiaires et TSs, la comparaison des résultats des quatre approches employées (détaillés dans les tableaux en dessous de chaque structure), montre que contrairement à la correction GD3 qui affecte de très peu les paramètres géométriques, il y a un effet de solvant relativement important. En effet, dans la plupart de ces structures, nous le remarquons plus particulièrement au niveau des longueurs des liaisons qui sont en mouvement lors du processus étudié. Selon la réaction, ces liaisons vont être plus ou moins rallongées ou raccourcies favorisant le processus en cours. Cet effet de solvant impacte surtout les liaisons très polarisées avec les métaux (Pd, Bi) et le brome. Le

plus souvent, c'est la liaison Pd-Br qui est concernée dont la longueur de liaison varie selon les structures entre 0,04 Å et 0,06 Å environ. Mais ce sont dans les TSs où les variations sont les plus importantes : + 0,2 Å environ pour la liaison Pd-Br dans $^{Ph}TS_1$ et -0,08 Å environ pour la liaison C1-C7 dans $^{Ph}TS_3$.

III. Conclusion du chapitre

Cette première partie met en évidence le comportement des triarylbismuths en tant qu'organométalliques nucléophiles classiques dans des réactions de couplage croisé pallado-catalysées. Les trois étapes majeures du cycle catalytique (addition oxydante, métathèse et élimination réductrice) ont été examinées et validées par la caractérisation des différents intermédiaires et états de transition. La métathèse est le processus clé dans ce mécanisme : en plus d'être l'étape cinétiquement déterminante de cette réaction, c'est aussi la seule étape où interviennent les Ar_3Bi . Par ailleurs, les Δ_rG s calculées en PG et dans le DMF à 298 K montrent que la réaction globale est thermodynamiquement favorable, en adéquation avec les résultats expérimentaux.

CHAPITRE VII

Extension de l'étude mécanistique du couplage croisé pallado-catalysé en série hétéroaromatique

Après avoir discuté le cycle catalytique de base dans le cas des réactions de couplage biarylique, il nous est apparu intéressant d'étendre cette étude aux systèmes hétéroaromatiques dont la réactivité peut s'avérer différente de celle des systèmes benzéniques. Parmi les réactions développées au sein de l'équipe, notre intérêt s'est porté sur les réactions entre des dihalopyridazines et les triarylbismuths. Nous nous sommes particulièrement concentrés sur la réaction chimiosélective entre la 3-chloro-6-iodopyridazine et le triphénylbismuth **1a**, pour laquelle expérimentalement le produit monoarylé est exclusivement obtenu. Précisément, nous obtenons le produit de couplage issu de l'activation de la liaison carbone-iodure.¹⁸⁹ (cf. Schéma 91)

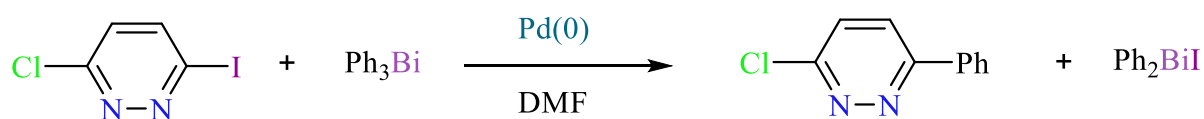


Schéma 91 : Réaction étudiée

Le cycle catalytique proposé ci-dessous (cf. Schéma 92) reprend les différentes étapes de cette réaction. Il s'agit du même mécanisme en 3 étapes abordé plus haut : **(1)** - **addition oxydante** chimiosélective du $\text{Pd}(0)$ et de la dihalopyridazine; **(2)** - **métathèse**; **(3)** - **élimination réductrice** libérant le produit de couplage et régénérant l'espèce active du Pd.

¹⁸⁹ : K. Urgin, C. Aubé, M. Pipelier, V. Blot, C. Thobie-Gautier, S. Sengmany, J. Lebreton, E. Léonel, D. Dubreuil, S. Condon *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 117 – 124.

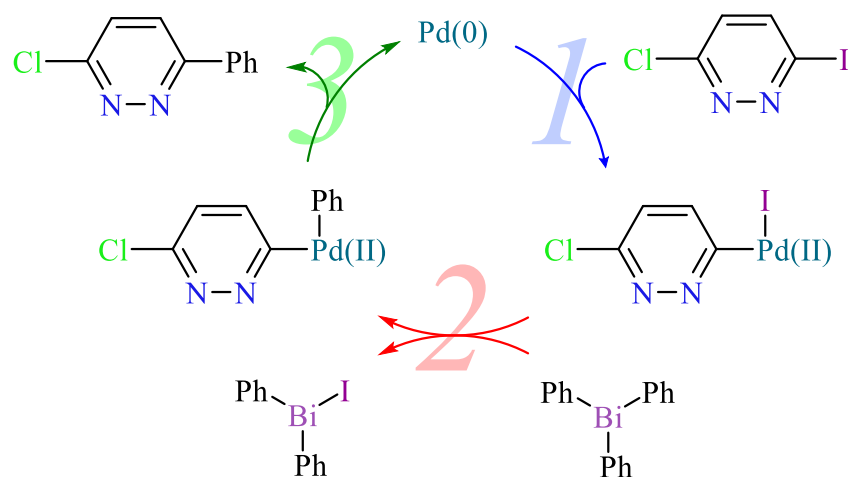


Schéma 92 : Cycle catalytique proposé

Pour les calculs, les précédentes simplifications ont également été appliquées à savoir l'utilisation du Pd non ligandé, l'étude de la métathèse en partant uniquement de Ph_3Bi et la non prise en compte des bases de Lewis.

I. Profil énergétique

Les énergies relatives des différents intermédiaires et TSs rencontrés dans le cycle catalytique ont été calculées avec l'approche PBE0 et B3LYP ainsi que deux bases atomiques de taille différente (*cc-pVDZ* & *cc-pVTZ*) à titre de comparaison. Afin d'alléger la discussion, seuls les résultats obtenus avec l'approche PBE0/*cc-pVTZ* seront analysés. Les résultats obtenus avec l'approche B3LYP pourront être retrouvés dans la publication relatant ces travaux.¹⁹⁰

Les énergies données dans les profils énergétiques sont présentées en termes d'énergies libres relatives obtenues à 298 K (en PG : VTZ et VTZ+GD3 ; en phase DMF : VTZ et VTZ+GD3). Le Schéma 93 ci-dessous trace les profils énergétiques de la réaction étudiée en PG et DMF en utilisant la base *cc-pVTZ* en incluant ou pas la correction de Grimme D3.

¹⁹⁰ : P. Kutudila, R. Lingerri, M. M. Al-Mogren, C. Pichon, S. Condon, M. Hochlaf *Theor. Chem. Acc.* **2016**, 135, 1 – 10.

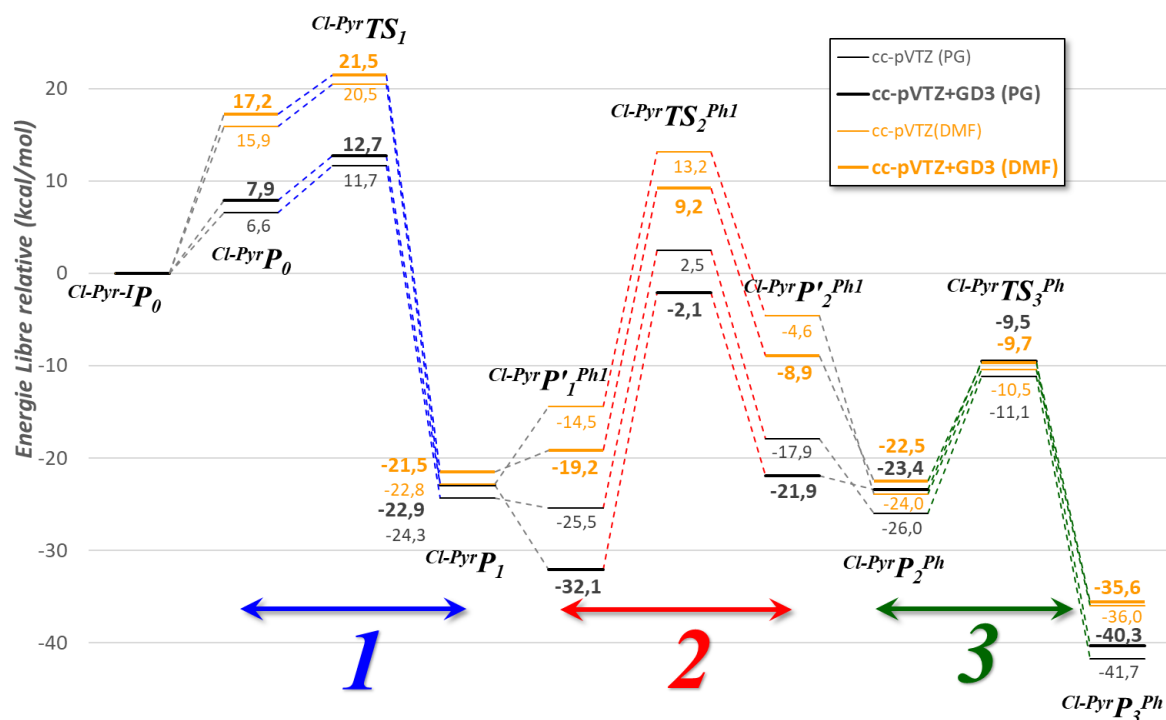
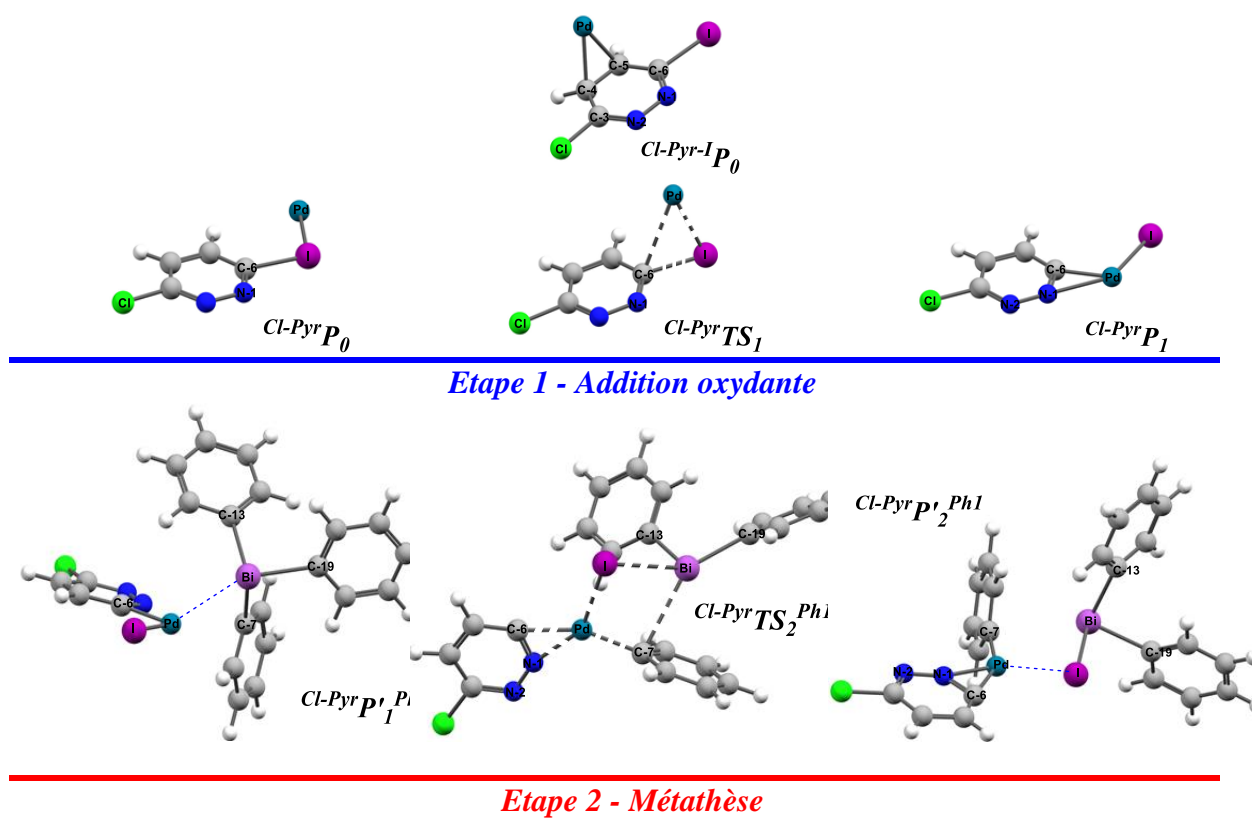
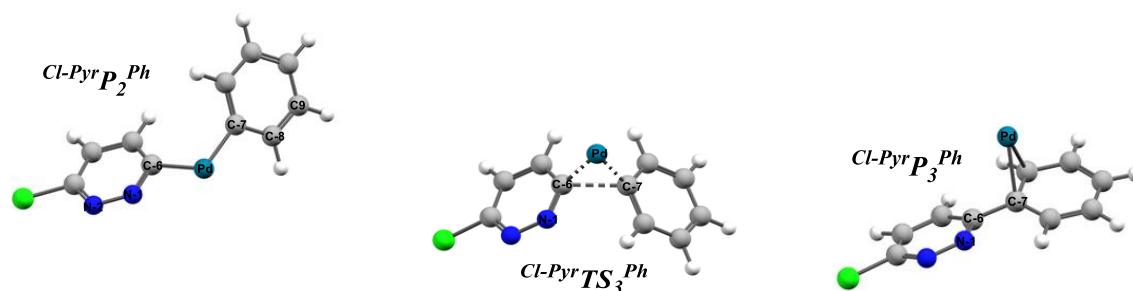


Schéma 93 : Profil énergétique du cycle catalytique proposé

Les structures intermédiaires et TSs sont données dans le Schéma 94, et seront détaillées plus loin.





Etape 3 – Elimination réductrice

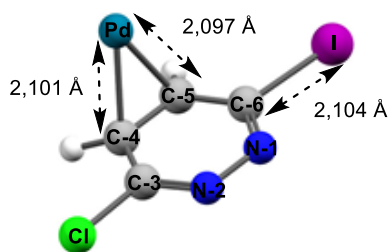
Schéma 94 : Structures des intermédiaires et TSs déterminées au sein de chaque étape

II. Description du cycle catalytique étape par étape

Le cycle catalytique formulé (cf. Schéma 92, p. 203) sera examiné étape par étape, en insistant sur les données structurales et énergétiques des différents intermédiaires et états de transition associés à chaque étape.

1. Etape 1 : l'addition oxydante

Comme pour la réaction étudiée précédemment, le cycle catalytique démarre avec l'addition oxydante de l'espèce active de Pd(0) dans la liaison C–X. La liaison C–I étant plus polarisable que la liaison C–Cl, celle-ci est plus réactive. De ce fait, le mécanisme est tout d'abord orienté vers l'addition du métal dans la liaison C–I.

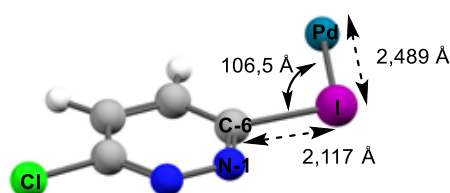


	VTZ (PG)	VTZ + GD3 (PG)	VTZ (DMF)	VTZ + GD3 (DMF)
$d(\text{I} - \text{C-6})$	2,104 Å	2,104 Å	2,114 Å	2,113 Å
$d(\text{Pd} - \text{C-4})$	2,101 Å	2,104 Å	2,049 Å	2,051 Å
$d(\text{Pd} - \text{C-5})$	2,097 Å	2,093 Å	2,044 Å	2,042 Å

Schéma 95 : Cl-Pyr-IP₀

De même que pour la réaction avec Ph-Br, la structure de départ Cl-Pyr-IP₀ (cf. Schéma 95) représente un complexe η^2 où le Pd vient s'associer aux deux carbones C-4 et C-5 du noyau pyridazine, dont les longueurs de liaisons Pd–C sont de 2,097 et 2,101 Å respectivement. Ensuite, à la différence de la réaction précédente, l'IRC (cf. Schéma 99) révèle que le passage

du complexe π $^{Cl-Pyr-I}P_0$ à l'état de transition $^{Cl-Pyr}TS_I$ (cf. Schéma 97) se fait via un intermédiaire moins stable nommé $^{Cl-Pyr}P'_0$ (cf. Schéma 96) dans lequel l'atome de palladium forme un complexe σ avec l'atome d'iode. Dans ce complexe $^{Cl-Pyr}P'_0$, l'atome d'iode est approché par le Pd à une distance d_{I-Pd} de 2,489 Å avec un angle θ_{C-I-Pd} de 106,5°. Des intermédiaires équivalents ont déjà été caractérisés dans la littérature par Petrović *et al.*¹⁹¹ En effet, son étude démontre l'addition oxydante d'iodures d'aryle au complexe de diéthanamine palladium(0) (HOCH₂CH₂)₂NH–Pd(0) faiblement ligandé dans les réactions de Heck sans phosphine.



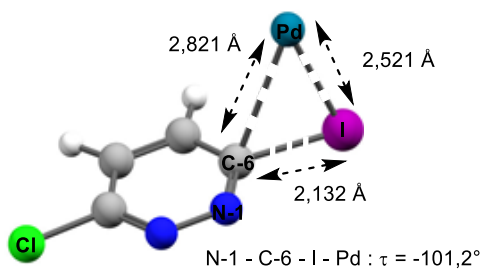
Angle dièdre τ :

N-1 - C-6 - I - Pd : $\tau = 180,0^\circ$

	VTZ (PG)	VTZ + GD3 (PG)	VTZ (DMF)	VTZ + GD3 (DMF)
$d(Pd - I)$	2,489 Å	2,490 Å	2,449 Å	2,450 Å
$d(I - C-6)$	2,117 Å	2,117 Å	2,124 Å	2,125 Å
$\theta(C-6 - I - Pd)$	106,5°	106,1°	107,4°	106,8°
$\tau(N-1 - C-6 - I - Pd)$	180,0°	180,0°	-180,0°	-179,9°

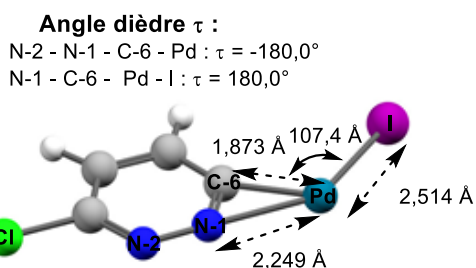
Schéma 96 : $^{Cl-Pyr}P'_0$

¹⁹¹ : Z.D. Petrović, V.P. Petrović, D. Simijonović, S. Marković *J. Organomet. Chem.* **2009**, 694, 3852 – 3858.



	VTZ (PG)	VTZ + GD3 (PG)	VTZ (DMF)	VTZ + GD3 (DMF)
$d(\text{I} - \text{C-6})$	2,132 Å	2,132 Å	2,132 Å	2,132 Å
$d(\text{Pd} - \text{I})$	2,521 Å	2,524 Å	2,478 Å	2,481 Å
$d(\text{Pd} - \text{C-6})$	2,821 Å	2,825 Å	2,863 Å	2,870 Å
$\tau(\text{N-1} - \text{C-6} - \text{I} - \text{Pd})$	-101,2°	-100,1°	-100,3°	-100,0°

Schéma 97 : Cl-PyrTS1



	VTZ (PG)	VTZ + GD3 (PG)	VTZ (DMF)	VTZ + GD3 (DMF)
$d(\text{Pd} - \text{I})$	2,514 Å	2,515 Å	2,564 Å	2,566 Å
$d(\text{Pd} - \text{C-6})$	1,873 Å	1,871 Å	1,880 Å	1,879 Å
$d(\text{Pd} - \text{N-1})$	2,249 Å	2,261 Å	2,444 Å	2,445 Å
$\theta(\text{C-6} - \text{I} - \text{Pd})$	107,4°	105,9°	97,6°	97,6°
$\tau(\text{N-2} - \text{N-1} - \text{C-6} - \text{Pd})$	-180,0°	-180,0°	179,7°	179,7°
$\tau(\text{N-1} - \text{C-6} - \text{Pd} - \text{I})$	180,0°	180,0°	175,7°	175,7°

Schéma 98 : Cl-PyrP1

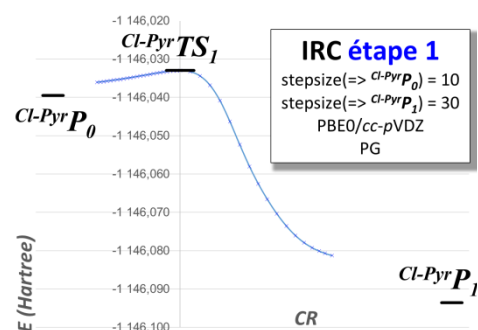


Schéma 99 : IRC de l'étape 1

Naturellement, $Cl\text{-Pyr}P_0$ évolue ensuite vers $Cl\text{-Pyr}TS_1$ qui correspond à un cycle à 3 dont les sommets sont constitués des atomes de Pd, I et C-6, avec un angle $\theta_{\text{I-Pd-C-6}}$ de $46,6^\circ$. Enfin, le processus se termine par l'addition du métal provoquée par la rupture de la liaison C-I et la

formation des liaisons Pd–I et Pd–C-6, menant à l'intermédiaire $^{Cl-Pyr}P_I$ défini par un angle θ_{Pd-C-6} de 107,4°.

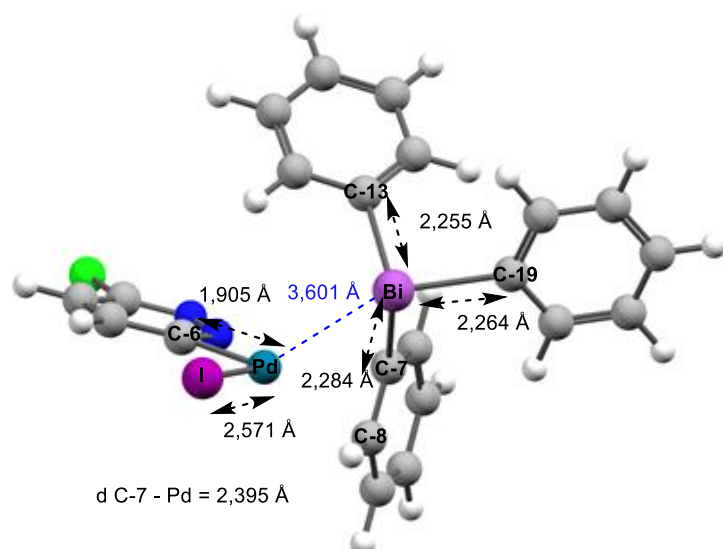
Par analogie avec la réaction précédente, cette première étape est exergonique, avec une valeur d'énergie libre relative à $^{Cl-Pyr-I}P_0$ pour l'intermédiaire $^{Cl-Pyr}P_I$ de -24,3 kcal/mol. $^{Cl-Pyr}P_0$ possède une énergie libre au-dessus de $^{Cl-Pyr-I}P_0$ de 6,6 kcal/mol. L'énergie d'activation de ce processus ($^{Cl-Pyr}P_0 \rightarrow ^{Cl-Pyr}P_I$) est de 5,1 kcal/mol.

La stabilisation de $^{Cl-Pyr}P_I$ par rapport aux intermédiaires $^{Cl-Pyr-I}P_0$ et $^{Cl-Pyr}P_0$ serait aussi due à la formation des deux liaisons covalentes Pd – C. En effet, l'analyse NBO montre dans le plan xOy de molécule $^{Cl-Pyr}P_I$, un recouvrement des orbitales atomiques hybridées $5s$, $4d_{xy}$ et $4d_{x^2-y^2}$ du Pd avec les orbitales atomiques des atomes d'iode ($5s$, $5p_x$, $5p_y$) et de carbone ($2s$, $2p_x$, $2p_y$) de symétrie appropriée. Tandis que dans $^{Cl-Pyr-I}P_0$ et $^{Cl-Pyr}P_0$ des interactions faibles de type van der Waals lient le Pd au noyau hétérocyclique. De plus, l'évaluation des charges atomiques de l'intermédiaire $^{Cl-Pyr}P_0$, dévoile une charge nette faiblement négative sur l'atome de Pd de -0,069 e , ce qui montre le très fort caractère donneur de l'iode vers le palladium.

Un transfert de charge très important, de 88,7 kcal/mol localisé depuis un DNL de I impliquant ses orbitales atomiques de valence $5s$, $5p_x$ et $4p_y$ vers la lacune électronique du Pd centrée sur son orbitale $5s$ prouve l'existence d'interactions stabilisantes de type van der Waals entre les atomes de Pd et de I dans le complexe $^{Cl-Pyr}P_0$. Sept autres transferts de charge (13,5 – 21,8 kcal/mol) depuis ce DNL vers des orbitales du Pd type Rydberg, d'une somme égale à 124,5 kcal/mol viennent appuyer cette observation.

2. Etape 2 – la métathèse

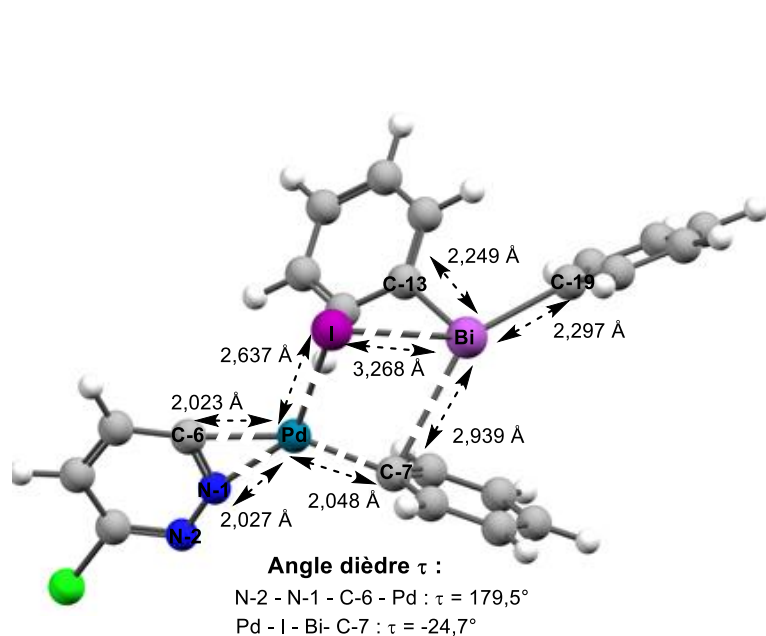
L'étape de métathèse est initiée par un complexe palladié tétracoordiné $^{Cl-Pyr}P'_I{}^{PhI}$ (cf. Schéma 100) semblable à $^{Ph}P'_I{}^{PhI}$ (cf. Schéma 83, p. 195). Le produit d'addition oxydante $^{Cl-Pyr}P_I$ (cf. Schéma 98) approche l'un des phényles de Ph_3Bi , dans un plan perpendiculaire à celui-ci. Cette complexation conduit à la formation de $^{Cl-Pyr}P'_I{}^{PhI}$, avec une énergie de stabilisation mesurée par rapport à $^{Pyr}P_I$ de -1,2 kcal/mol sans la correction GD3, et -9,2 kcal/mol en incluant la correction GD3. Dans $^{Cl-Pyr}P'_I{}^{PhI}$, les atomes d'iode et de bismuth sont très faiblement liés par des interactions de type van der Waals stabilisantes. Une interaction de type π maintient la cohésion des deux blocs comme l'atteste les transferts de charge suivants : de $\pi_{C-7-C-8} \rightarrow \sigma^*_{C-6-Pd}$ pour 44,1 kcal/mol et de $\pi_{C-7-C-8} \rightarrow \sigma^*_{C-6-Pd}$ pour 13,4 kcal/mol.



	VTZ (PG)	VTZ + GD3 (PG)	VTZ (DMF)	VTZ + GD3 (DMF)
$d(\text{Pd} - \text{I})$	2,571 Å	2,574 Å	2,580 Å	2,582 Å
$d(\text{Pd} - \text{C-6})$	1,905 Å	1,900 Å	1,911 Å	1,904 Å
$d(\text{Pd} - \text{Bi})$	3,601 Å	3,486 Å	3,613 Å	3,561 Å
$d(\text{C-7} - \text{Bi})$	2,284 Å	2,287 Å	2,282 Å	2,286 Å
$d(\text{C-13} - \text{Bi})$	2,255 Å	2,554 Å	2,257 Å	2,258 Å
$d(\text{C-19} - \text{Bi})$	2,264 Å	2,255 Å	2,262 Å	2,257 Å
$d(\text{Pd} - \text{C-7})$	2,395 Å	2,387 Å	2,451 Å	2,473 Å

 Schéma 100 : $\text{Cl-PyrP}^i\text{PhI}$

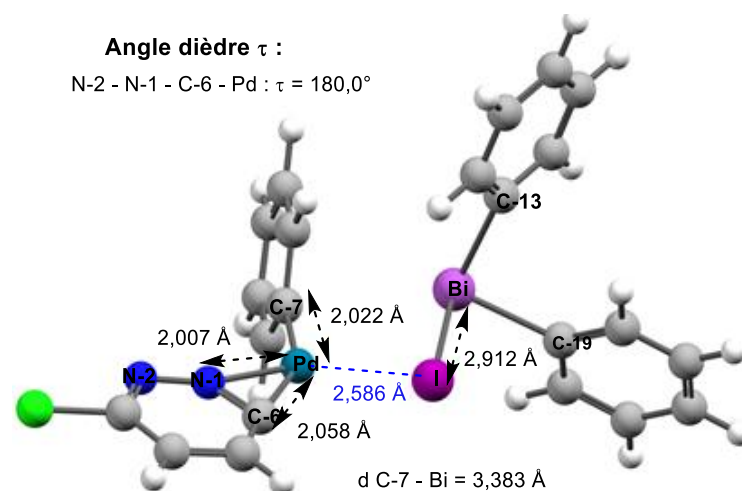
Par la suite, ce complexe évolue spontanément vers l'état de transition $\text{Cl-PyrTS}_2^{\text{PhI}}$ (cf. Schéma 101) symbolisé par un cycle à 4 formé par les atomes de Bi, I, Pd et C. Parallèlement à la première réaction décrite plus haut, l'étude IRC (cf. Schéma 103) indique que cette étape suit également un mécanisme concerté asynchrone avec de façon succincte : la rupture de la liaison Bi-C entraînant la migration du phényle vers le centre métallique, suivie par la formation de la liaison Pd-C_{Ph} et par la rupture de la liaison Pd-I.



	VTZ (PG)	VTZ + GD3 (PG)
$d(\text{Pd} - \text{I})$	2,637 Å	2,636 Å
$d(\text{Pd} - \text{C-6})$	2,023 Å	2,021 Å
$d(\text{Pd} - \text{N-1})$	2,027 Å	2,022 Å
$d(\text{C-7} - \text{Pd})$	2,048 Å	2,047 Å
$d(\text{C-7} - \text{Bi})$	2,939 Å	2,953 Å
$d(\text{I} - \text{Bi})$	3,268 Å	3,262 Å
$d(\text{C-19} - \text{Bi})$	2,297 Å	2,291 Å
$d(\text{C-13} - \text{Bi})$	2,249 Å	2,246 Å
$\tau(\text{N-2} - \text{N-1} - \text{C-6} - \text{Pd})$	179,5 °	-179,8 °
$\tau(\text{Pd} - \text{I} - \text{Bi} - \text{C-7})$	-24,7 °	-25,0 °

 Schéma 101 : $\text{Cl-PyrTS}_2^{\text{PhI}}$

Simultanément, un des azotes de la pyridazine vient chélater le Pd, conduisant à la stabilisation du complexe de palladium $Cl\text{-Pyr}P'_2PhI$ (cf. Schéma 102) obtenu à l'issue de cette étape.



	VTZ (PG)	VTZ + GD3 (PG)	VTZ (DMF)	VTZ + GD3 (DMF)
$d(Pd - I)$	2,586 Å	2,591 Å	2,592 Å	2,589 Å
$d(Pd - C-6)$	2,058 Å	2,058 Å	2,067 Å	2,064 Å
$d(Pd - N-1)$	2,007 Å	2,007 Å	2,009 Å	2,006 Å
$d(C-7 - Pd)$	2,022 Å	2,023 Å	2,023 Å	2,022 Å
$d(C-7 - Bi)$	3,383 Å	3,343 Å	3,395 Å	3,443 Å
$d(I - Bi)$	2,912 Å	2,902 Å	2,931 Å	2,918 Å
$\tau(N-2 - N-1 - C-6 - Pd)$	180,0°	180,0°	180,0°	179,7°

Schéma 102 : $Cl\text{-Pyr}P'_2PhI$

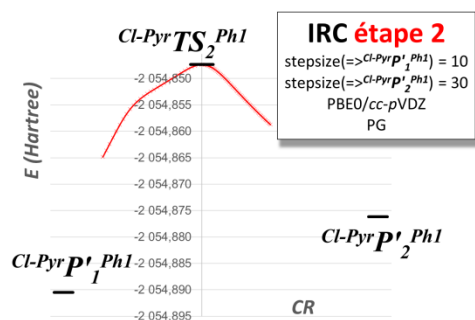


Schéma 103 : IRC de l'étape 2

Le remaniement des liaisons dans les structures $Cl\text{-Pyr}P'_1PhI$ et $Cl\text{-Pyr}P'_2PhI$ étayent bien la description du mécanisme ci-dessus : la contraction de la liaison Pd-C_{Ph} (2,395 Å vs 2,022 Å)

et de la liaison Bi–I (3,977 vs 2,912 Å), ainsi que l'allongement de la liaison Bi–C_{Ph} (2,284 Å vs 3,383 Å) et de la liaison Pd–I (2,571 vs 2,586 Å).

L'énergie d'activation de cette étape vaut 28,0 kcal/mol (cf. Schéma 92).

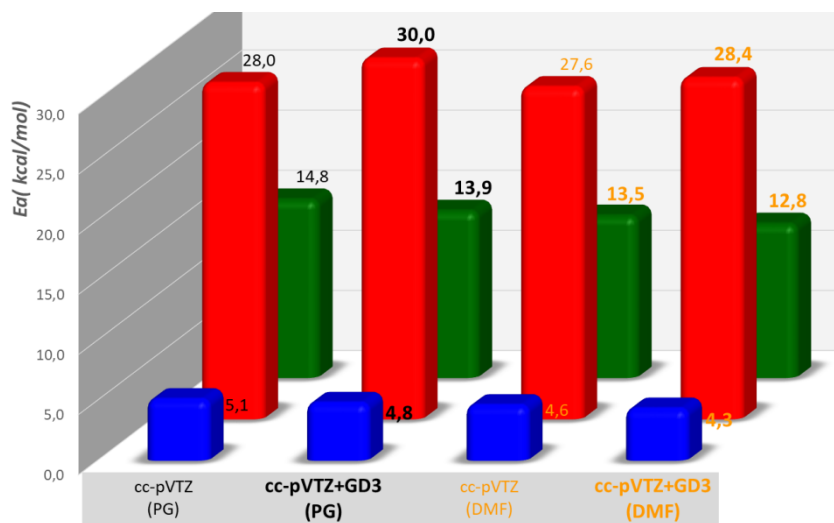


Schéma 104 : Energie d'activation de chaque étape en fonction de la méthode utilisée

Contrairement à l'étape précédente, celle-ci est endothermique avec une énergie emmagasinée d'environ 7,6 kcal/mol. L'énergie associée au départ d'Ar₂BiI du complexe *Cl*-PyrP₂^{Ph1} libérant ainsi l'intermédiaire stable *Cl*-PyrP₂^{Ph}, est d'environ -8,0 kcal/mol par rapport à *Cl*-PyrP₂^{Ph1} sans la correction GD3 et de -1,5 kcal/mol avec la correction GD3. La réduction de cet écart avec la prise en compte de la correction des effets de dispersion, met en évidence encore une fois la stabilisation du système par les interactions intramoléculaires de type van der Waals.

3. Etape 3 – élimination réductrice

De la même façon que lors de la première réaction, la dernière étape débute avec l'intermédiaire *Cl*-PyrP₂^{Ph} (cf. Schéma 105) qui progresse vers l'état de transition *Cl*-PyrTS₃^{Ph} (cf. Schéma 107) présentant un cycle à 3 formé par les deux carbones C-6, C-7 et le Pd avec un angle $\theta_{C-6-Pd-C-7} = 61,6^\circ$.

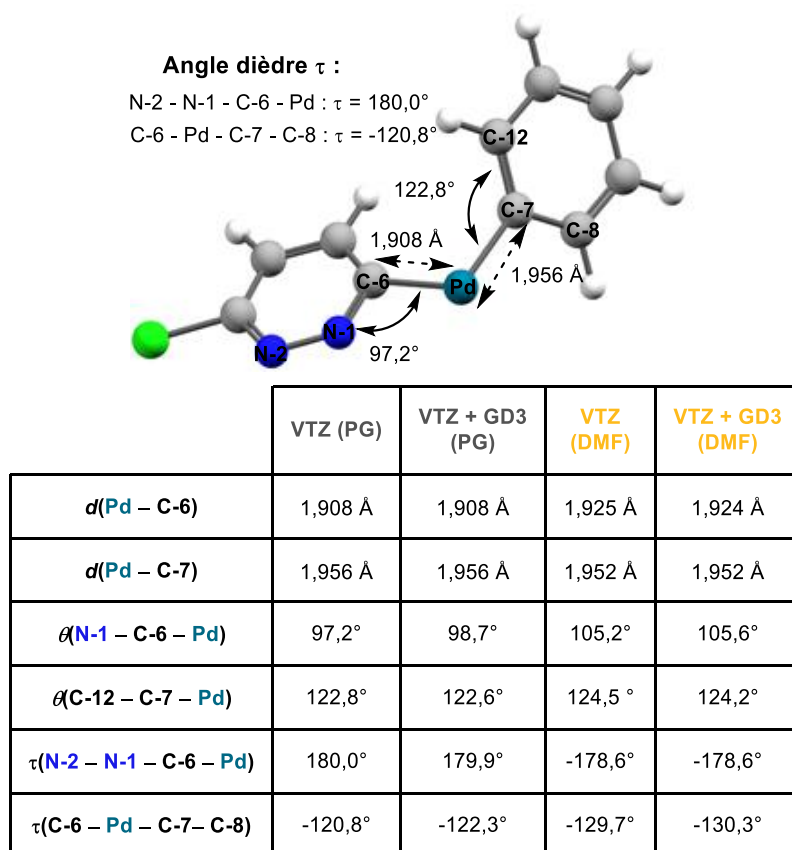


Schéma 105 : $\text{Cl-PyrP}_2\text{Ph}$

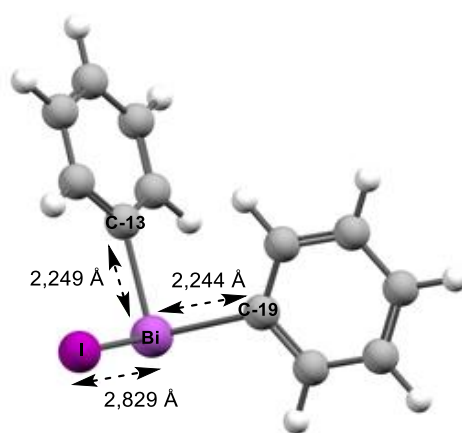
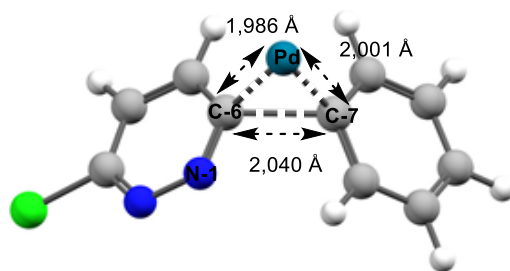


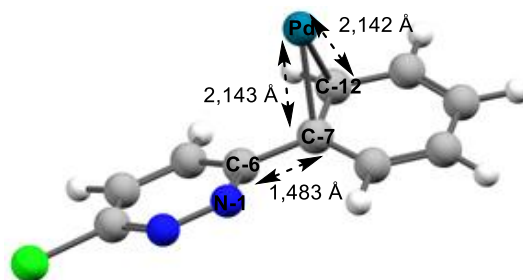
Schéma 106 : Ph_2BiI

Après la rupture des liaisons Pd – C et l'élimination du Pd restauré sous sa forme active, le produit de couplage $\text{Cl-PyrP}_3\text{Ph}$ est libéré sous la forme d'un complexe palladié η^2 , avec des longueurs de liaisons Pd-C d'environ 2,14 Å (cf. Schéma 108). Le raccourcissement de la distance $d_{\text{C-6-C-7}}$ entre $\text{Cl-PyrTS}_3\text{Ph}$ (cf. Schéma 107) et $\text{Cl-PyrP}_3\text{Ph}$ (cf. Schéma 108) (2,040 vs 1,483 Å) certifie la formation de la liaison covalente C–C.



	VTZ (PG)	VTZ + GD3 (PG)	VTZ (DMF)	VTZ + GD3 (DMF)
$d(\text{Pd} - \text{C-6})$	1,986 Å	1,987 Å	1,967 Å	1,968 Å
$d(\text{Pd} - \text{C-7})$	2,001 Å	2,003 Å	2,002 Å	2,003 Å
$d(\text{C-6} - \text{C-7})$	2,040 Å	2,036 Å	1,959 Å	1,957 Å
$\angle(\text{C-6} - \text{Pd} - \text{C-7})$	61,6°	61,4°	59,1°	59,0°

Schéma 107 : : $\text{Cl-PyrTS}_3^{\text{Ph}}$



	VTZ (PG)	VTZ + GD3 (PG)	VTZ (DMF)	VTZ + GD3 (DMF)
$d(\text{Pd} - \text{C-7})$	2,143 Å	2,140 Å	2,102 Å	2,101 Å
$d(\text{Pd} - \text{C-12})$	2,142 Å	2,150 Å	2,098 Å	2,103 Å
$d(\text{C-6} - \text{C-7})$	1,483 Å	1,482 Å	1,480 Å	1,479 Å

Schéma 108 : $\text{Cl-PyrP}_3^{\text{Ph}}$

Comme l'indique le Schéma 109, la transformation ($\text{Cl-PyrP}_2^{\text{Ph}} \rightarrow \text{Cl-PyrP}_3^{\text{Ph}}$) est exergonique avec une énergie libérée de 15,7 kcal/mol. Elle requiert une énergie d'activation de 14,9 kcal/mol pour atteindre $\text{Cl-PyrTS}_3^{\text{Ph}}$.

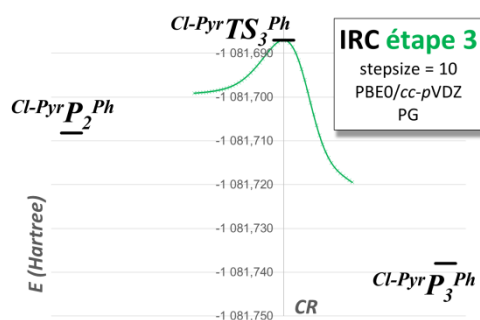


Schéma 109 : IRC de l'étape 3

4. Etude des effets de solvants et de température

Dans les conditions opératoires, la réaction est conduite à 90 °C. Le profil énergétique de la réaction déterminée en phase gaz à 0 K, montre que la réaction globale ($Cl\text{-Pyr}\text{-I}\mathbf{P}_0 \rightarrow Cl\text{-Pyr}\mathbf{P}_3^{Ph}$) est exergonique : $\Delta_r G^\circ$ calculée à 0 K est de -41,0 kcal/mol. L'énergie libre de réaction $\Delta_r G$ calculée à 298 K est de -41,7 kcal/mol en phase gaz et de -36,0 kcal/mol dans le DMF. Nous nous sommes aussi intéressés à cette valeur à 363 K dans le DMF et elle vaut est de -35,9 kcal/mol. Cette différence est peu significative mais la valeur négative atteste que la réaction est thermodynamiquement favorable, ce qui est en accord avec les résultats expérimentaux.

Bien que l'étape de métathèse ($Cl\text{-Pyr}\mathbf{P}'_1^{Ph1} \rightarrow Cl\text{-Pyr}\mathbf{P}'_2^{Ph1}$) possède l'énergie d'activation la plus élevée de tout le cycle catalytique (28,0 kcal/mol), l'étape d'addition oxydante passe par l'état de transition $Cl\text{-Pyr}\mathbf{TS}_1^{Ph1}$ de plus haute énergie. Nous devons alors admettre que dans le cas présent, contrairement à la réaction avec le bromobenzène, l'addition oxydante est l'étape cinétique déterminante comme rapporté dans la littérature.¹⁹⁰ Cette déduction est confirmée par les résultats expérimentaux. En effet, lors de la réaction de couplage croisée menée sous catalyse au Pd entre la 3,6-dichloropyridazine et le *tris*(*p*-anisyl)bismuth, le produit de couplage désiré (3-chloro-6-(4-méthoxyphényl)pyridazine) est obtenu avec un rendement isolé de 43 %. Dans le cas de la 3-chloro-6-iodopyridazine, un meilleur rendement isolé de 81 % en produit de couplage est obtenu.¹⁸⁹

Les effets de solvant ont également été pris en compte dans l'étude de cette réaction. Le Schéma 93 (p. 204) représente le profil énergétique également acquis, avec les différents intermédiaires et états de transition retrouvés, au niveau de théorie PBE0/*cc-pVTZ* avec et sans la prise en compte de la correction de Grimme D3.

En superposant les deux profils énergétiques, calculés en PG et dans le DMF, d'un point de vue qualitatif nous remarquons qu'ils présentent la même allure. De plus, les géométries des structures intermédiaires et des états de transition sont relativement proches. Néanmoins certaines différences concernant les valeurs d'énergies ont été relevées : la réaction est exothermique ($Cl\text{-Pyr}\text{-I}\mathbf{P}_0 \rightarrow Cl\text{-Pyr}\mathbf{P}_3^{Ph}$) dans les deux cas. Elle affiche une valeur de $\Delta_r G$ à 298 K plus basse en PG (-41,7 kcal/mol) par rapport à la valeur calculée dans le DMF (-36,0 kcal/mol). Par ailleurs, en comparant une même structure modélisée en PG et dans le DMF, nous constatons que certains intermédiaires ($Cl\text{-Pyr}\mathbf{P}'_1^{Ph1}$, $Cl\text{-Pyr}\mathbf{P}'_2^{Ph}$, et $Cl\text{-Pyr}\mathbf{TS}_3^{Ph}$) possèdent des énergies équivalentes, *a contrario* des autres intermédiaires ($Cl\text{-Pyr}\mathbf{P}_0$, $Cl\text{-Pyr}\mathbf{TS}_1$, $Cl\text{-Pyr}\mathbf{P}'_1^{Ph1}$, $Cl\text{-Pyr}\mathbf{P}'_2^{Ph1}$, et $Cl\text{-Pyr}\mathbf{TS}_2^{Ph1}$).

$PyrTS_2^{PhI}$, $Cl-PyrP_2^{PhI}$ et $Cl-PyrP_3^{Ph}$) qui voient leurs énergies respectives augmentées avec les effets de solvant. L'énergie de cette déstabilisation dans le DMF est comprise entre 6 - 13 kcal/mol. Dans l'ensemble, les énergies d'activation de chaque étape sont abaissées d'environ ~1 kcal/mol dans le DMF.

Par exemple, en PG, l'énergie libre relative de $Cl-PyrTS_I$ est de 11,7 kcal/mol lorsqu'elle vaut 20,5 kcal/mol dans le DMF, soit un écart significatif en énergie de 8,8 kcal/mol (PBE0/cc-pVTZ). Mais la barrière d'activation de cette étape calculée entre $Cl-PyrP_0$ et $Cl-PyrTS_I$ diminue de 0,5 kcal/mol (avec et sans la correction GD3) dans le DMF.

La différence (entre la PG et le DMF) de variation d'énergie libre entre $Cl-PyrTS_I$ et à $Cl-PyrP_0$, peut être due à la stabilisation de ces deux espèces dans le DMF, par les interactions électrostatiques existantes entre le soluté et la cage de solvant polaire. En effet, la position du palladium au sein de chaque structure, conduit à une différence de moment dipolaire entre elles. En PG, les moments dipolaires calculés valent 5,24 D et 3,91 D pour les $Cl-PyrP_0$ et $Cl-PyrTS_I$ respectivement. Ainsi dans le cas $Cl-PyrP_0$, plus polaire que $Cl-PyrTS_I$, les effets de solvants seront plus prononcés, entraînant une stabilisation plus importante de cet intermédiaire.

Pour évaluer l'influence de la polarité du solvant sur cette différence en énergie, celle-ci a été calculée dans divers solvants de polarité croissante : CCl_4 , CH_2Cl_2 , H_2O . Il apparaît que l'écart d'énergie entre $Cl-PyrP_0$ et $Cl-PyrTS_I$ évolue dans le même ordre (en kcal/mol) : 11,8 (CCl_4) > 15,1 (CH_2Cl_2) > 18,7 (H_2O) > 20,5 (DMF). Dans chaque cas, $Cl-PyrP_0$ est toujours deux fois plus stabilisé que $Cl-PyrTS_I$. Ces résultats confortent bien l'idée que l'énergie relative de $Cl-PyrTS_I$ augmente avec la polarité du solvant.

Enfin d'un point de vue de la géométrie des structures étudiées ici, la comparaison des valeurs obtenues par les quatre approches utilisées indique que les effets de solvant sont plus importants que les effets de dispersion. En effet, de la même manière que pour le couplage Ph-Ph étudié précédemment, les liaisons sollicitées au cours d'un processus sont affectées par ces effets de solvation. Ce sont le plus souvent les liaisons avec les métaux (Pd, Bi) et l'iode qui sont redimensionnées. Dans le cas présent, les liaisons impliquant le Pd (Pd-I et Pd-C) sont les plus impactées avec des variations de longueurs selon les structures de +/- 0,04 Å environ. Dans la structure $Cl-PyrTS_3^{Ph}$, les effets de solvant sont tout aussi importants avec une diminution d'environ 0,08 Å pour la liaison C-C qui se forme lors du processus d'élimination réductrice. Par ailleurs dans les complexes $Cl-PyrP_1^{PhI}$ et $Cl-PyrP_2^{PhI}$ s'ajoutent aux effets de

solvant, les effets de dispersion et plus particulièrement ceux concernant les liaisons intermoléculaires. Pour $Cl\text{-Pyr}P^*_1PhI$ sans la correction GD3, la distance de liaison intermoléculaire Pd-Bi augmente de peu (+0,01 Å) quand le solvant est ajouté, mais quand les effets de dispersion sont pris en compte, cette distance diminue plus fortement (-0,05 Å). Cette variation montre bien que les deux fragments de ce complexe sont proches et stabilisés par des interactions de type van der Waals comme nous l'avons précisé lors de la comparaison des énergies. Il en est de même pour $Cl\text{-Pyr}P^*_2PhI$ dont la distance intermoléculaire C-7-Bi augmente faiblement (+0,01 Å) avec le DMF, mais plus fortement en corrigeant les effets de dispersion (+0,05 Å).

III. Etude de la chimiosélectivité

Expérimentalement la réaction étudiée avec la 3-chloro-6-iodopyridazine est chimiosélective : aucun produit diarylé n'est formé à l'issue de la réaction, même en ajoutant un large excès de triarylbismuth. Il en résulte uniquement le produit de couplage provenant de l'activation de la liaison C – I. Ces résultats expérimentaux laissent alors suggérer que la première étape est discriminante (étape 1 vs étape 1'' du Schéma 110).

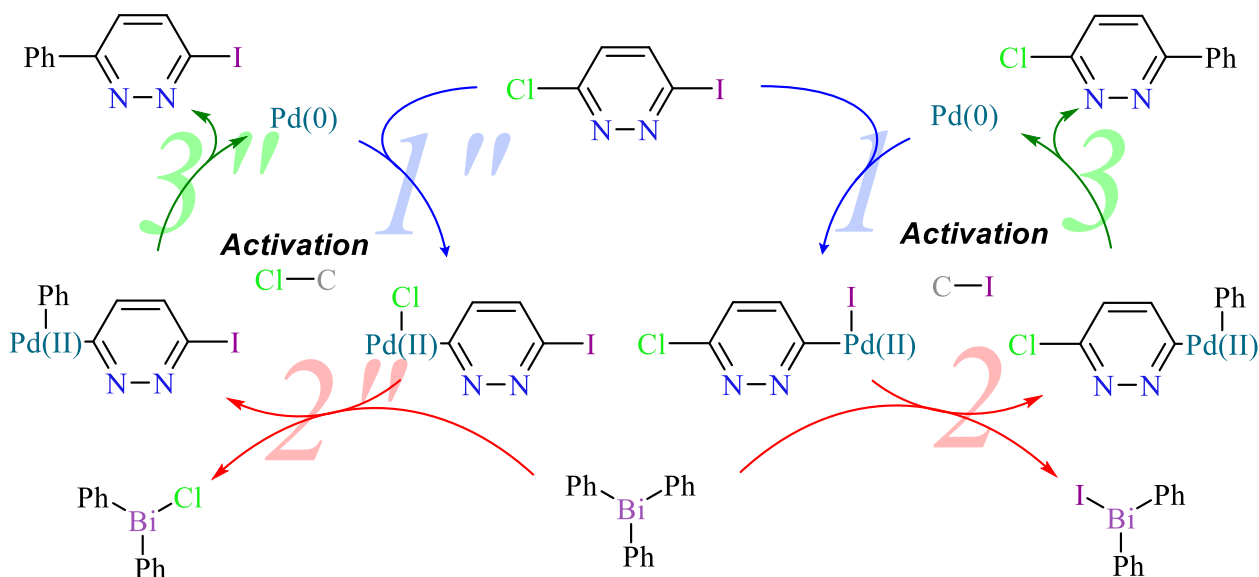


Schéma 110 : Opposition des deux cycles catalytiques proposés

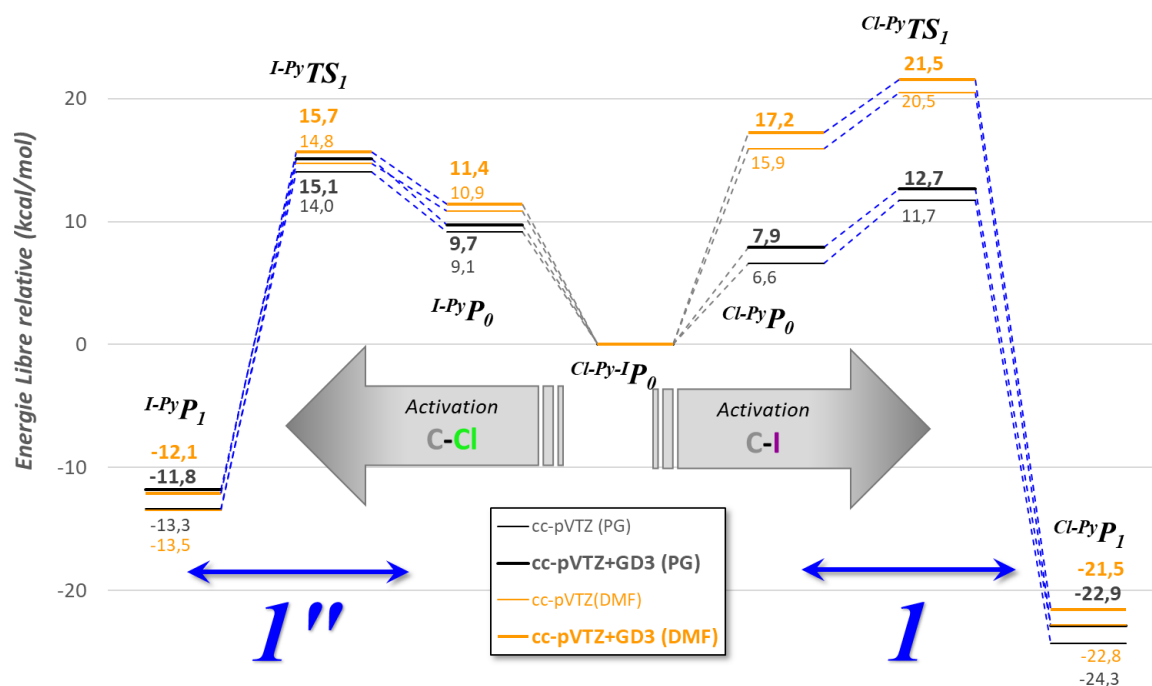


Schéma 111 : Opposition des profils énergétiques des activations des liaisons C–Cl et C–I

De ces observations, le profil énergétique de l'addition oxydante de la réaction impliquant l'activation de la liaison C–Cl a été réalisé. (cf. Schéma 111) L'état de transition $I\text{-Pyr}TS_1$ de cette étape a été retrouvé ainsi que le réactif $I\text{-Pyr}P_0$ et le produit $I\text{-Pyr}P_1$ qu'il connecte. Cette réaction a été étudiée en PG et dans le DMF, puis soumise à comparaison avec la réaction impliquant une activation de la liaison C–I (cf. Schéma 93, p. 204) afin d'expliquer l'origine cette chimiosélectivité.

Le premier intermédiaire de cette réaction nommé $I\text{-Pyr}P_0$ (cf. Schéma 112) correspond à un complexe η^2 entre le Pd et les atomes C-3 et N-2, dont les distances de $d_{\text{Pd-C-3}}$ et $d_{\text{Pd-N-1}}$ valent respectivement 2,060 Å et 2,120 Å. Ce complexe $I\text{-Pyr}P_0$ initiant l'activation de la liaison C–Cl sur $Cl\text{-Pyr-I}P_0$ est assez différent du complexe $Cl\text{-Pyr}P_0$ (cf. Schéma 96, p. 206) initiant l'activation de la liaison C–Cl sur $Cl\text{-Pyr-I}P_0$: complexe π vs complexe σ .

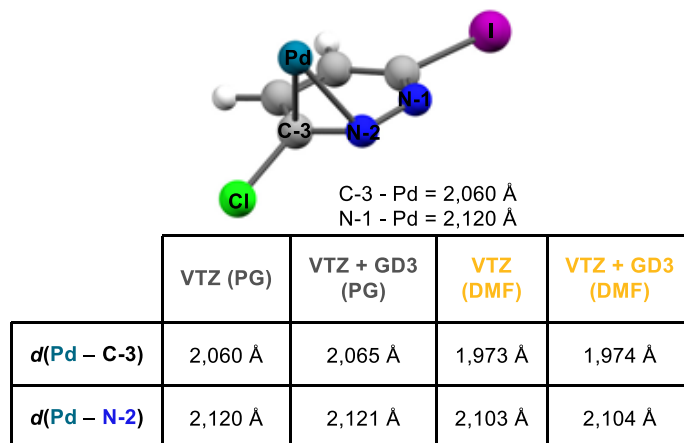


Schéma 112 : $I\text{-Pyr}P_0$

Ensuite l'IRC (cf. Schéma 113) décrit que le Pd(0) s'insère dans la liaison C–Cl via un état de transition $I\text{-Pyr}TS_I$ (cf. Schéma 114), similaire à $Cl\text{-Pyr}TS_I$ (cf. Schéma 97, p. 207), constitué d'un cycle à 3, reliant les atomes de Cl–Pd–C-3 avec un angle $\theta_{Cl-Pd-C-3} = 53,4^\circ$. S'en suit alors la rupture de la liaison C–Cl et la formation des liaisons covalentes Pd–Cl et Pd–C-3 pour fournir l'intermédiaire stable $I\text{-Pyr}P_I$ (cf. Schéma 115) Au cours de ce processus, l'angle $\theta_{Cl-Pd-C-3}$ s'ouvre et atteint une valeur de $116,0^\circ$. Nous remarquons un basculement net de cet angle dans le plan du reste de la molécule comme l'indique la valeur parfaitement nulle de l'angle dièdre $\tau_{N-2-C-3-Pd-Cl}$.

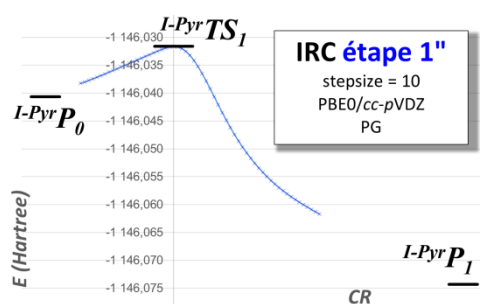
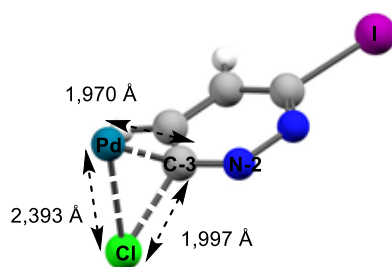
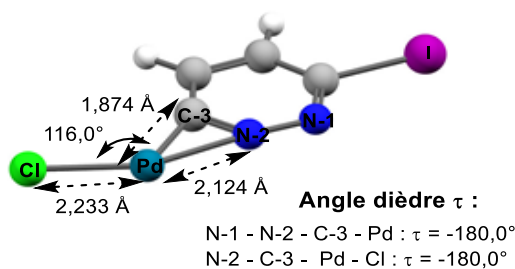


Schéma 113 : IRC de l'étape 1 "



	VTZ (PG)	VTZ + GD3 (PG)	VTZ (DMF)	VTZ + GD3 (DMF)
$d(\text{Pd} - \text{C-3})$	1,970 Å	1,967 Å	1,918 Å	1,916 Å
$d(\text{Pd} - \text{Cl})$	2,393 Å	2,393 Å	2,585 Å	2,584 Å
$d(\text{C-3} - \text{Cl})$	1,997 Å	2,005 Å	1,937 Å	1,950 Å
$\theta(\text{Cl} - \text{Pd} - \text{C-3})$	$53,4^\circ$	$53,7^\circ$	$48,2^\circ$	$48,6^\circ$

Schéma 114 : $I\text{-Pyr}TS_I$



	VTZ (PG)	VTZ + GD3 (PG)	VTZ (DMF)	VTZ + GD3 (DMF)
$d(\text{Pd} - \text{C-3})$	1,874 Å	1,873 Å	1,871 Å	1,871 Å
$d(\text{Pd} - \text{Cl})$	2,233 Å	2,223 Å	2,280 Å	2,280 Å
$d(\text{N-2} - \text{Pd})$	2,124 Å	2,126 Å	2,461 Å	2,466 Å
$\theta(\text{Cl} - \text{Pd} - \text{C-3})$	116,0°	115,3°	97,4 °	97,1°
$\tau(\text{N-1} - \text{N-2} - \text{C-3} - \text{Pd})$	-180,0°	-180,0°	-180,0°	-180,0°
$\tau(\text{N-2} - \text{C-3} - \text{Pd} - \text{Cl})$	-180,0°	-180,0°	-179,9°	-179,9°

Schéma 115 : $I\text{-Pyr}P_1$

En phase gaz, le mécanisme est exergonique ($\Delta_r G = -13,3$ kcal/mol) et l'énergie d'activation $E_{a1''}$ déterminée entre $I\text{-Pyr}P_0$ et $I\text{-Pyr}TS_1$ est de 4,9 kcal/mol sans la correction GD3 et 5,4 kcal/mol avec la correction GD3.

Si nous comparons ces énergies avec celles déduites lors de l'addition oxydante du Pd dans la liaison C-I, nous constatons que pour les énergies non corrigées, $E_{a1} > E_{a1''}$ avec une différence de 0,2 kcal/mol. Tandis que pour les énergies corrigées (GD3) l'ordre est inversé avec une différence de 0,6 kcal/mol. Dans le DMF, $E_{a1} > E_{a1''}$ avec ou sans la correction GD3. Néanmoins quand la correction GD3 est appliquée la différence entre les deux barrières d'énergie est amoindrie (0,09 kcal/mol). Nous ne pouvons donc pas parler de contrôle cinétique dans ce cas-ci, bien au contraire. Si l'on regarde les barrières d'activation globales de ces étapes (en se ramenant à l'intermédiaire commun $Cl\text{-Pyr}I\text{P}_0$), l'activation C-I serait même cinétiquement défavorisée par les interactions de van de Waals (augmentation d'énergie des TSs plus conséquente pour $Cl\text{-Pyr}TS_1$ que pour $I\text{-Pyr}TS_1$).

Cependant, la chimiosélectivité observée expérimentalement, peut être expliquée par la stabilité relative des produits P_1 formés à l'issue de ces deux étapes. En effet, d'après le Schéma 111 (p. 217), nous rapportons que, quelles que soient les conditions (PG ou DMF), le produit obtenu après activation de la liaison C-I ($Cl\text{-Pyr}P_1$; cf. Schéma 98, p. 207) est plus stable que celui provenant de l'activation de la liaison C-Cl ($I\text{-Pyr}P_1$; cf. Schéma 115, p. 219)

avec une différence significative de ~ 9 kcal/mol. De là, nous pouvons admettre que la formation du produit monoarylé chloré (3-chloro-6-phénylpyridazine) avec activation de la liaison C–I se fait sous contrôle thermodynamique.

Enfin, la comparaison des résultats des quatre méthodes utilisées sur la géométrie de ces différentes structures, révèle que les effets de solvant sont plus considérables que les effets de dispersion. En effet, seules les liaisons impliquant le Pd sont principalement touchées. La liaison Pd-Cl varie dans les structures $I\text{-Pyr}TS_I$ et $I\text{-Pyr}P_I$ de $-0,09$ Å et $+0,05$ Å respectivement quand le solvant est considéré. De même que la liaison Pd-C au sein des structures $I\text{-Pyr}P_I$ et $I\text{-Pyr}TS_I$ de $-0,09$ Å et $+0,05$ Å respectivement, et la distance Pd-N qui varie plus fortement avec le solvant dans la structure $I\text{-Pyr}P_I$ de $+0,34$ Å.

Dans le cas présent, l'addition oxydante devient l'étape clé de ce mécanisme car en plus de la chimiosélectivité qui se joue, c'est aussi l'étape cinétiquement déterminante du cycle catalytique en imposant le TS de plus haute énergie. La détermination du produit le plus stable ($Cl\text{-Pyr}P_I$) à l'issue de cette étape, nous aident à conclure sur le contrôle thermodynamique de cette réaction.

IV. Bilan des deux réactions étudiées

Quel que soit le cas abordé (couplage aryle–aryle ou aryle–hétéroaryle), un Ar_3Bi (Ph_3Bi présentement) réagit de la même façon : en tant que donneur d'aryle nucléophile. Des intermédiaires et des états de transitions similaires ont été mis en évidence. Les profils énergétiques dégagés de ces deux réactions en PG et dans le DMF décrivent globalement la même allure. Les deux transformations sont thermodynamiquement favorables, en accord avec l'expérience. Cependant l'étape cinétiquement déterminante (ECD) n'est pas la même d'une réaction à une autre.

En série aromatique, la métathèse est l'ECD alors qu'en série hétéroaromatique c'est l'addition oxydante, quand bien même il s'agit de l'activation d'un dérivé iodé et non bromé.

Cette constatation remet uniquement en cause la différence de réactivité des divers dérivés halogénés utilisés, puisque dans les deux cas le triphénylbismuth a été considéré. Nous avons d'un côté un noyau benzène monohalogéné et d'un autre un noyau di-azoté

dihalogéné. Le caractère électroattracteur exercé par les deux azotes qui appauvrissent considérablement le noyau aromatique, en plus de leurs doublets libres non délocalisés, confèrent au noyau pyridazine des propriétés réactionnelles différentes de celle du benzène. A cela s'ajoutent les effets électroniques des différents halogènes impliqués : Cl, Br, I.

La comparaison des barrières d'énergie de l'addition oxydante et de la métathèse indique une différence d'énergie non négligeable au cours du processus de métathèse. En effet, pour la première étape, la différence entre les deux barrières d'énergie est de 1,6 kcal/mol (0,6 kcal/mol en incluant la correction GD3) tandis que pour la métathèse cette différence est plus importante puisqu'elle vaut 7,6 kcal/mol (12,0 kcal/mol avec la correction GD3). La métathèse se fait plus rapidement dans le cas la dihalopyridazine. Cela est principalement due à la chélation de l'atome d'azote sur le palladium dans le complexe $^{Cl}\text{-Pyr}\mathbf{P}'_I\text{PhI}$ (cf. Schéma 100, p. 209). L'analyse NBO révèle que dans $^{Cl}\text{-Pyr}\mathbf{P}'_I\text{PhI}$, le carbone C-7 porté par le Bi (cf. Schéma 98, p. 207) porte une charge nette plus négative de -0,43 e que celui dans $^{\text{Ph}}\mathbf{P}'_I\text{PhI}$ impliquant le bromobenzène, qui vaut -0,39 e (cf. Schéma 83, p. 195). La chélation de l'azote N-2 de la pyridazine vers le Pd rendu plus électrodonneur, permet une retransmission de cette charge dans la liaison Pd-C-7, augmentant ainsi la nucléophilie de ce carbone. Dès lors le complexe $^{Cl}\text{-Pyr}\mathbf{P}'_I\text{PhI}$ est plus réactif que $^{\text{Ph}}\mathbf{P}'_I\text{PhI}$, justifiant une énergie d'activation plus faible au cours de cette étape.

Ainsi la présence d'atome chélatant sur l'aryle du dérivé halogéné favorise la métathèse. Il pourrait également être envisagé que la présence d'atome chélatant sur le noyau aryle du triarylbismuth puissent avoir le même effet.

Par ailleurs, nous rappelons que l'atome de Pd pris ici est non ligandé contrairement à la réalité, dès lors une question subsiste concernant les intermédiaires de type \mathbf{P}'_1 et \mathbf{P}'_2 qui pourraient être assimilés à des artefacts du calcul, dont l'existence serait plus qu'incertaine si le Pd était considéré avec ses ligands.

CHAPITRE VIII

Focus sur l'étape de métathèse du couplage croisé pallado-catalysé

Nous venons de démontrer la réactivité des triarylbismuths en tant que donneurs d'aryle nucléophile (un aryle sur les trois) dans les réactions de couplage croisé catalysées par le couple Pd(0)/Pd(II). Toutefois, ces réactifs verts se distinguent des autres organométalliques nucléophiles par la transférabilité de leurs trois aryles, et ceci exclusivement dans le cadre des réactions pallado-catalysées. Il a également été noté des différences de réactivités notables en fonction des substituants portés par les noyaux aromatiques de l'Ar₃Bi.

Dans la suite de ce travail, nous avons fait le choix de nous concentrer sur l'étape de métathèse afin de montrer que les trois noyaux aromatiques participent à la réaction. La stratégie adoptée est la suivante :

1. À partir d'un cas simple ($-\text{Ar} = -\text{Ph}$), dresser les profils énergétiques des différents cycles catalytiques impliquant un arylbismuth spécifique (Ph₃Bi, Ph₂BiBr et PhBiBr₂) pour se focaliser sur l'étape de métathèse afin d'examiner l'ordre de transfert du phényle provenant de chacune de ces espèces. (cf. **La transférabilité des trois groupements aryls**) ;
2. Etendre ce travail à d'autres Ar₃Bi diversement substitués pour évaluer l'influence des substituants portés par le noyau aromatique sur la cinétique et la thermodynamique de la métathèse, donc sur la transférabilité de divers groupements aromatiques. (cf. **Influence des substituants sur l'aryle**)

De là, nous comparons les données théoriques (calculs effectués avec un assez grand nombre d'hypothèses de travail : Pd(0) « nu » et sans base de Lewis) avec des données expérimentales.

I. La transférabilité des trois groupements aryls

Nous avons repris la réaction modèle entre le bromobenzène Ph-Br et la triphénylbismuthine Ph₃Bi. Jusqu'à présent aucun mécanisme représentant le transfert des

trois aryles n'a été suggéré dans la littérature. Nous proposons donc pour l'ensemble de la transformation ($\text{Ph}_3\text{Bi} + 3 \text{ Ph-Br} \rightarrow 3 \text{ Ph-Ph}$) le mécanisme suivant par engrenage de 3 cycles catalytiques : (cf. Schéma 116)

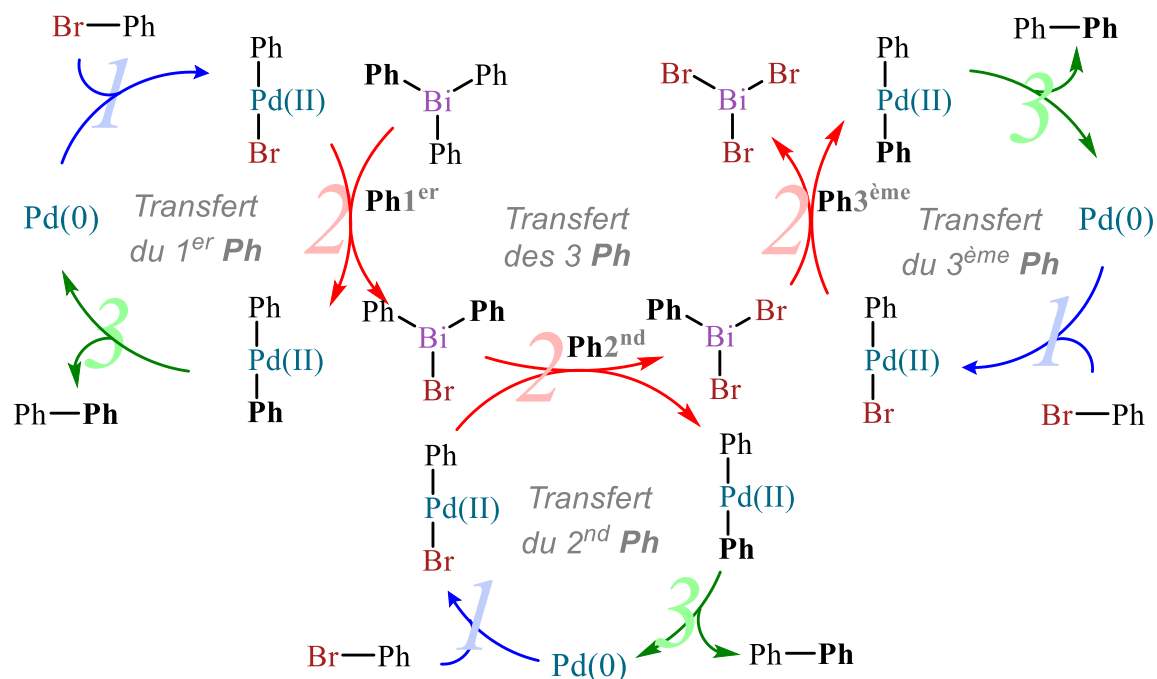


Schéma 116 : Les trois cycles catalytiques proposés pour le transfert des 3 Ph de Ph_3Bi

Précédemment (cf. Cycle catalytique proposé en série biarylique, p. 187) nous avons démontré le premier cycle catalytique (*Transfert du 1^{er} Ph* de Ph_3Bi) : après (1) *l'addition oxydante* de l'espèce active de Pd (0) dans la liaison C-Br du bromobenzène, le triphénylbismuth intervient par (2) *métathèse* pour transférer le premier aryle sur le complexe de Pd préalablement formé. Cette étape d'échange de ligands entre le Pd et le Bi conduit également à la formation d'une molécule de Ph_2BiBr .

Ce qu'il reste à démontrer est que cette nouvelle espèce d'organobismuth Ph_2BiBr générée *in situ*, réagit de manière analogue à Ph_3Bi dans un nouveau cycle catalytique (*Transfert du 2nd Ph*). Ce second cycle catalytique très similaire au précédent délivrerait une nouvelle espèce arylbismuth PhBiBr_2 laquelle, à son tour, et de manière tout aussi équivalente participerait au 3^{ème} cycle catalytique (*Transfert du 3^{ème} Ph*) donnant lieu à la formation de BiBr_3 . Ce cycle catalytique illustrerait bien le fait qu'expérimentalement la réaction nécessite 3 équivalents (en quantité de matière) de dérivé halogéné pour 1 équivalent de triarylbismuth, et donc la transférabilité des 3 aryles, à la seule condition que les énergies soient du même ordre de grandeur pour les 3 cycles catalytiques.

Comme précédemment les mêmes simplifications ont été adoptées, à savoir le Pd « nu » et l'absence de base de Lewis. Cependant seules les énergies calculées dans le DMF (PBE0 (+D3)/cc-pVTZ) seront présentées dans les profils énergétiques, en termes d'énergies libres relatives obtenues à 298 K. De même, quand il s'agira d'aborder la géométrie et l'évaluation des charges (analyse NBO) des différents intermédiaires et états de transition, nous discuterons des résultats obtenus dans le DMF (cc-pVTZ).

Le schéma ci-dessous décline les profils énergétiques de la réaction dans le DMF suivant l'arylbismuth engagé (Ph₃Bi, Ph₂BiBr et PhBiBr₂). L'énergie de référence choisie est celle du réactif de départ c'est-à-dire le complexe η^2 ^{Ph}P₀ (cf. Schéma 77, p. 191) qui est commun aux 3 cycles catalytiques envisagés. D'ailleurs, les similarités entre ces trois cycles catalytiques ne s'arrêtent pas à ^{Ph}P₀ ; l'étape (1) d'addition oxydante de Pd(0) et de Ph-Br est commune dans son intégralité (^{Ph}TS₁ (cf. Schéma 78, p. 192) ; ^{Ph}P₁ (cf. Schéma 79, p. 192)) tout comme l'est l'intégralité de l'étape 3 d'élimination réductrice (^{Ph}P₂^{Ph} (cf. Schéma 85, p. 197) ; ^{Ph}TS₃^{Ph} (cf. Schéma 87, p. 198) ; ^{Ph}P₃^{Ph} (cf. Schéma 89, p. 198). Nous nous sommes donc concentrés sur les ^{Ph}P₁^{Ph*i*} (*i* : 1, déjà calculé : cf. Schéma 83, p. 195), sur les ^{Ph}TS₂^{Ph*i*} (*i* : 1, déjà calculé : cf. Schéma 81, p. 194), et sur les ^{Ph}P₂^{Ph*i*} (*i* : 1, déjà calculé : cf. Schéma 84, p. 196) pour les réactions engageant Ph₂BiBr (*i* : 2) et PhBiBr₂ (*i* : 3). Le calcul de ces 6 points (en phase DMF ; sans GD3 : Figure 63 : Valeurs des Ea calculées en PBE0/cc-pVTZ en PS (DMF) ; avec GD3 : Figure 64) a conduit aux profils énergétiques des trois cycles catalytiques mis en parallèle suivants :

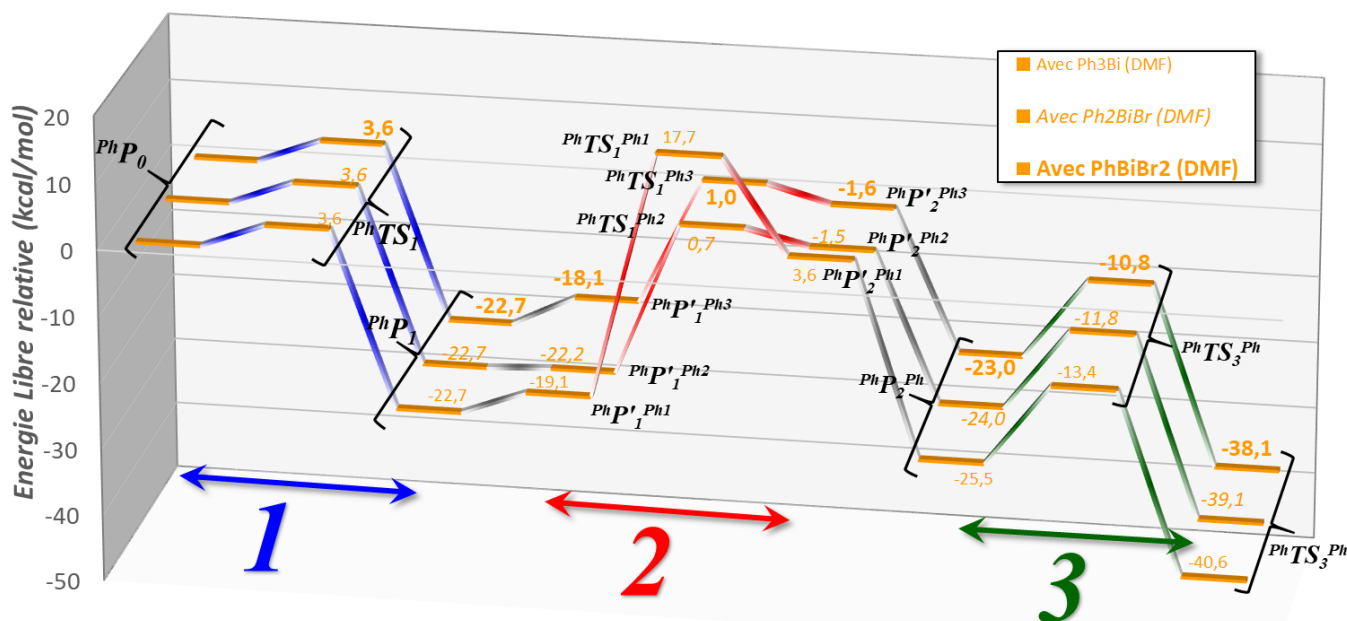


Figure 61 : Profils énergétiques des 3 cycles catalytiques établis en PBE0 / cc-pVTZ en phase solvant (PS) (DMF)

L'allure générale des 3 profils énergétiques est relativement similaire. La réaction globale ($P_0 \rightarrow P_3$) est exergonique donc thermodynamiquement favorable que ce soit avec les espèces Ph_3Bi , Ph_2BiBr ou $PhBiBr_2$.

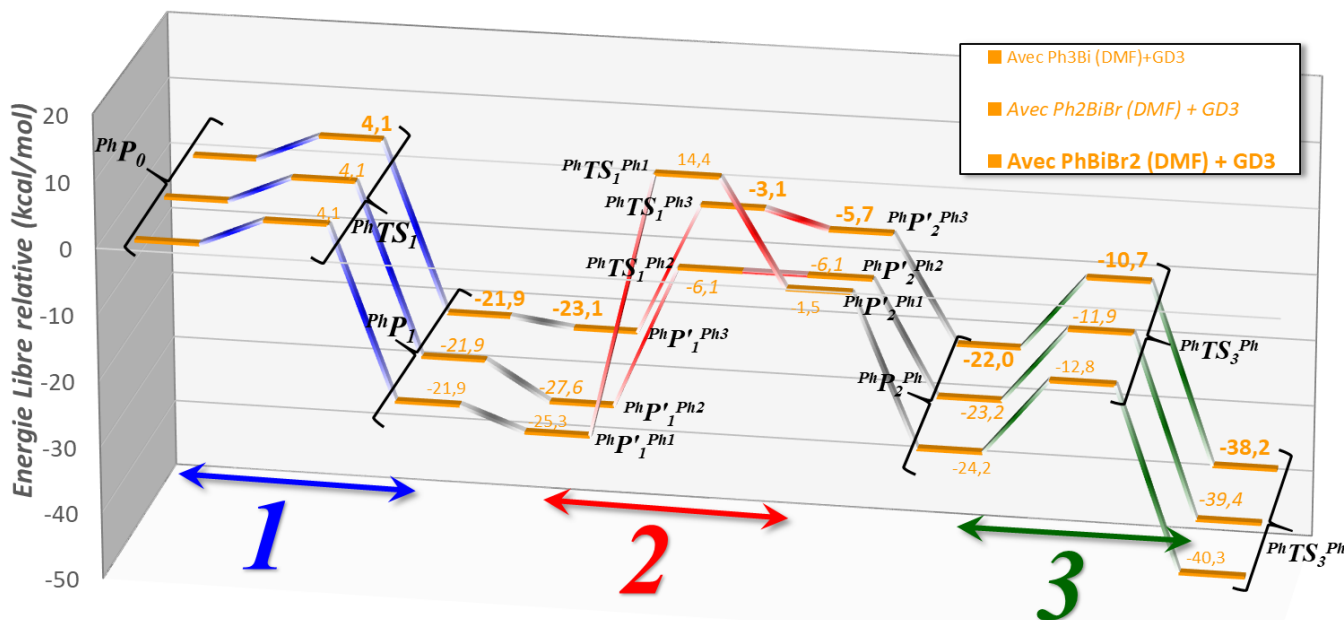


Figure 62 : Profils énergétiques des 3 cycles catalytiques calculés au niveau PBE0 + D3 /cc-pVTZ en PS (DMF)

Il n'y a pas de différence significative entre les énergies libres de réaction Δ_rG à 298 K dans le DMF avec ou sans la correction GD3. Cela se traduit sur la valeur des énergies d'activation E_a calculée en PBE0/cc-pVTZ (cf. Figure 63) ou en PBE0 + D3/cc-pVTZ (cf. Figure 64).

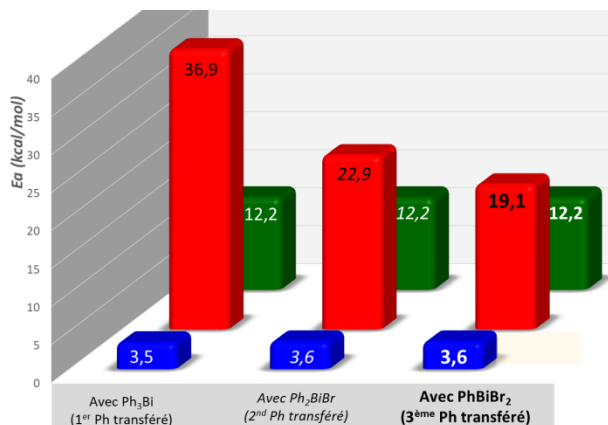


Figure 63 : Valeurs des E_a calculées en PBE0/cc-pVTZ en PS (DMF)

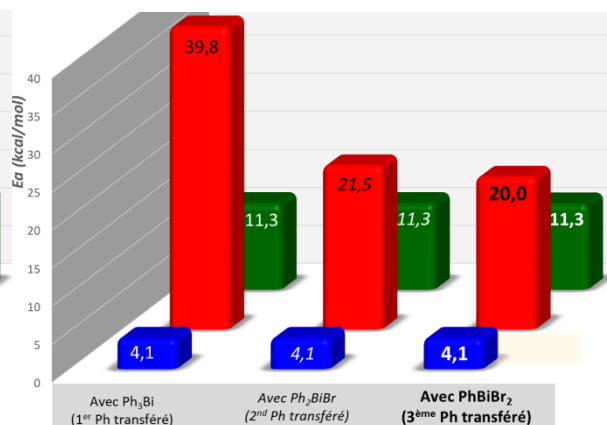


Figure 64 : Valeurs des E_a calculées en PBE0 + D3/cc-pVTZ en PS (DMF)

Le schéma suivant reprend les structures PhP_i^{Phi} , $PhTS_2^{Phi}$ et PhP_2^{Phi} obtenus en engageant Ph_3Bi ($i : 1$), Ph_2BiBr ($i : 2$) et $PhBiBr_2$ ($i : 3$).

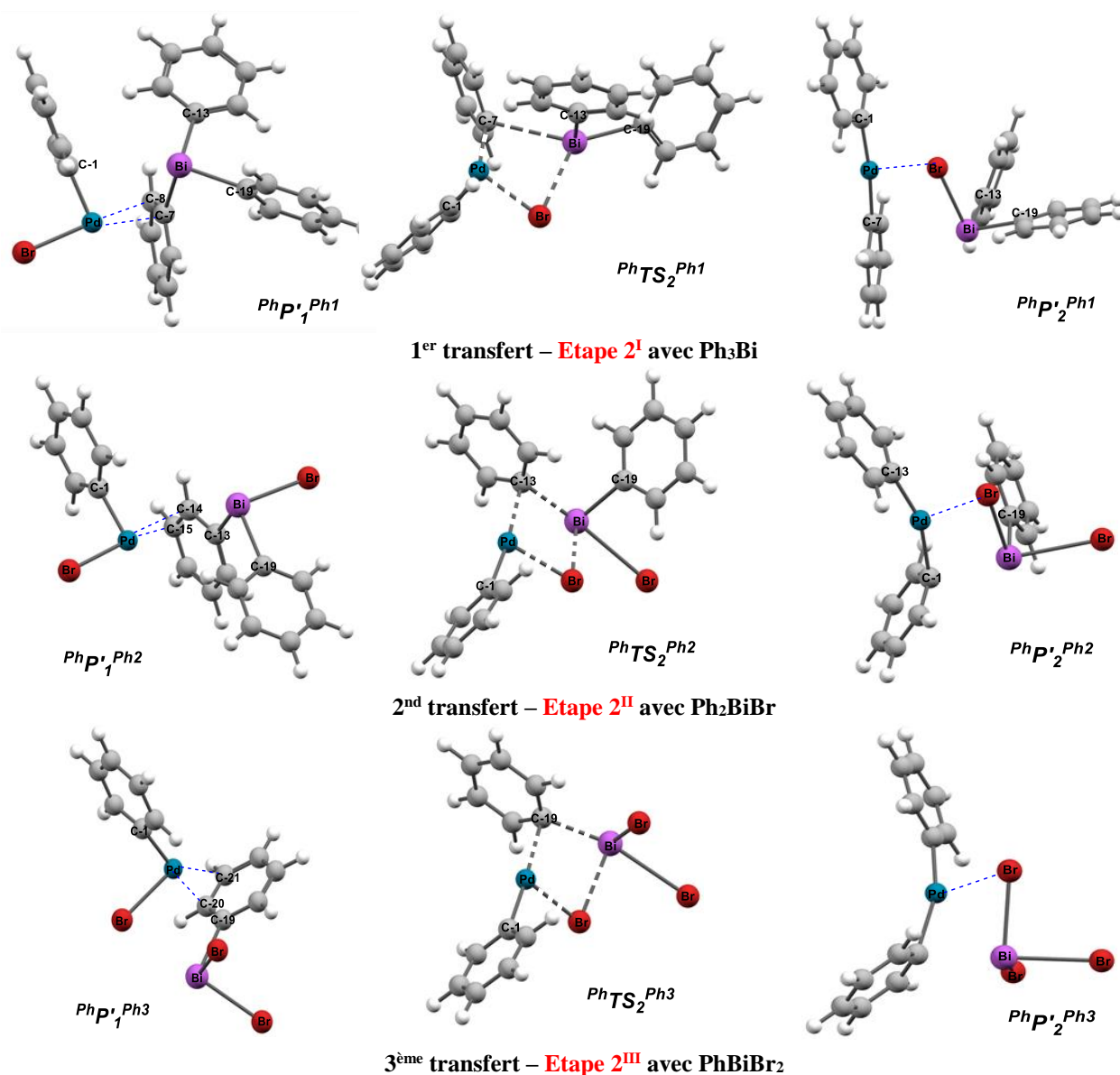


Schéma 117 : Structures des différents intermédiaires et TSs

Les paragraphes suivants donneront une analyse de l'étape de métathèse de ces deux nouveaux cycles catalytiques (avec Ph₂BiBr : transfert du 2nd Ph ; avec PhBiBr₂ : transfert du 3^{ème} Ph). Finalement une comparaison entre les trois transferts sera effectuée.

1. Métathèse avec Ph₂BiBr

De manière classique, l'état de transition $PhTS_2^{Ph2}$ (cf. Schéma 119) correspond à un cycle à 4 chaînons Pd/C/Bi/Br. Le Bi adopte une géométrie en « balançoire », où le Br-25 et le C-19 en forment les pieds. Le Bi est peu dévié au-dessus du plan C-13–Br-26–C-19. Les deux liaisons C–Bi ne sont pas équivalentes. La liaison Bi–C-13 qui sera rompue est la plus longue (2,390 Å) et la liaison Bi–C-19 (-Ph non transféré) reste quasiment inchangée par rapport à sa valeur normale dans Ph₂BiBr optimisé dans le DMF (2,248 Å vs 2,249 Å). De même nous

remarquons un allongement de la liaison Bi–Br-26 (3,086 Å vs 2,660 Å), probablement à cause de la chélation du Bi par le Br-25 (cf. Schéma 119) également observée dans le cas de la métathèse avec Ph_3Bi .

L'IRC révèle que l'étape démarre avec un intermédiaire $\text{PhP}'_1\text{Ph}_2$ (cf. Schéma 120) assez similaire à $\text{PhP}'_1\text{Ph}_1$, celui trouvé avec Ph_3Bi (cf. Schéma 119). Les complexes η^2 entre le Pd et deux C aromatiques des phényles au sein des complexes $\text{PhP}'_1\text{Ph}_1$ et $\text{PhP}'_1\text{Ph}_2$ sont différents à cause du positionnement relatif des carbones

donneurs. Dans $\text{PhP}'_1\text{Ph}_1$ les carbones impliqués sont situés en *ipso* et *ortho* du Bi, alors qu'au sein de $\text{PhP}'_1\text{Ph}_2$ il s'agit des carbones en *ortho* et *méta*. Cela se traduit par une différence en énergie relative d'environ 3 kcal/mol par rapport à PhP'_1 en faveur de $\text{PhP}'_1\text{Ph}_2$.

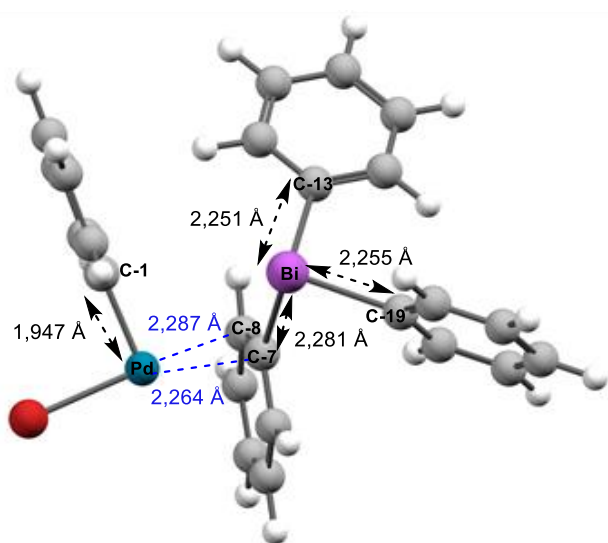
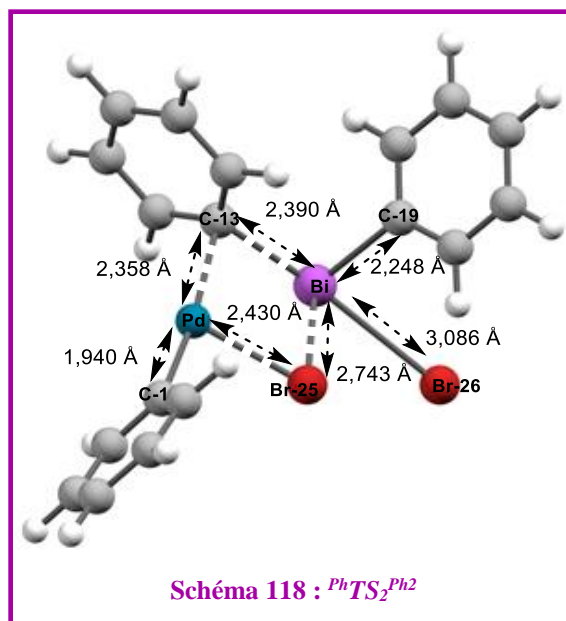


Schéma 119 : $\text{PhP}'_1\text{Ph}_1$

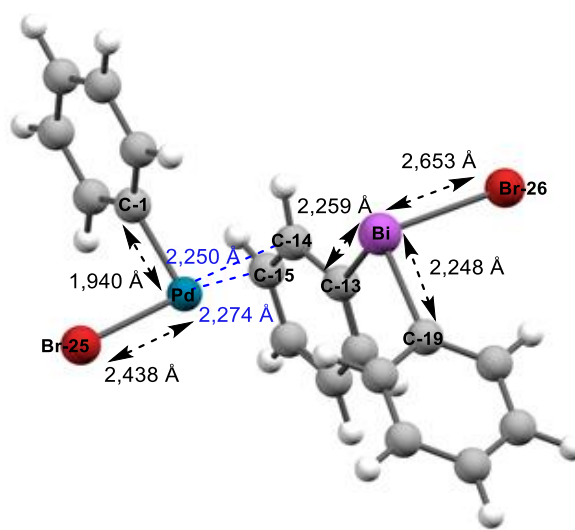


Schéma 120 : $\text{PhP}'_1\text{Ph}_2$

L'IRC (cf. Schéma 121) montre une rotation de la liaison C-13–Bi de manière à ce que le Br-26 se rapproche du Pd. Dans un premier temps cette rotation ne fait pas évoluer le complexe π . Ce complexe π avec les C-14 et C-15 se renforce même (raccourcissement des liaisons Pd–C), puis il évolue progressivement vers un second complexe π engageant les C-13 et C-14 pour finalement aboutir à la formation de l'état de transition où le Pd n'est plus lié

qu'au C-13. Au fur et à mesure la distance Bi–Br-25 se raccourcit passant de 5,448 Å à 2,743 Å.

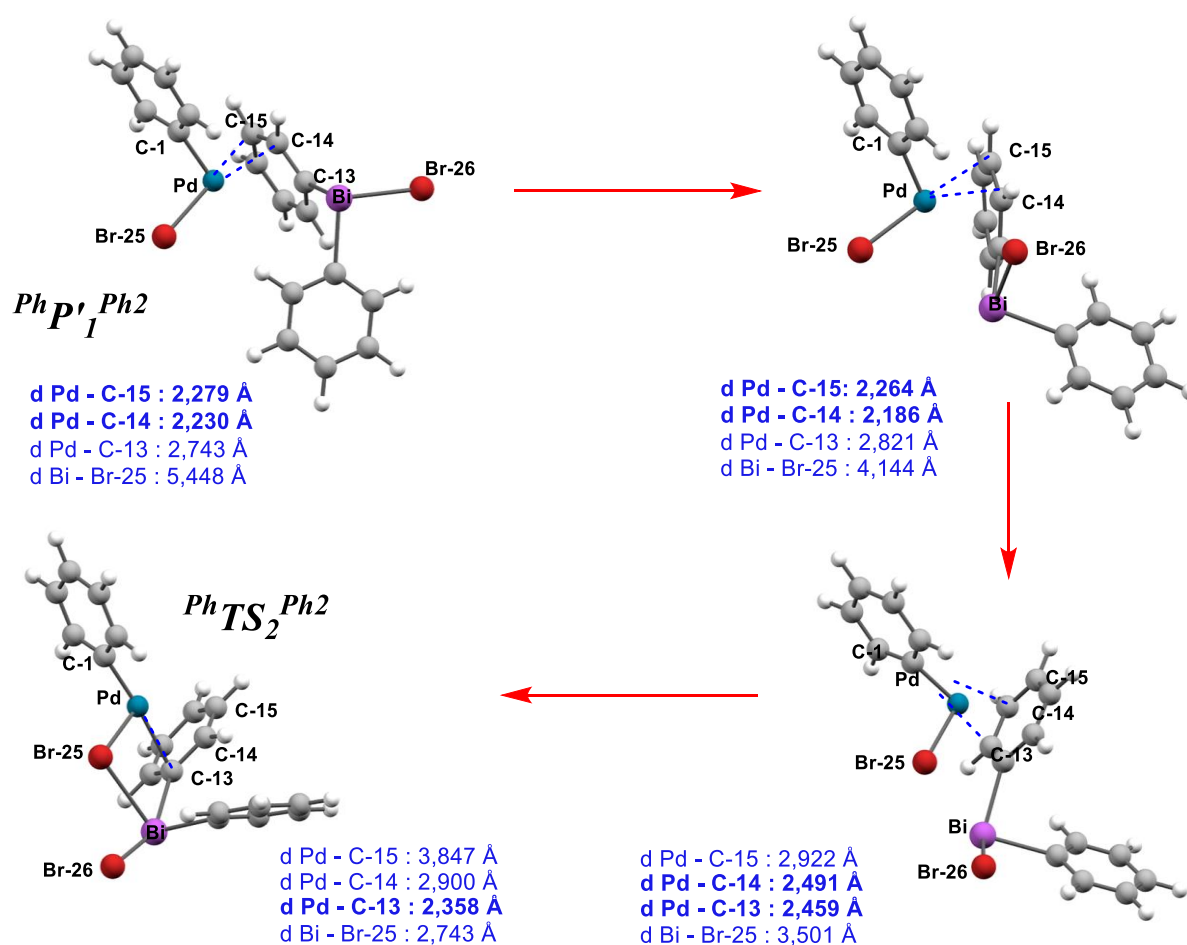


Schéma 121 : Détails du « film » de l'IRC du début de l'étape de métathèse ($PhP'_1Ph_2 \rightarrow PhTS_2Ph_2$)

La fin de l'étape se traduit par l'apparition du complexe PhP'_2Ph_2 résultant de la migration concertée provoquée par $PhTS_2Ph_2$ du phényle et la formation des liaisons C – Pd et Bi – Br.

La comparaison des intermédiaires PhP'_1Ph_2 et PhP'_2Ph_2 montre bien un raccourcissement des distances Pd – C-1 (2,895 vs 2,179 Å) et Bi – Br-25 (5,958 vs 2,740 Å), et un allongement des liaisons Bi – C-19 (2,259 vs 2,550 Å) et Pd – Br-25 (2,438 vs 2,452 Å) (cf. Schéma 123).

Le complexe PhP'_2Ph_2 évolue vers le complexe PhP_2Ph plus stabilisé, dont l'énergie est calculée à 22,5 kcal/mol en dessous de PhP'_2Ph_2 . Ce processus est aussi marqué par la

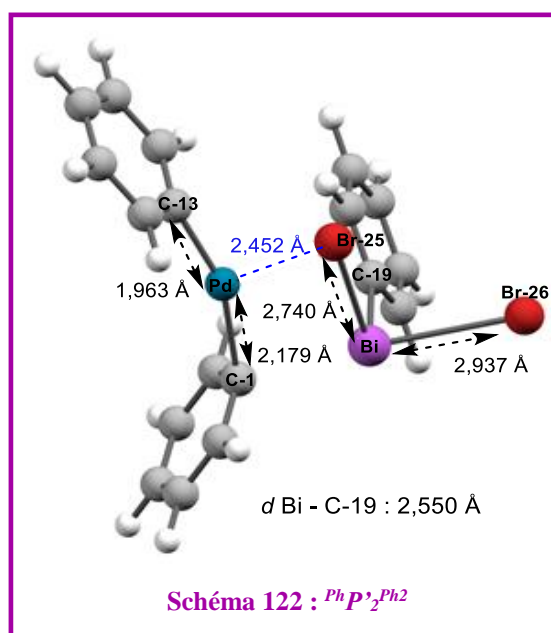


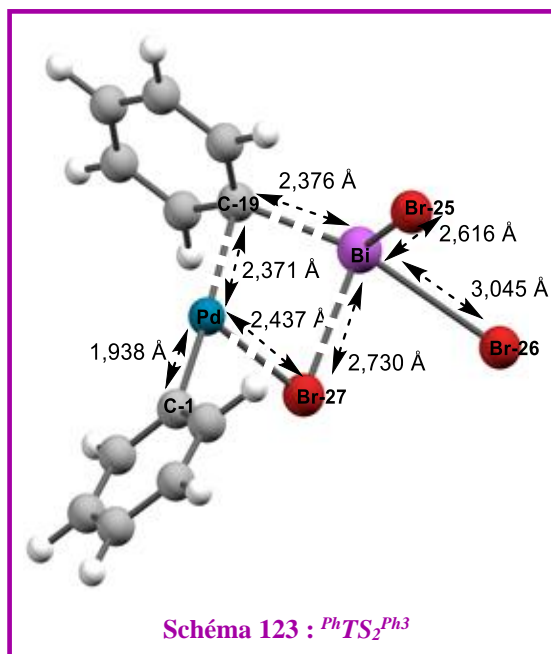
Schéma 122 : PhP'_2Ph_2

libération de la molécule de PhBiBr_2 qui rejoint une nouvelle étape de métathèse dans le cycle catalytique décrit juste après.

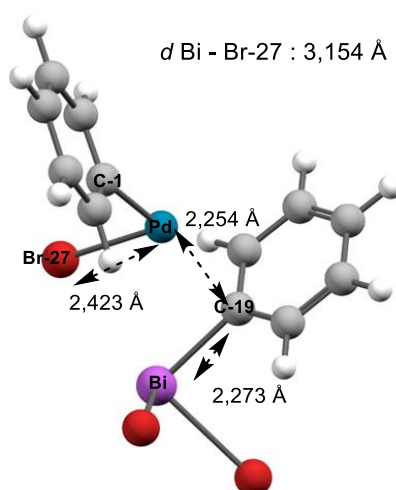
2. Métathèse avec PhBiBr_2

L'étape de métathèse avec PhBiBr_2 est très similaire à celle avec Ph_2BiBr .

Nous retrouvons un état de transition ${}^{\text{Ph}}\text{TS}_2^{\text{Ph}_3}$ équivalent formant un cycle à 4 chaînons Pd/C/Bi/Br (cf. Schéma 124), où le Bi sort légèrement du plan C-19–Br-27–Br-26. La liaison Bi–C-19 en cours de rupture, mesure 2,376 Å. Les deux liaisons Bi–Br de la molécule PhBiBr_2 ne sont plus semblables. La liaison Bi–Br-25 (Br en position apicale par rapport au plan C-19–Br-27–Br-26.) est raccourcie par rapport à sa valeur habituelle dans PhBiBr_2 calculée dans le DMF (2,616 Å vs 2,634 Å). Mais la liaison Bi–Br-26 qui appartient au plan C-19–Br-27–Br-26 se voit rallongée (3,045 Å vs 2,634 Å).



Cette étape est aussi initiée d'après les études IRC par un complexe palladié tétracoordiné ${}^{\text{Ph}}\text{P}'_1{}^{\text{Ph}_3}$ (cf. Schéma 124) obtenu après que le produit de l'addition oxydante ${}^{\text{Ph}}\text{P}_1$ (cf. Schéma 79, p. 192) approche un des phényles de Ph_3Bi perpendiculairement à son plan.



Là, également le complexe π est formé entre le Pd et les carbones C-20 et C-21 (C *ortho* et C *mé*ta). La réaction évolue vers l'intermédiaire ${}^{\text{Ph}}\text{P}'_2{}^{\text{Ph}_3}$. (cf. Schéma 125)

La rupture de la liaison Bi–C-19 et la création de la liaison C-19–Pd, sont illustrées par une élongation des liaisons Bi–C-19 (2,273 vs 2,548 Å) et Pd–Br-27 (2,423 vs 2,992 Å) et un raccourcissement des distances Pd–C-19 (2,254 vs 2,179 Å) et Bi – Br-27 (3,154 vs 2,747 Å) (cf. Schéma 125).

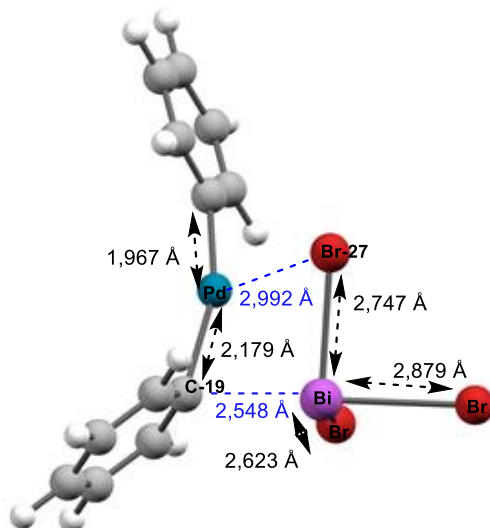


Schéma 125 : PhP'_2Ph_3

Le départ de $BiBr_3$ montrant la consommation totale des trois aryles conduit également au complexe stable PhP_2Ph , dont l'énergie est calculée à 21,4 kcal/mol (cf. Figure 61, p. 17) en dessous de PhP'_2Ph_3 .

3. Analyse de l'ordre de transférabilité

L'analyse comparative de l'étape de métathèse avec divers arylbismuths n'est pas si simple : tout dépend de ce que l'on prend comme réactif de cette étape.

- ✓ Au sens littéral, l'énergie d'activation se mesure par différence d'énergie libre entre l'état de transition – ici $PhTS_2^{Phi}$ – et le réactif auquel il est connecté – ici PhP'_I^{Phi} (complexe π résultant de l'assemblage de PhP_I et de l'arylbismuth engagé, où le noyau aromatique de l'aryle chélate le bismuth soit par les C *ipso* et *ortho* (cas de Ph_3Bi) soit par les C *ortho* et *méta* (cas de Ph_2BiBr et de $PhBiBr_2$)).
- ✓ Néanmoins, afin de mieux appréhender l'influence globale de l'arylbismuth dans cette étape, il est nécessaire de s'affranchir des effets de chélation au sein de PhP'_I^{Phi} et donc de s'intéresser à ce que nous appellerons la barrière de transférabilité d'un phényle provenant d'un arylbismuth, comme étant la différence d'énergie entre le $PhTS_2^{Phi}$ et PhP_I^{Phi} .

Ces deux points de vue vont être confrontés.

a) Comparaison des énergies d'activation de la métathèse

Les figures ci-dessous (sans GD3 : cf. Figure 65 ; avec GD3 : cf. Figure 66) présentent les énergies d'activation de l'étape de métathèse ($Ea_i = {}^{Ph}TS_2^{Phi} - {}^{Ph}P'_I{}^{Phi}$) déterminée selon l'espèce transférant l'aryle (Ph_3Bi : $i = 1$; Ph_2BiBr : $i = 2$; et $PhBiBr_2$: $i = 3$) et les comparent à celles des autres étapes.

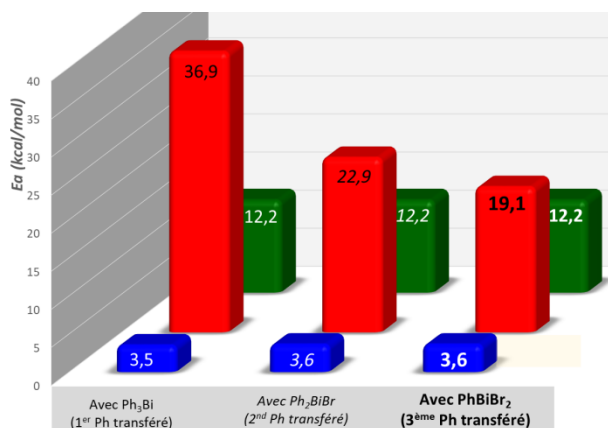


Figure 65 : Valeurs des Ea calculées en PBE0/cc-pVTZ en PS (DMF)

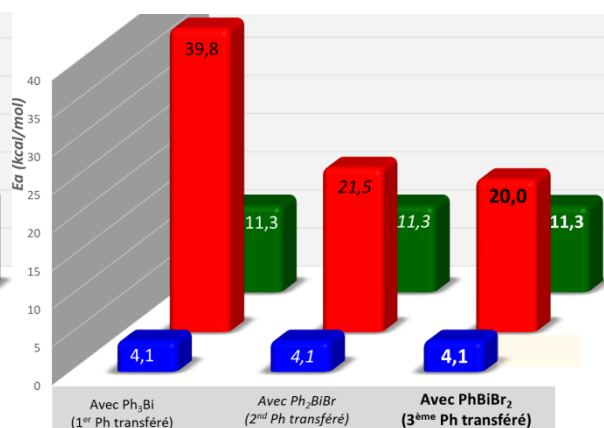


Figure 66 : Valeurs des Ea calculés en PBE0 + D3/cc-pVTZ en PS (DMF)

L'addition oxydante et l'élimination réductrice engageant les mêmes intermédiaires et TS (${}^{Ph}TS_1$ et ${}^{Ph}TS_3^{Ph}$), les énergies d'activation de ces étapes restent constantes dans les 3 cas étudiés.

Concernant la **deuxième étape** - la métathèse, de manière inattendue, nous constatons que le premier transfert (avec Ph_3Bi) est celui qui demande le plus d'énergie d'activation (39,8 kcal/mol), suivi du deuxième (22,9 kcal/mol) puis du troisième (19,1 kcal/mol). La comparaison entre les valeurs n'incluant pas et incluant la GD3 permet de dire que les interactions de van der Waals favorisent le transfert du second et troisième aryle (diminutions de Ea_2 et Ea_3 avec GD3) et défavorisent le transfert du 1^{er} aryle (augmentation de Ea_1 avec GD3).

Ce fait est contre-intuitif : à chaque transfert, l'espèce arylbismuth porte un halogène à la place de l'aryle transféré et cet halogène aurait pu avoir un effet inductif -I appauvrissant alors le caractère nucléophile du futur aryle transféré. Or ce n'est visiblement pas le cas, car de par la structure électronique de type métalloïde du Bi, l'halogène possède aussi un caractère mésomère donneur enrichissant le bismuth. Celui-ci va retransmettre une partie de cette densité électronique vers l'aryle. Par ailleurs, un aryle est beaucoup plus encombrant qu'un halogène.

b) Comparaison des barrières de transférabilité

Le Figure 67 ci-dessous détaille les barrières de transférabilité de l'étape de métathèse ($Ea'_i = {}^{Ph}TS_2^{Phi} - {}^{Ph}P_I^{Phi}$) déterminées selon l'espèce transférant l'aryle (Ph_3Bi , Ph_2BiBr et $PhBiBr_2$) :

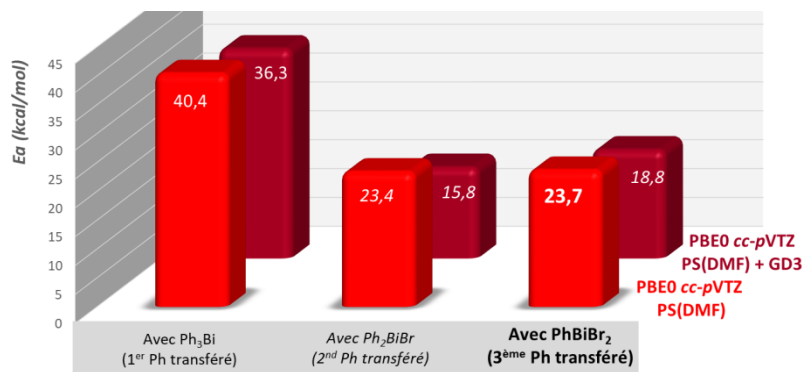


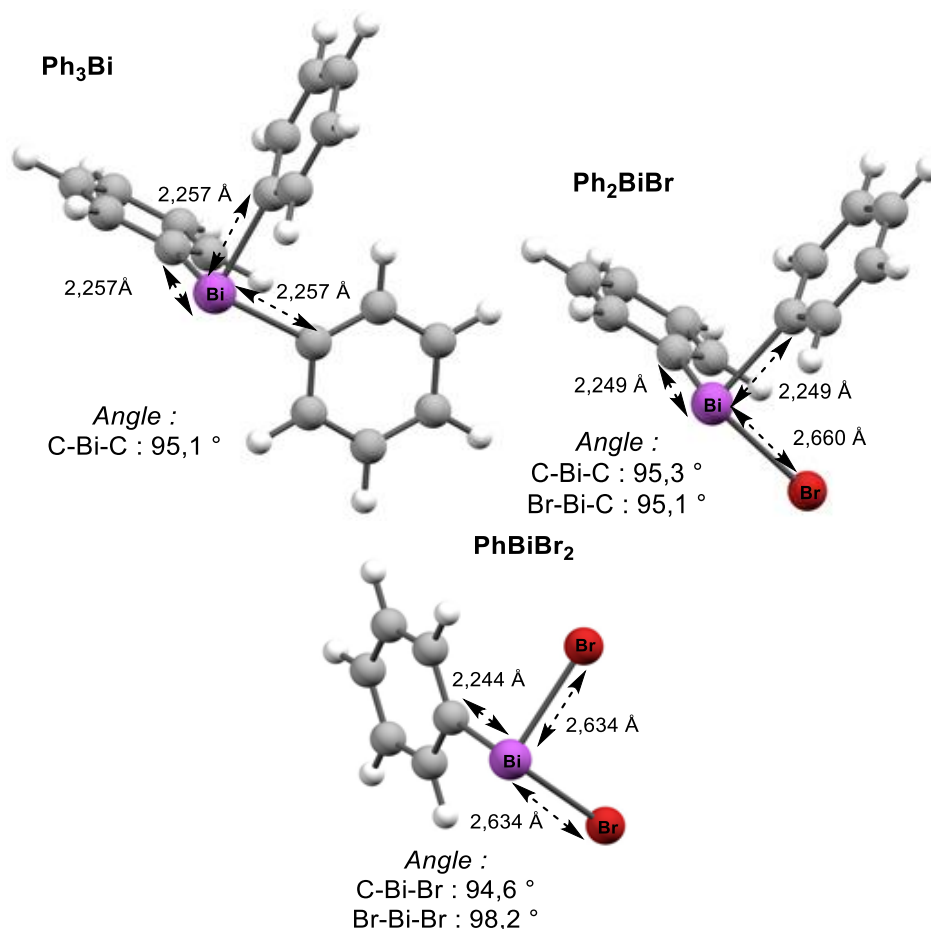
Figure 67 : Valeurs des barrières de transférabilité pour les 3 aryales de Ph_3Bi

Cette figure montre également que le premier aryle est le plus difficile à transférer. Encore une fois, les forces de van der Waals défavorisent le transfert du 1^{er} aryle et favorise les deux suivants.

c) Conclusion sur l'ordre de transférabilité des Ph de Ph_3Bi

Globalement quel que soit le point de vue retenu, les calculs démontrent que le phényle le plus difficile à transférer est le premier. En partant de cette réflexion, cet ordre de transférabilité théorique s'explique par deux effets synergiques :

- ✓ *les effets électroniques* : l'évaluation des charges NPA (dans le DMF) renseigne sur les charges nettes négatives des atomes des C_{ipso} portés par le Bi ainsi que sur celle du bismuth montrant la polarité de cette liaison.



	q_{Bi}	q_{C}	Δq = $q_{\text{Bi}} - q_{\text{C}}$	$d_{\text{C-Bi}}$ (Å)	$E_{\sigma_{\text{C-Bi}}}$ (u.a.)
Ar₃Bi	+1,155 e	-0,331 e	1,486	2,257	-0,425
Ar₂BiBr	+1,285 e	-0,367 e	1,652	2,249	-0,439
ArBiBr₂	+1,357 e	-0,404 e	1,761	2,244	-0,452

Tableau 26 : Evaluation des charges atomiques du Bi et C_{ipso} , de la $d_{\text{C-Bi}}$ et de l'énergie de l'orbitale $\sigma_{\text{C-Bi}}$

L'évolution des charges au sein des arylbismuths montre que les espèces les plus réactives sont également celles qui ont la liaison C–Bi la plus polaire.

- ✓ *les effets stériques* : l'encombrement stérique autour du centre métallique de l'arylbismuth est réduit au fur et à mesure qu'un aryle est transféré pendant la métathèse. Dès lors l'arylbismuth devient de plus en plus réactif, facilitant ainsi le transfert des autres aryles par la suite.

Nous pouvons donc admettre que PhBiBr₂ et Ph₂BiBr, sont plus réactifs que Ph₃Bi. Par ailleurs, nous pouvons remarquer qu'avec Ph₂BiBr et PhBiBr₂, l'addition oxydante devient

l'étape cinétiquement déterminante, car dans ces deux cas, le profil énergétique global montre que l'état de transition de plus haute énergie est le TS_1 .

Un triarylbismuth réagit sous catalyse palladiée par transfert successif de ses trois aryles. Pour des raisons de charges et d'encombrement stérique, le transfert du premier aryle est plus difficile que le second et le troisième. Une vision globale de la réaction de couplage (sur les trois cycles catalytiques à la suite) permet de conclure que l'étape cinétiquement déterminante, est incluse dans le premier cycle catalytique, i.e., le transfert du premier aryle.

II. Influence des substituants sur l'aryle

Dans la Seconde partie du Chapitre 3 (p. 156), nous avons étudié une série de triarylbismuths diversement substitués sur le noyau aromatique et examiné l'influence de ces substituants sur la force de la liaison C-Bi. A la fin de cette étude, les triarylbismuths ont pu être classés en 3 familles : **(i)** *meta*- & *para*-substitués ; **(ii)** *ortho*-substitués par un atome chélatant (O, N, S) ; **(iii)** *ortho*-substitués par un groupement alkyl. Les triarylbismuths appartenant à chacune de ces familles possèdent des propriétés électroniques et stériques différentes qui leur confèrent des réactivités bien distinctes. Afin de faire le lien entre la structure et la réactivité de ces composés, il nous est apparu intéressant de déterminer l'influence des groupements portés par les noyaux aromatiques sur la réactivité des triarylbismuths lors de la transmétallation. Pour cela, nous avons sélectionné quatre d'entre eux, issus des trois différentes familles : *m*-CF₃ **(i)** ; *p*-An **(i)** ; *o*-An **(ii)** ; *o*-Tol **(iii)** ; auxquels se rajoute évidemment la référence -Ph.

Nous nous sommes basés sur ce qui a été prouvé précédemment, à savoir l'enchevêtrement des trois cycles catalytiques.

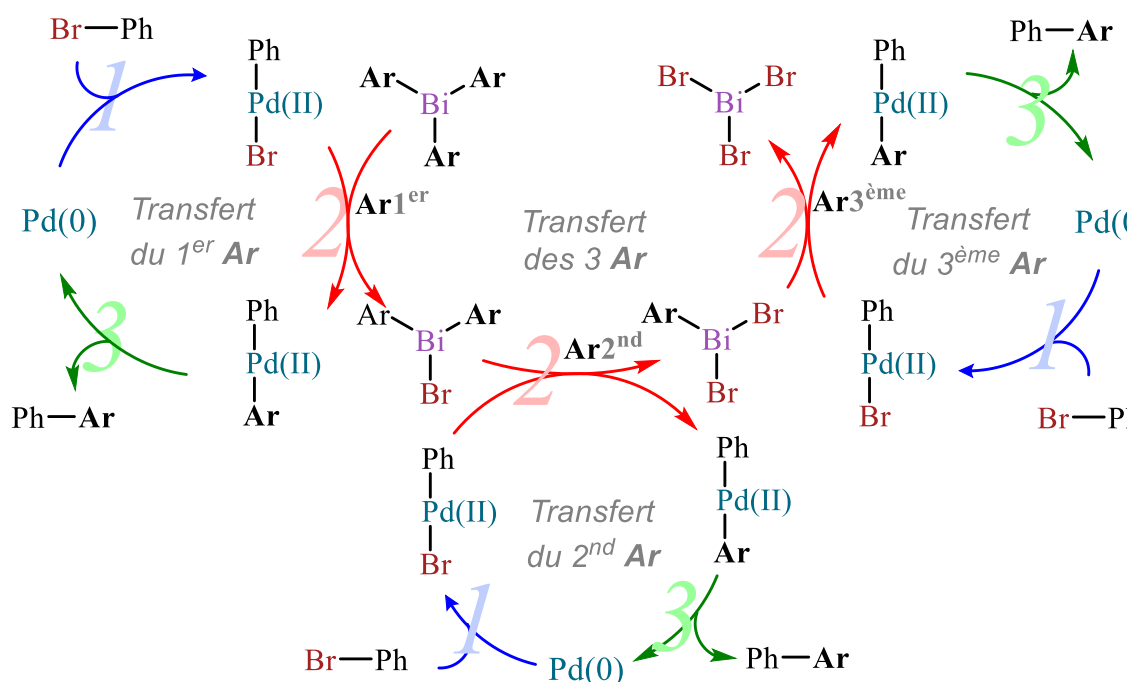


Schéma 126 : Cycle catalytique des 3 différents transferts d'aryle

Les profils énergétiques de toutes les réactions impliquant les 4 triarylbismuths choisis ainsi que les 3 différents transferts d'aryle associés à chaque cas ont été retrouvés. Les résultats présentés dans la suite ont été obtenus au niveau PBE0/*cc-pVDZ* en incluant les

effets de solvant du DMF sans correction de Grimme D3. Seuls les résultats obtenus en PS (DMF) seront discutés.

1. La thermodynamique de chaque cycle

Dans l'ensemble, tous les profils énergétiques suivent la même allure (non représentés ici dans leur intégralité). Dans leur globalité (${}^{Ph}P_0 \rightarrow {}^{Ph}P_3^{Ar}$), les 15 cycles catalytiques (pour chacun des 3 aryles transférés avec 5 Ar différents) sont tous exergoniques avec des valeurs de Δ_rG calculées à 298 K comprises entre -32,4 et -42,6 kcal/mol. Toutes les transformations envisagées sont donc thermodynamiquement favorables bien que toutes ne soient pas réalisables expérimentalement, puisque les produits de couplage pallado-catalysé engageant l'*o*-Tol₃Bi n'ont jamais été observés. Si la thermodynamique n'est pas la cause car $\Delta_rG < 0$, c'est qu'elle doit être d'ordre cinétique.

*D'un point de vue théorique, la réaction de couplage pallado-catalysée engageant *o*-Tol₃Bi est thermodynamiquement possible et les trois aryles devraient être transférés.*

a) L'étape d'addition oxydante et d'élimination réductrice

Nous allons maintenant analyser plus précisément chaque cas, sachant que la **première étape**, l'addition oxydante ($\text{Ph-Br} + \text{Pd}(0) \rightarrow \text{Ph-Pd-Br} : {}^{Ph}P_1$) est commune aux 15 cycles catalytiques.

La **troisième étape** des 15 cycles catalytiques, l'élimination réductrice, est exothermique dans tous les cas. De manière classique, la transformation de ${}^{Ph}P_2^{Ari} \rightarrow {}^{Ph}P_3^{Ari}$ passe par un état de transition ${}^{Ph}TS_3^{Ari}$, un cycle à 3 formé par les deux atomes de carbone participant à la future liaison et l'atome de Pd. Il existe des différences notables de gain de stabilité dans les produits de couplage en fonction du caractère donneur/accepteur du substituant et donc de la conjugaison au sein de la molécule biarylique formée, mais cela ne change pas le fait que l'étape de métathèse, **la seconde**, reste cinétiquement déterminante.

b) L'étape de métathèse

Une fois encore, le choix a donc été fait de se focaliser uniquement sur l'étape de métathèse (${}^{Ph}P_1 \rightarrow {}^{Ph}P_1^{Ari} \rightarrow {}^{Ph}TS_2^{Ari} \rightarrow {}^{Ph}P_2^{Ari} \rightarrow {}^{Ph}P_2^{Ar}$) pour les 4 cas étudiés (Ar : *p*An,

*m*CF₃C₆H₄, *o*Tol, *o*An) en comparaison avec la référence (Ar : Ph). Nous évaluerons ici l'influence des effets électroniques et stériques des substituants de l'aryle sur la cinétique de l'étape de métathèse, en déterminant les énergies d'activation *Ea*₂ de l'étape de métathèse (*PhTS*₂^{Ari} - *PhP'*₁^{Ari}) et la barrière de transférabilité *Ea*'₂ (*PhTS*₂^{Ari} - *PhP*₁^{Ari}).

Ces parties de profils énergétiques (PE), soit le passage *PhP*₁ → *PhP'*₁^{Ari} → *PhTS*₂^{Ari} → *PhP'*₂^{Ari} → *PhP*₂^{Ar} sont représentés ci-dessous : chaque graphe contient 3 profils énergétiques un pour celui engageant Ar₃Bi (*i* : 1), un pour Ar₂BiBr (*i* : 2) et un pour ArBiBr₂ (*i* : 3). Il y a 5 graphes, un pour chaque aryle : la référence Ar : Ph (cf. Figure 68) ; un pour un composé de la famille (*i*) comportant un substituant donneur Ar : *p*OMe-C₆H₄ (cf. Figure 69) ; un pour un composé de la famille (*i*) comportant un substituant accepteur Ar : *m*CF₃-C₆H₄ (cf. Figure 70) ; un pour un composé de la famille (*iii*) comportant un substituant alkyle en *ortho* Ar : *o*Me-C₆H₄ (cf. Figure 71) ; et finalement un pour un composé de la famille (*ii*) comportant un groupement chélatant en *ortho* Ar : *o*OMe-C₆H₄ (cf. Figure 72).

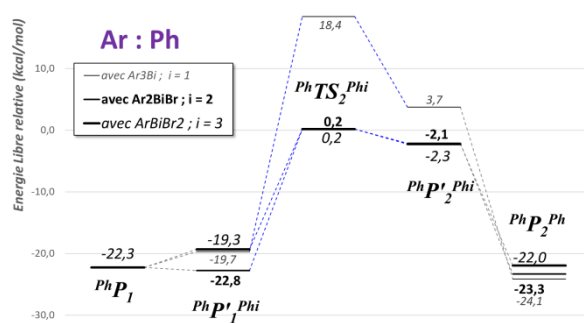


Figure 68 : PE du transfert des 3 Ph de Ph₃Bi

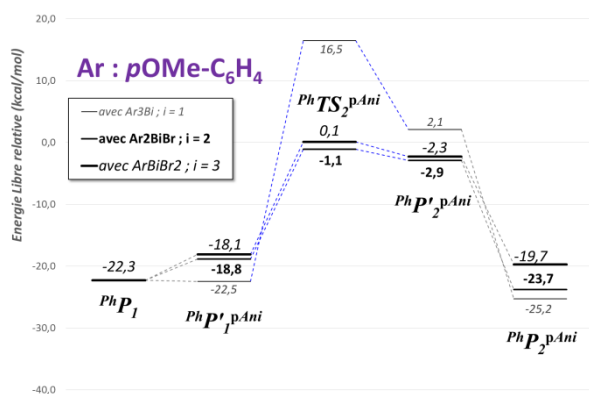


Figure 69 : PE du transfert des 3 *p*An de *p*An₃Bi

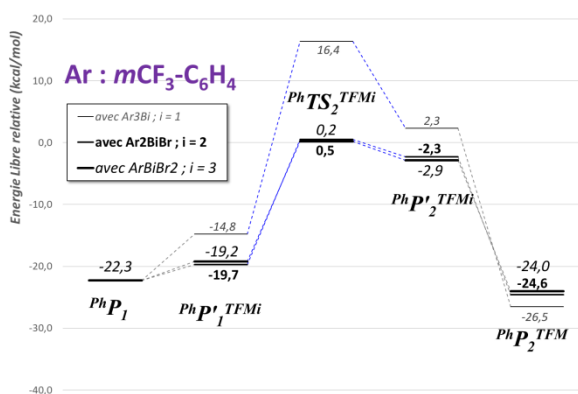


Figure 70 : PE du transfert de 3 TFM de TFM₃Bi

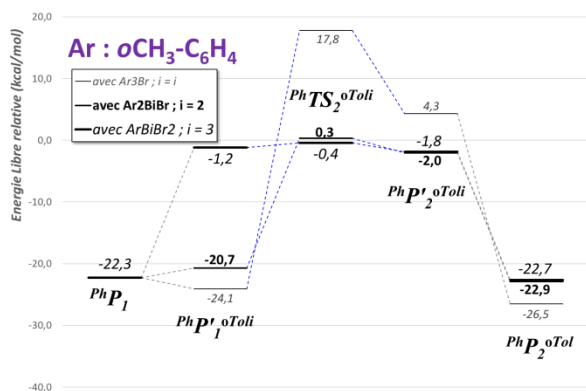


Figure 71 : PE du transfert des 3 *oTol* de *pTol*3Bi

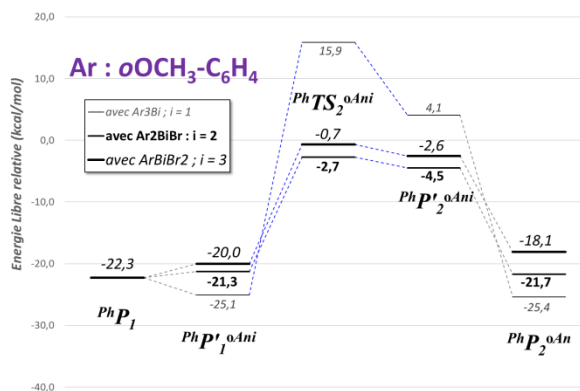


Figure 72 : PE du transfert des 3 *oAn* de *oAn*3Bi

c) Comparaison des énergies d'activation

Dans un premier temps, nous avons comparé les énergies d'activation de l'étape de métathèse Ea_2 ($PhTS_2^{Ari} - PhP_1^{Ari}$) (cf. Figure 73).

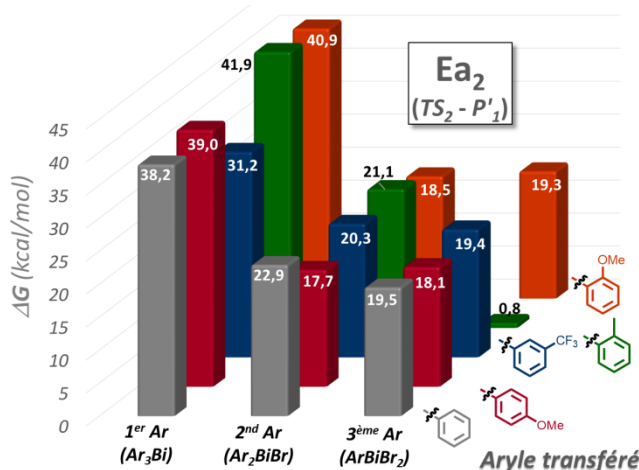


Figure 73 : Energie d'activation Ea en fonction des divers noyaux aromatiques transférés

A l'instar de ce qui a été défini pour les vitesses de transfert des différents phényles de Ph_3Bi , nous remarquons que l'énergie d'activation du premier transfert d'aryle est supérieure à la deuxième et à la troisième. Les valeurs sont assez similaires d'une série à une autre, exception faite pour deux valeurs :

- ✓ L'énergie d'activation du premier transfert du $mCF_3C_6H_4$ est nettement plus basse que les autres pour le premier transfert (cf. Figure 73, p. 238 : $Ea_1^{TFM} = 31,2$ kcal/mol contre $Ea_1^{Ar} = 38 - 42$ kcal/mol). Cela s'explique par le fait que le complexe PhP_1^{TFM} est moins stabilisé que les autres, en raison du groupement CF_3 qui appauvrit le doublet non liant du bismuth, le rendant moins donneur.

- ✓ L'énergie d'activation du troisième transfert de *o*Tol est quasiment nulle (cf. Figure 73, p. 238 : $Ea_3^{oTol} = 0,8$ kcal/mol contre $Ea_3^{Ar} = 18-19,5$ kcal/mol). Cela s'explique également par la forte déstabilisation du complexe PhP_1^{oTol3} .

d) Comparaison des barrières de transférabilité

Afin de s'affranchir de ces problèmes associés à la complexation intermédiaire, nous nous sommes concentrés sur l'étude de la variation de la barrière de transférabilité Ea'_2 ($PhTS_2^{Ari} - PhP_1$) (cf. Figure 74).

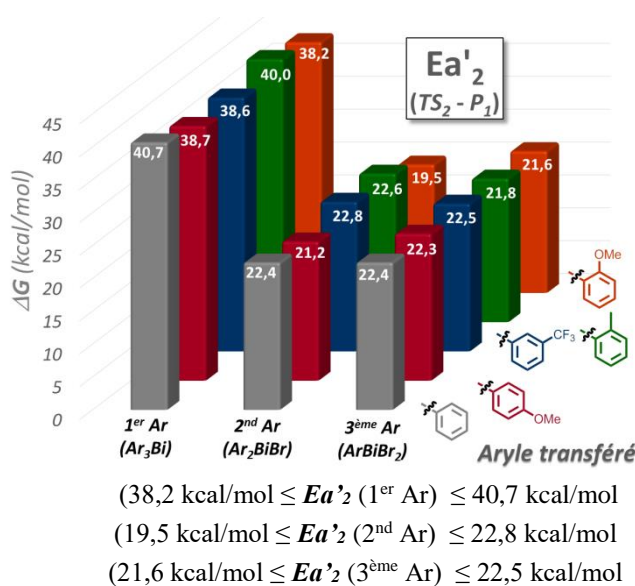


Figure 74 : Barrière de transférabilité Ea' en fonction des divers noyaux aromatiques transférés

Il apparait clairement sur la Figure 74 que la première métathèse est celle qui demande le plus d'énergie. La comparaison entre les différentes séries de transferts montre que par rapport au 2nd et 3^{eme} transfert d'aryle, le 1^{er} transfert requiert deux fois plus d'énergie : ~40 kcal/mol contre ~22 kcal/mol. Les barrières d'énergie des 2nd et 3^{eme} transferts d'aryles sont du même ordre, qui est d'environ 22 kcal/mol. De manière générale, sur les 3 séries de transferts, l'analyse des vitesses de transfert révèle que le groupement anisyl en *ortho* est celui qui se transfère le plus rapidement (assez faible différence d'énergie néanmoins).

Pour les autres groupements, il est difficile d'établir un classement puisque l'ordre de transférabilité est interverti d'un transfert à un autre. A ce stade de l'étude (base *cc-pVDZ* dans le DMF sans correction GD3 avec un palladium « nu »), aucun effet de substituants n'est réellement perceptible. Dans l'ensemble, nous remarquons une certaine homogénéité entre les valeurs selon les différents transferts.

Au niveau de calcul PBE0/cc-pVDZ en PS (DMF), et avec les hypothèses faites (Pd « nu » sans base de Lewis), nous ne sommes pas en mesure d'expliquer certains faits expérimentaux, notamment la non réactivité de *oTol*₃Bi alors que l'*oAn*₃Bi réagit très bien.

III. Rôle de la base de Lewis

Dans les conditions opératoires développées dans l'équipe, la réaction nécessite la présence de CsF (fluorure de césium) comme base de Lewis (à l'exception notable du cas de la *tris(o-anisyl)bismuthine*)⁴². En effet, il a été montré dans les travaux de thèse de Bénédicte Cassirame¹⁴⁹ que les ions fluorures (CsF ou le fluorure de tétra-*n*-butylammonium TBAF) sont indispensables à la réaction et doivent être introduits à hauteur de 3 équivalents (même si une partie non négligeable reste insoluble au départ). Dans certains cas où les fluorures peuvent conduire à des réactions parasites, ils peuvent être remplacés par des ions carbonates (K₂CO₃) ou phosphates (K₃PO₄).

Des études par RMN ¹⁹F (23 °C, TBAF + Ph₃Bi dans CDCl₃) ont permis de mettre en évidence la complexation de l'atome de bismuth dans Ph₃Bi par les ions fluorures grâce à l'apparition d'un décuplet non pascalien (pics d'intensités égales ¹J_{F-Bi} = 37,2 ppm) preuve de l'existence d'une liaison F-Bi. Malheureusement le nombre de fluors portés par le Bi n'a pas pu être déterminé par RMN ²⁰⁹Bi. En effet, la largeur des signaux n'a pu permettre de déterminer la multiplicité du signal. La constante d'équilibre de complexation a été estimée à K = 25 L.mol⁻¹. L'hypothèse retenue est que les ions fluorures favoriseraient le transfert du groupement aryl vers le catalyseur, par l'intermédiaire d'un complexe fluoroarylbismuthate plus nucléophile, par analogie aux mécanismes impliquant des acides boroniques complexés par des ions hydroxydes ou par analogie avec les trifluoroborates. De plus, la formation *in situ* de cette espèce type Ar₃BiF⁻ plus basique que les Ar₃Bi non complexés, leur assureraient également le second rôle de promoteur basique tel un co-réactif dans les réactions domino d'élimination-couplage, spécifiques au Ar₃Bi.

En se basant sur ces observations, nous avons modélisé la structure du complexe entre la molécule de Ph₃Bi et un ion fluorure. La structure optimisée est la suivante :

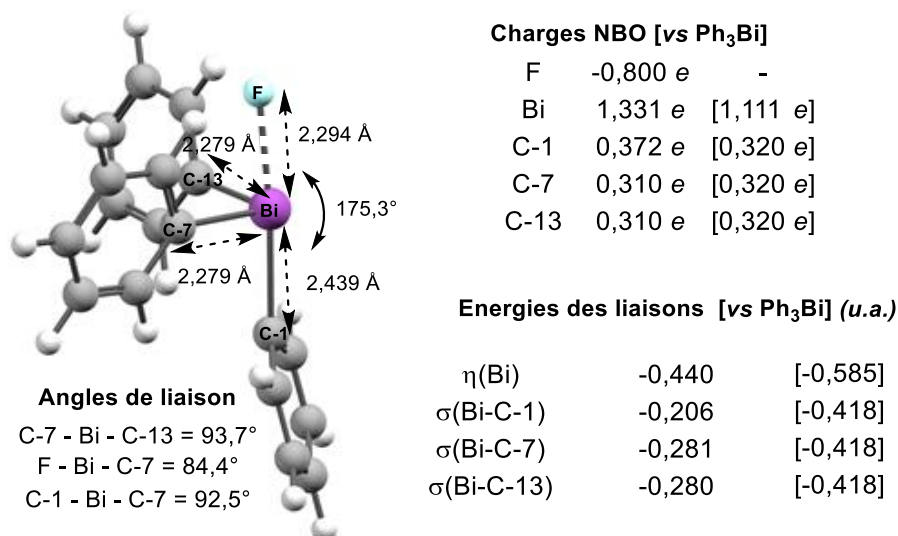


Schéma 127 : Structure optimisée en PBE0/cc-pVTZ en PG du complexe entre Ph₃Bi et F⁻

La molécule adopte une forme dite « en balançoire » conforme au modèle VSEPR de type AX₄E₁ où le doublet libre du Bi se positionne en équatorial, et les deux liaisons axiales (Bi–F et Bi–C-1) s'éloignent légèrement par rapport au doublet libre. Cela entraîne une fermeture de l'angle F–Bi–C-1 mesuré à 175,3°. L'angle formé entre les deux liaisons équatoriales $\theta_{\text{C-7-Bi-C-13}}$ est très resserré (93,7°) par rapport au modèle de base où la valeur ordinaire est légèrement inférieure à 120°. L'explication est donnée par le caractère *p* (non hybridé) du Bi dont la contribution dans les liaisons Bi – C provient purement des orbitales atomiques $6p_x$, $6p_y$, $6p_z$ comme le montre la composition des orbitales hybrides dans les liaisons Bi–C relevées dans l'analyse NBO ci-dessous :

- $0,45(sp^{71,84}d^{0,21}f^{0,03})_{\text{Bi}} + 0,89(sp^{2,92})_{\text{C-1}}$
- $0,54(sp^{12,08}d^{0,02}f^{0,01})_{\text{Bi}} + 0,84(sp^{3,16})_{\text{C-7}}$
- $0,54(sp^{12,13}d^{0,02}f^{0,01})_{\text{Bi}} + 0,84(sp^{3,16})_{\text{C-13}}$

Nous remarquons notamment que la composition des orbitales hybrides n'est pas équivalentes entre les 3 liaisons. Cette divergence se reflète également sur les distances de liaisons Bi–C. Les liaisons Bi–C-7 et Bi–C-13 sont parfaitement égales et légèrement rallongées par rapport à leur valeur ordinaire dans Ph₃Bi (2,279 Å vs 2,245 Å). La liaison Bi–C-1 se distingue complètement des deux autres avec un allongement encore plus marqué de 2,439 Å. La complexation du fluor avec le bismuth entraîne non seulement une élongation des liaisons mais aussi une variation des charges atomiques et des énergies des orbitales moléculaires. D'après l'analyse NBO (cf. Schéma 127), la comparaison des charges atomiques de ce complexe avec celles de Ph₃Bi indique que la charge nette négative des carbones C-7 et C-13 est légèrement diminuée (-0,31 *e* vs -0,32 *e*) tandis que celle du C-1 est

amplifiée (-0,37 *e*). L'effet est encore plus important sur le Bi dont la charge nette positive est fortement augmentée (+1,31 *e* vs +1,11 *e*). L'analyse NBO révèle de nombreux transferts de charge entre le F et Ph₃Bi, notamment un important transfert de charge d'un des doublets non liants du F vers l'orbitale moléculaire antiliante $\sigma^*_{\text{Bi-C-1}}$, estimé à environ 40 kcal/mol. Ceci explique alors la forte polarisation de la liaison Bi-C-1 qui se répercute sur la longueur de cette liaison qui se voit fortement rallongée (2,439 vs 2,249 Å). Il en est de même pour les énergies des orbitales moléculaires $\sigma_{\text{Bi-C}}$ qui subissent une forte déstabilisation. C'est sans surprise que nous découvrons que l'énergie de l'orbitale moléculaire associée à la liaison $\sigma_{\text{Bi-C-1}}$ est la plus élevée (-0,206 u.a.). Par ailleurs, nous observons que l'orbitale atomique du doublet non liant du Bi est aussi déstabilisée (-0,440 vs -0,585 u.a.).

Ainsi la complexation d'un ion fluorure avec l'atome de bismuth de Ph₃Bi accroît la nucléophilie du carbone de l'aryle situé en *anti* par rapport au Bi, et polarise la liaison Bi-C, celle-ci devient plus fragile et donc plus réactive. De même le doublet libre du Bi se retrouve dans une orbitale atomique de type *s* moins stable qui le rend donc plus basique. Tout ceci atteste que la présence de l'ion fluorure facilite le transfert de l'aryle au cours de la métathèse et stimule la basicité du triarylbismuth dans les réactions tandem d'élimination-couplage.

D'un point de vue énergétique, la réaction de complexation est exergonique avec une valeur calculée au niveau PBE0 *cc-pVTZ* (sans correction D3) $\Delta_r G^\circ$ de -63,7 kcal/mol en PG et moins exergonique en PS (DMF) de -18,7 kcal/mol. Cette diminution s'explique par le fait que l'anion fluorure est plus stabilisé par un solvant polaire que ne l'est le complexe. D'un point de vue qualitatif, ces valeurs sont cohérentes avec la constante d'équilibre ($\Delta_r G < 0$: $K > 1$). De manière à approcher au mieux les valeurs expérimentales, il faudra aussi prendre en compte le cation (tétrabutylammonium ou césium) et les éventuelles interactions ioniques anion – cation et donc corriger ces valeurs (GD3).

IV. Conclusion

Notre étude menée sur 16 cycles catalytiques (profil énergétique, et analyses des structures) engageant divers triarylbismuths a permis de dégager diverses conclusions :

- ✓ A l'instar d'espèces telles que les organoboroniques ou les organostanniques, les triarylbismuths (Ar₃Bi), diarylbromobismuth (Ar₂BiBr), et aryldibromobismuth (ArBiBr₂) se comportent comme des organométalliques nucléophiles dans les réactions de couplage pallado-catalysées selon un mécanisme classique engageant le couple Pd(0)/Pd(II). Le

cycle catalytique se compose de 1 - addition oxydante de Pd(0) dans la liaison C–X, 2 - métathèse, 3 -élimination réductrice.

- ✓ Il apparait clairement que l'étape de métathèse engageant les triarylbismuths est l'étape cinétiquement déterminante de la transformation globale $\text{Ar}_3\text{Bi} + 3 \text{Ph-Br} \rightarrow 3 \text{Ar-Ph} + \text{BiBr}_3$, c'est-à-dire que le premier transfert d'aryle est le point critique de la transformation globale.

L'ajout de bases de Lewis tels que des fluorures permet de favoriser le processus, tous comme l'est la chélation par un azote (pyridazine) ou probablement la présence d'atome d'oxygène chélatant (o-anisyle).

Ces conclusions théoriques sont pour certaines, d'ores et déjà étayées grâce à des confrontations expérimentales. Certaines restent à consolider, ce qu'on se propose de faire dans le chapitre suivant.

Chapitre IX

Réactivité des organobismuths comparée aux autres organométalliques

I. Comparaison de réactivité avec les organoboroniques

Les triarylbismuths sont des donneurs d'aryles nucléophiles au même titre que les organoboroniques, il devient alors intéressant de comparer la réactivité de ces organométalliques en les opposant dans diverses réactions de couplage.

Les organoboroniques sont des espèces largement utilisées en chimie organique plus particulièrement dans les couplages de type Suzuki. Ils interviennent comme les triarylbismuths par métathèse du fragment organique avec un métal de transition, généralement du Pd.

Les acides boroniques $\text{ArB}(\text{OH})_2$ sont notamment d'une stabilité assez particulière : stables à l'air et à l'eau, ils peuvent conduire par déshydratation intermoléculaire à des boroxines $(\text{ArBO})_3$ inertes dans les réactions de couplage.¹⁹² De là, sont apparus les esters boroniques et surtout plus récemment les trifluoroborates de potassium (RBF_3K) .¹⁹³ Néanmoins, quelle que soit l'espèce de bore engagée, l'économie d'atome n'est pas totale puisqu'un seul groupement est transféré, à l'instar des triarylbismuths où les trois groupements peuvent l'être. Les principaux avantages des organoboroniques résident dans leur très faible toxicité mais également du fait que les groupements transférés par rupture de la liaison C-B, ne se limitent pas aux seuls aryles contrairement aux organobismuths et peuvent être introduits assez aisément.

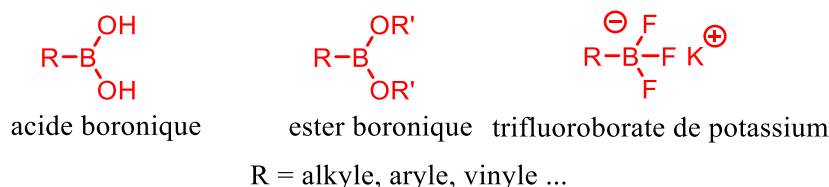


Schéma 128 : Différents espèces d'organoboronique

¹⁹² : Préparation des acides boroniques et de ses dérivés : D. G. Hall *Boronic Acids, Chapitre 1* 2005, Ed. Wiley-VCH, ISBN [3-527-30991-8].

¹⁹³ : S. Darses, J.-P. Genet *Chem. Rev.* 2008, 108, 288 – 325.

Les acides arylboroniques nécessaires à notre étude sont commerciaux. Les trifluoroborates correspondants ont été préparés selon la méthode développée par Molander¹⁹⁴ utilisant du KHF_2 en excès dans un mélange eau/méthanol. Les substitutions nucléophiles des 2 groupements OH se font par (i) addition de fluorure, puis (ii) élimination d'hydroxyde assistée par une activation acide (KHF_2 : $\text{KF} + \text{HF}$). Finalement, une ultime complexation aboutit à la formation d'un ate-complexe de potassium. Cette espèce très polaire est peu soluble et est extraite plusieurs fois à l'acétone à chaud (après concentration à sec), puis analysée par RMN ^1H , ^{13}C ^{19}F et éventuellement ^{11}B . Les rendements sont excellents dans l'ensemble.

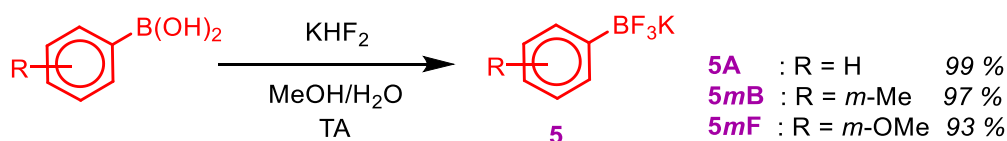


Schéma 129 : Synthèse des trifluoroborates de potassium à partir d'acides arylboroniques¹⁹⁴

Plusieurs approches expérimentales de comparaison de réactivité des Ar_3Bi vs ArB(OH)_2 ou ArBF_3K auraient pu être envisagées :

La plus classique, aurait été de comparer les rendements de chaque réaction de couplage menée séparément avec chacune des espèces. Cependant, le rendement est une grandeur expérimentale qui ne dépend pas que du taux de conversion en produit. En effet, il repose également sur la facilité à extraire le produit souhaité et à l'isoler d'éventuelles impuretés, lesquelles seraient différentes en utilisant divers organométalliques : $\text{Ar}_3\text{Bi} \rightarrow \text{Ar}_2$; $\text{ArB(OH)}_2 \rightarrow (\text{ArBO})_3$; $\text{ArBF}_3\text{K} \rightarrow \text{ArH}$. Cela entraînerait des variations purement liées au caractère expérimental et donc difficilement comparables à des données théoriques.

Une méthode alternative assez courante, aurait été de mesurer le taux de conversion en produit, notamment par intégration relative des signaux CPG à l'aide d'un étalon interne. Cette méthode nécessiterait 4 injections CPG pour comparer la réactivité de deux organométalliques (2 à t_0 et 2 à t_{fin}).

Dans la mesure où nous nous intéressons à une étude semi-quantitative, nous avons alors opté pour une méthode de cinétique comparative nécessitant une seule analyse CPG. Dans des conditions bien déterminées (4 mol% de précatalyseur ; 4 mol% de PPh_3 ; 3 éq. de CsF ; DMF à 90°C ; t_{fin} : 5 h), les deux organométalliques en question sont placés en excès. Le mélange réactionnel final est analysé par CPG/MS. Après avoir attribué les signaux

¹⁹⁴ : **a)** E. Vedejs, R. W. Chapman, S. C. Fields, S. Lin, M. R. Schrimpf *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 3020 – 3027 ; **b)** M. Presset, D. Oehlich, F. Rombouts, G. A. Molander *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 12837 – 12843.

correspondants aux produits de couplage provenant de chaque organométallique, l'intégration relative des signaux de ces produits de couplage permet d'estimer la réactivité relative des deux organométalliques en question, de manière assez grossière car plusieurs approximations ont été effectuées :

Afin de distinguer chaque produit de couplage, les substituants des aryles de chaque organométallique se doivent d'être différents dans le but de donner des temps de rétention assez distincts. Néanmoins, ils ne doivent pas trop différer d'un point de vue stérique et électronique car cela modifierait dramatiquement la réactivité intrinsèque des organométalliques. Dès lors, nous avons judicieusement choisi des aryles comportant des substituants les plus neutres possibles : *m*-Tol contre Ph. L'expérience a été réalisée deux fois, en alternant le port du substituant très faiblement donneur sur l'un puis sur l'autre organométallique.

Le mode opératoire utilisé correspond à celui optimisé dans l'équipe pour un triarylbismuth.⁴²

Au sein du milieu réactionnel, il n'y a pas d'interactions fortes entre les deux organométalliques. Cette hypothèse a été vérifiée par RMN. Le spectre RMN ¹H du mélange équimolaire des deux organométalliques est extrêmement similaire à la superposition des spectres RMN ¹H des deux organométalliques analysés séparément. Cette expérience réalisée à 23 °C dans le DMF *d*₇, ne semble pas montrer d'interaction par liaison dative entre le doublet non liant de l'Ar₃Bi et la lacune électronique de ArB(OH)₂. En effet, aucun shift des signaux n'a été observé ($\Delta\delta < 0,02$ ppm) ni aucun élargissement de pic dû à un couplage quadrupolaire. Malheureusement cela ne permet pas d'affirmer sans ambiguïté que les produits n'interagissent pas entre eux. Même si aucune interaction n'a été détectée entre ces réactifs organométalliques, rien ne prouve que cela n'existe pas entre les produits dérivant de ces organométalliques (Ar₂BiBr, ArBiBr₂, BiBr₃ vs BrB(OH)₂) en présence de fluorures à 90 °C).

Le Schéma 130 résume la démarche adoptée. Dans ces conditions, si un organométallique est plus réactif qu'un autre, son produit de couplage sera d'autant formé. Ainsi en mesurant le ratio des produits de couplage formés, on peut remonter de manière semi-quantitative au ratio de réactivité des organométalliques engagés.

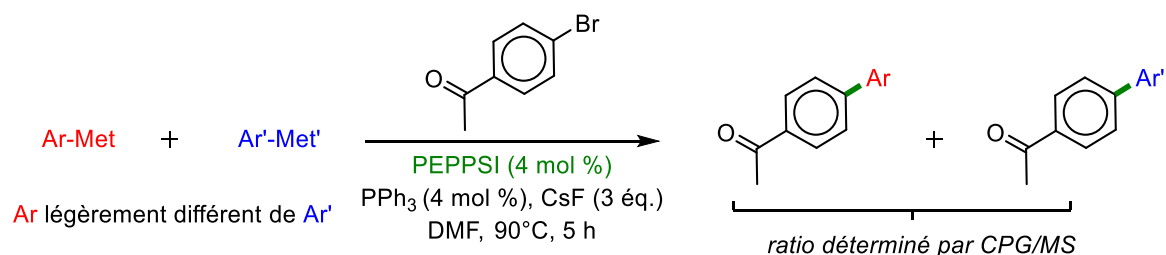


Schéma 130 : Réaction de couplage comparant la réactivité des triarylbismuths et des organoboroniques

Entrée	Ar-Met / Ar'-Met'	$p\text{Ac-C}_6\text{H}_4\text{-Ar} / p\text{Ac-C}_6\text{H}_4\text{-Ar}'$ *
1	$\text{Ph}_3\text{Bi} / m\text{-TolB(OH)}_2$	88 / 12
2	$m\text{-Tol}_3\text{Bi} / \text{PhB(OH)}_2$	91 / 9
3	$\text{Ph}_3\text{Bi} / m\text{-TolBF}_3\text{K}$	98 / 2
4	$m\text{-Tol}_3\text{Bi} / \text{PhBF}_3\text{K}$	100 / 0
5	$m\text{-TolBF}_3\text{K} / \text{PhB(OH)}_2$	45 / 55

* : déterminé par le rapport des aires des pics de chaque produit ; rapports non étalonnés

Tableau 27 : Résultats des taux de conversion des réactions de couplage déterminés par CPG

Les entrées 1 vs 2 du Tableau 27 permettent de conclure que dans les conditions testées un triarylbismuth est environ 9 fois plus réactif qu'un acide boronique. La différence assez faible entre les résultats des entrées 1 et 2 peut être expliquée d'une part par l'influence des substituants sur la réactivité mais d'autre part, également par les coefficients de réponse des produits en CPG. Les entrées 3 vs 4 tendent à nous faire croire que les trifluoroborates sont beaucoup moins réactifs que les triarylbismuths dans ces conditions, mais l'entrée 5 indiquerait que les deux espèces boroniques ont des réactivités quasi-similaires. Ces deux points se contredisent mais ne changent pas le fait que les triarylbismuths sont plus réactifs que les organoboroniques.

Nous concluons sur le fait que dans ces conditions, les triarylbismuths sont plus réactifs que les arylboroniques.

II. Comparaison de réactivité entre divers organobismuths

Nous nous sommes également intéressés à comparer la réactivité entre divers organobismuths :

- ✓ Entre des espèces Ar_3Bi , Ar_2BiCl et ArBiCl_2 non mixtes (en gardant l'aryl constant)
- ✓ Entre divers Ar_3Bi

1. Réactivité comparée de Ar_3Bi , Ar_2BiCl et ArBiCl_2

Nous souhaitons garder la même technique que précédemment en mettant en compétition Ph_3Bi (**1A**) vs $p\text{Tol}_2\text{BiCl}$ (**6pB**) et Ph_3Bi (**1A**) vs $p\text{TolBiCl}_2$ (**7pB**).

Les arylchlorobismuths **6pB** et **7pB** ont été synthétisés selon les méthodes décrites par Barton²³ par une réaction de métathèse entre $p\text{Tol}_3\text{Bi}$ (**1pB**) et BiCl_3 en jouant sur les ratios des réactifs. Cette réaction est menée à 0°C pendant 1 h dans l'éther diéthylique comme solvant (cf. Schéma 131). Les produits **6pB** et **7pB** sont isolés par solubilité fractionnée et cristallisation.

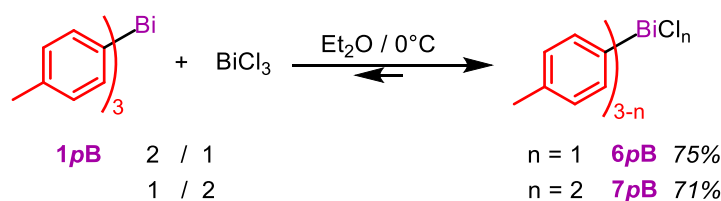


Schéma 131 : Préparation d'arylchlorobismuths *via* une réaction de métathèse selon la voie décrite par Barton

Ensuite Ph_3Bi **1A** a été opposé à chacun des *p*-tolylchlorobismuths mixtes **6pB** et **7pB** (cf. Schéma 132). Les résultats sont rapportés dans le Tableau 28.

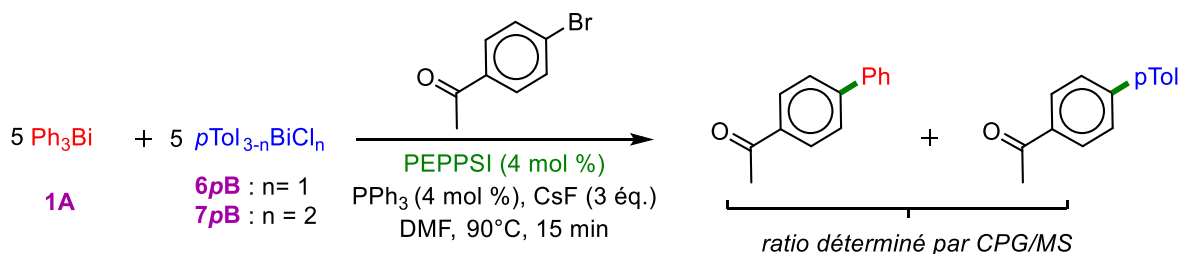


Schéma 132 : Réaction de couplage comparant les réactivités de Ph_3Bi et de *p*-tolylbismuths mixtes

Entrée	$\text{Ph}_3\text{Bi} / p\text{Tol}_{3-n}\text{BiCl}_n$	$p\text{Ac-C}_6\text{H}_4\text{-Ph} / p\text{Ac-C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{Tol}^*$
1	$\text{Ph}_3\text{Bi} / p\text{Tol}_2\text{BiCl}$	32 / 68
2	$\text{Ph}_3\text{Bi} / p\text{TolBiCl}_2$	37 / 63

* : déterminé par le rapport des aires des pics de chaque produit ; rapports étalonnés par analyses RMN ^1H / CPG

Tableau 28 : Résultats des taux de conversion des réactions de couplage entre Ph_3Bi et des p -tolylbismuths mixtes

L'entrée 1 du **Tableau 28** indique qu'une espèce Ar_2BiCl serait plus réactive qu'une espèce Ar_3Bi . Cela va dans le sens des résultats de notre étude théorique sur la transférabilité des aryles provenant de divers arylbismuths, qui démontrait que la barrière d'énergie du transfert d'un aryle provenant de Ar_2BiCl était plus petite que celle associée au transfert d'un aryle de Ar_3Bi . De manière similaire, l'entrée 2 du **Tableau 28** indique qu'une espèce ArBiCl_2 serait plus réactive qu'une espèce Ar_3Bi , toujours en accord avec notre étude. Néanmoins, même si ces résultats expérimentaux sont en adéquation avec les études théoriques, divers points sont sujets à caution :

- ✓ Le produit de couplage avec un phényle ne provient pas uniquement de Ph_3Bi , mais également de Ph_2BiBr puis de PhBiBr_2 qui sont générés *in-situ* et devraient également réagir, probablement plus vite que Ph_3Bi . De manière à pallier ce problème au maximum, le taux de conversion a été limité au maximum : avec un large excès d'organométalliques (5 équivalents contre 0,33 éq nécessaire pour Ph_3Bi) et en ne menant la réaction jusqu'à son terme (15 min au lieu de 5 h). Dans ces conditions, nous pouvons espérer que Ph_3Bi exclusivement présent au début, ne laissera pas le temps à Ph_2BiBr de s'accumuler suffisamment et d'entrer en compétition avec celle-ci.
- ✓ Le second point délicat est les éventuelles métathèses entre Ph_3Bi et $p\text{Tol}_{3-n}\text{BiCl}_n$ qui pourraient avoir lieu au sein du milieu comme décrits dans le **Schéma 133** donnant des composés mixtes, pouvant réagir car formés *in-situ*, et interdisant de prévoir d'où vient tel groupement aryle.



Schéma 133 : Différentes possibilités de réactions de métathèse entre Ph_3Bi et $p\text{Tol}_{3-n}\text{BiCl}_n$

Ces hypothèses ont été testées. Après 30 min à 23°C dans CDCl₃, les spectres RMN ¹H et ¹³C, du mélange Ph₃Bi + *p*Tol₂BiCl sont similaires à la superposition des spectres de Ph₃Bi et *p*Tol₂BiCl analysés séparément.

En revanche, les spectres RMN ¹H et ¹³C, du mélange Ph₃Bi + *p*TolBiCl₂ sont différents et bien plus complexes que la superposition des spectres de Ph₃Bi et *p*TolBiCl₂ analysés séparément.

La métathèse entre Ar₃Bi et Ar'₂BiCl semble donc être beaucoup plus lente que celle entre Ar₃Bi et Ar'BiCl₂. Cela validerait l'analyse des résultats de l'entrée 1 du **Tableau 28** mais invaliderait l'analyse de l'entrée 2.

En conclusion, l'expérience semble valider la théorie démontrant que le transfert de l'aryle provenant de Ar₃Bi est plus lent que celui provenant de Ar₂BiCl.

III. Réactivité comparée de divers triarylbismuths

Diverses expériences ont montré que les réactions de couplage menées avec un Ar₃Bi étaient plus efficaces avec des groupements portés par les positions *mé*ta et *para*. Le cas de la position *ortho* est assez complexe, puisque les réactions avec Ar : *o*An donnaient de bons rendements alors que celles avec Ar : *o*Tol ne donnaient aucune trace de produit biarylique. Divers essais de compétition entre différents Ar₃Bi ont été menés. Ph₃Bi servant de référence a été comparé à divers triarylbismuths (Ar : *p*OMeC₆H₄, *m*CF₃C₆H₄, *o*OMeC₆H₄, *o*MeC₆H₄). Le taux de conversion a été limité en plaçant les triarylbismuths en large excès et en arrêtant la réaction après 15 min. (cf. **Schéma 134**). Les résultats sont donnés dans le **Tableau 29**.

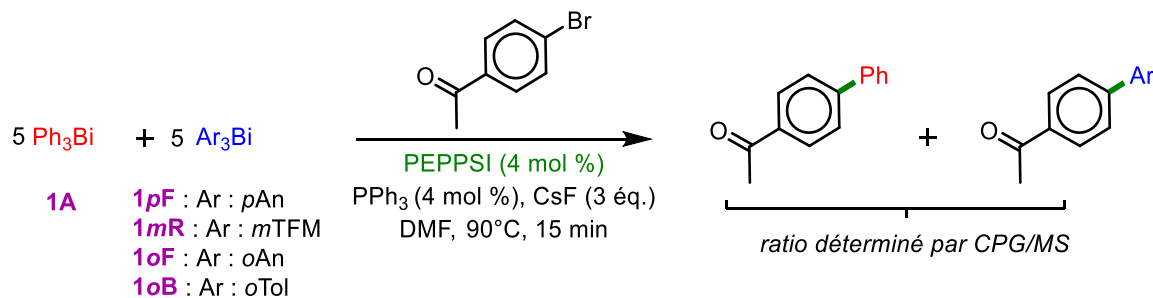


Schéma 134 : Réaction de couplage comparant les réactivités entre Ph₃Bi et différents triarylbismuths

Entrée	Ar :	Ph ₃ Bi / Ar ₃ Bi	pAc-C ₆ H ₄ -Ph / pAc-C ₆ H ₄ -Ar *
1	pAn (pOMeC ₆ H ₄)	Ph ₃ Bi / pAn ₃ Bi	19 / 81
2	TFM (mCF ₃ C ₆ H ₄)	Ph ₃ Bi / TFM ₃ Bi	39 / 61
3	oAn (pOMeC ₆ H ₄)	Ph ₃ Bi / oAn ₃ Bi	45 / 55
4	oTol (oMeC ₆ H ₄)	Ph ₃ Bi / oTol ₃ Bi	98 / 2

* : déterminé par le rapport des aires des pics de chaque produit ; rapports étalonnés par analyses RMN ¹H / CPG

Tableau 29 : Résultats des taux de conversion des réactions de couplage entre Ph₃Bi et différents triarylbismuths

Les entrées 1, 2 et 3 du **Tableau 29** indiquent que Ph₃Bi est moins réactif dans ces conditions que pAn₃Bi, TFM₃Bi ou oAn₃Bi. À l'inverse de l'entrée 4 où l'on constate que Ph₃Bi est beaucoup plus réactif que oTol₃Bi, en accord avec les conclusions sur les comparaisons de rendements. Le **Schéma 135** retranscrit ces valeurs en comparant les valeurs des ratios Ar / Ph.

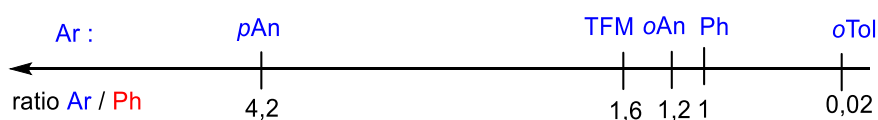


Schéma 135 : Echelle de réactivité par rapport à Ph₃Bi des triarylbismuths substitués étudiés

Malheureusement, comme indiqué précédemment, pour l'instant ces résultats ne peuvent pas être corrélés aux calculs, ceux-ci n'ayant pas encore tous été effectués au niveau PBE0 *cc-pVTZ* PS(DMF) + GD3.

IV. Contournement de la non-réactivité de *o*-tol₃Bi

Divers essais de réactions de couplage pallado-catalysées de l'*o*Tol₃Bi **1oB** avec divers dérivés halogénés (Ph-I ; Ph-Br ; 2-bromocoumarine ; 3-bromocoumarine) ont échoué. Ce composé semble totalement inerte vis-à-vis des réactions de couplage pallado-catalysées.

Notre étude théorique menée par DFT (*cf.* Influence des substituants sur l'aryle : L'étape de métathèse, p 236) a montré que la première transmétallation (en utilisant *o*Tol₃Bi) était plus difficile que la seconde (en utilisant *o*Tol₂BiBr) et la troisième (en utilisant

*o*TolBiBr₂). Nous pouvons donc penser qu'en éliminant l'étape la plus difficile, à savoir la transmetallation du 1^{er} *o*-tolyle, il serait alors possible de réaliser le transfert d'un groupement *o*-tolyle. Cela ne peut être envisagé qu'en éliminant l'intégralité du 1^{er} des trois cycles catalytiques, et en initiant la réaction directement sur le second, c'est-à-dire en utilisant *o*Tol₂BiBr, **8oB** comme réactif à la place de *o*Tol₃Bi, **1oB**.

Dans un premier temps, nous avons envisagé la préparation de **8oB** par métathèse entre *o*Tol₃Bi **1oB** et BiBr₃ de manière analogue avec ce qui a été fait avec *p*Tol₃Bi (cf. Schéma 131, p. 248). Aucune réaction n'a été observée même après 2 semaines, ce qui n'est pas étonnant : si le transfert d'un *o*Tol provenant *o*Tol₃Bi est difficile sur le Pd, il est logique qu'il en soit de même sur un autre métal tel que le bismuth. Nous nous sommes alors résignés à rompre la liaison C–Bi (perte d'une partie de l'économie d'atome) par protonation avec une solution titrée de HBr dans le dioxane (cf. Schéma 136). Dans ces conditions **8oB** a été obtenu après purification par solubilité fractionnée avec un bon rendement de 71 %.

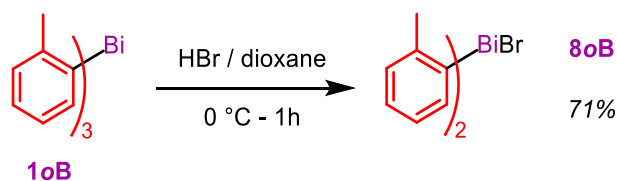


Schéma 136 : Préparation du di-*p*-tolyl-bromobismuth à partir d'une solution de HBr (dans le dioxane)

8oB a ensuite été engagé dans les conditions optimisées de la réaction de couplage avec *p*An–C₆H₄–Br catalysé avec le PEPPSI (4 mol %). La quantité de **8oB** a été réajustée de 0,37 éq. à 0,54 éq. (cf. Schéma 137)

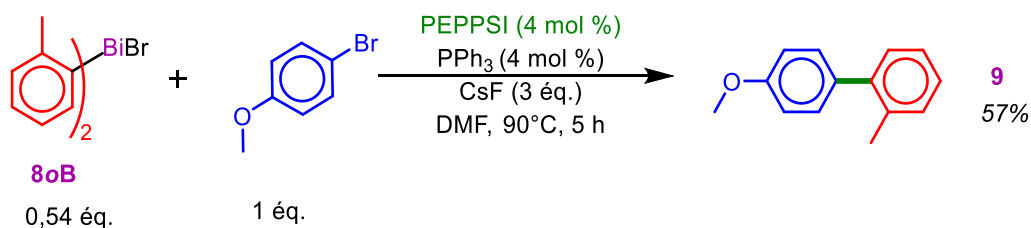


Schéma 137 : Réaction de couplage avec le di-*o*-tolyl-bromobismuth

A l'issue de cette réaction, le produit de couplage a été obtenu avec un rendement correct de 57%.

Nous avons ainsi validé une de nos conclusions obtenues par chimie théorique tout en débloquent un verrou de la réactivité de ces composés.

Malheureusement si l'on prend un peu de recul sur la synthèse, le fait de « détruire » un aryle, limite le caractère vert de cette chimie.

V. Vers la synthèse de dibenzoxépines

Nous nous sommes penchés sur la synthèse de dibenzoxépines. Le bloc moléculaire dibenzo[b,f]oxépine, structure tricyclique hautement conjuguée, est présent dans certaines molécules principalement isolées de plantes. Nous pouvons citer par exemple :

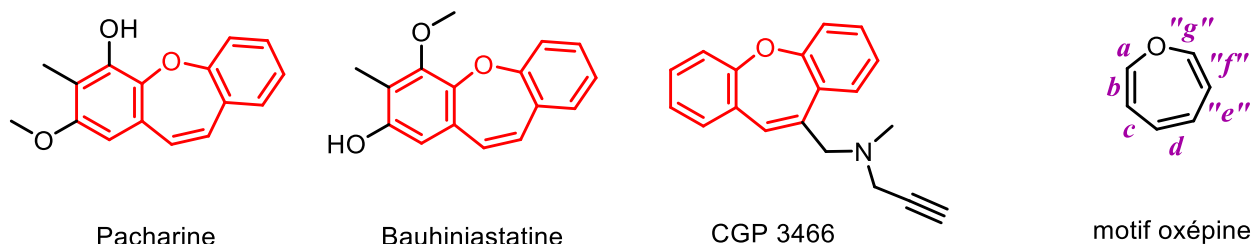


Schéma 138 : Motif benzoxépine présent dans les composés naturels et médicinaux

La Bauhiniastatine et la Pacharine sont des agents anticancéreux inhibant la croissance des cellules cancéreuses, fabriqués chez *Bauhinia purpurea*. Contrairement aux autres molécules, la CGP est une molécule de synthèse potentiellement active dans le traitement de la maladie de Parkinson.¹⁹⁵ En effet, elle présente une forte activité neuroprotectrice qui pourrait inhiber l'apoptose neuronale et par conséquent ralentir l'évolution du syndrome.

Ces molécules sont très attrayantes de par leur squelette relativement complexe et fonctionnalisé sur les divers noyaux aromatiques. Leur architecture fait écho aux molécules hautement conjuguées des divers aryles diversement substitués, développés au sein de l'équipe comme l'illustre la réaction suivante.¹⁴⁹

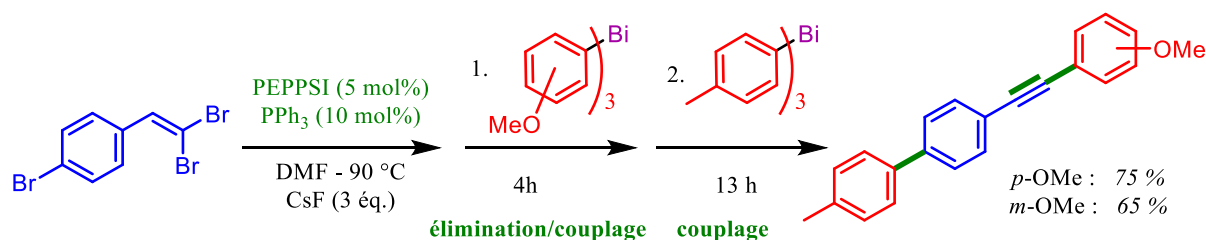


Schéma 139 : Réaction tandem d'élimination-couplage-couplage

¹⁹⁵ : a) K. Zimmermann, P. C. Waldmeier, W. G. Tatton *Pure Appl. Chem.* **1999**, *71*, 2039 – 2046 ; b) K. Zimmermann, S. Roggo, E. Kragten, P. Fürst, P. Waldmeier *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1998**, *8*, 1195 – 1200 ; c) Y. Sagot, N. Toni, D. Perrelet, S. Lurot, B. King, H. Rixner, L. Mattenberger, P. C. Waldmeier, A. C. Kato *Br. J. Pharmacol.* **2000**, *131*, 721 – 728.

1. Synthèse de Majumdar

Récemment, l'équipe de Majumdar¹⁹⁶ a reporté dans la littérature le développement d'une synthèse courte de dibenzo[b,e]oxépine comportant une étape-clé finale, qui consiste en une *cis*-addition intramoléculaire d'un organopalladium formé *in-situ* suivie d'un transfert d'hydruure (également appelée réaction de Mizoroki-Heck réductrice).

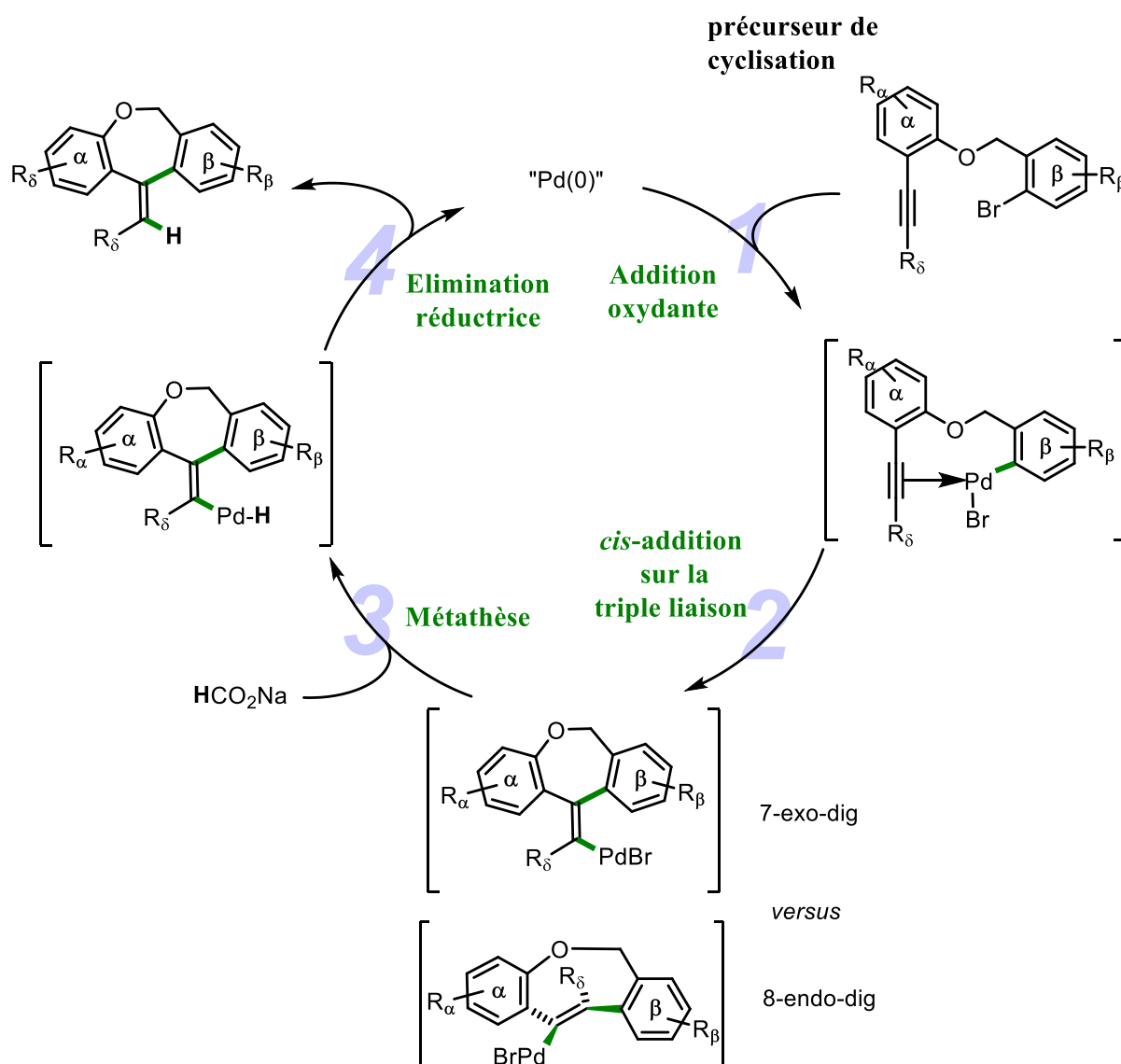


Schéma 140 : Mécanisme proposé pour la réaction Mizoroki-Heck réductrice

D'un point de vue mécanistique (cf. Schéma 140), l'insertion oxydante (étape 1) du Pd (0) dans la liaison C–Br conduit à la formation d'un complexe π aryle-palladium qui évolue en complexe σ vinyl palladium *via* une *syn*-addition (étape 2) sur la triple liaison (carbométallation d'alcyne intramoléculaire). Cette étape régiosélective (7-*exo*-dig versus 8-

¹⁹⁶ : K. C. Majumdar, T. Ghosh, S. Ponra *Tetrahedron Letters*, **2013**, 54, 4661 – 4665.

endo-dig) et diastéréospécifique, entraîne la cyclisation de la molécule formant ainsi le motif dibenzoxépine. Le processus de cyclisation *endo* menant au cycle à 8 est défavorisé par rapport au processus *exo* formant le cycle à 7, à cause de la tension de cycle exercée par la géométrie *trans* entre les noyaux aryles α et β autour de la double liaison dans le cas de l'intermédiaire cyclique à 8 chaînons. Ensuite, un ligand bromure est remplacé par un ligand hydrure provenant du formiate de sodium (étape 3). Finalement, une élimination réductrice intramoléculaire (étape 4) conduit à la formation de dibenzoxépines portant une double liaison exocyclique trisubstituée de configuration Z contrôlée.

2. Notre proposition de synthèse

Nous avons envisagé de remplacer la source d'hydrure nucléophile (HCO_2Na) par une source d'aryle nucléophile, organoboronique et triarylbismuth. Ainsi, à la différence du cycle catalytique décrit par Majumdar (cf. Schéma 140), l'étape de carbométallation 7-*exo*-trig devrait être suivie par une étape avec un organométallique nucléophile engagé transférant un aryle nommé cycle δ . Ainsi, suite à l'étape 4, le produit de couplage se présenterait sous la forme d'un alcène tétrasubstitué par 4 noyaux aromatiques distincts, de stéréochimie contrôlée, avec une structure cyclique à 7 chaînons assez rigide. (cf. Schéma 141 – cycle catalytique de gauche)

Un second cycle catalytique peut être envisagé, sans l'étape de carbométallation, amenant à un produit de couplage direct, gardant la fonction alcyne. (cf. Schéma 141 – cycle catalytique de droite).

Ainsi deux réactions compétitives peuvent avoir lieu. La dibenzoxépine sera formée majoritairement si la carbométallation se fait plus rapidement que la transmetallation. Par conséquent, l'organométallique nucléophile aura une importance primordiale. Si celui-ci transfère très rapidement son aryle, la formation du produit de couplage direct sera favorisée. A l'inverse, si ce dernier est lent, il laissera le temps à la carbométallation de se produire, orientant la réaction vers la formation de la dibenzoxépine.

Nous avons vu dans cette réaction, une manière de valider les résultats de réactivité comparés entre triarylbismuth et organoboronique, le tout en s'intéressant à une structure originale assez complexe dont la synthèse ne paraît pas triviale.

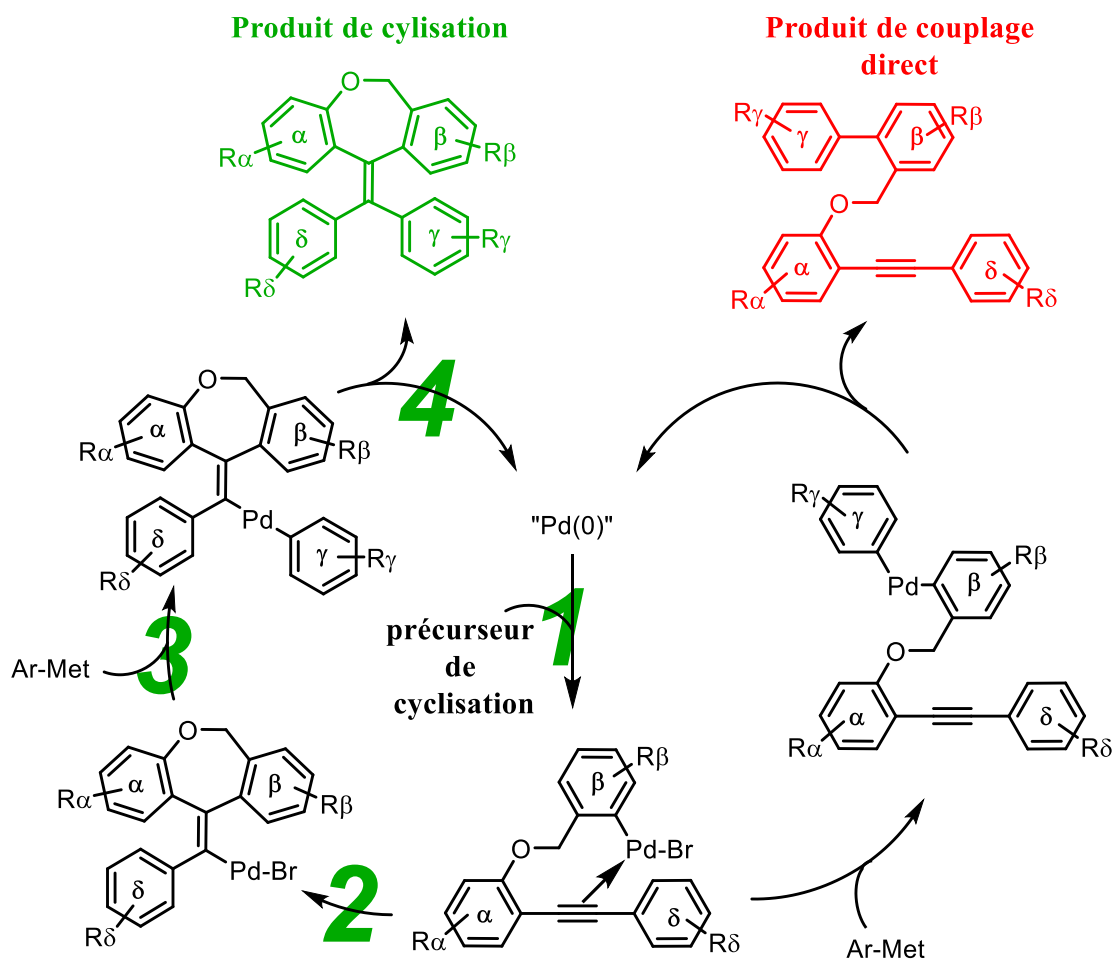


Schéma 141 : Mécanisme envisagé pour les réactions de couplage/cyclisation et de couplage direct

3. Synthèse des précurseurs de cyclisation

a) Selon Majumdar

Afin de tester ces hypothèses, le précurseur de cyclisation doit être synthétisé. Majumdar décrit sa synthèse en 2 étapes : (1) – une réaction de Williamson entre l'*o*-iodophénol et l'*ortho*-bromo bromure de benzyle, suivi de (2) – une réaction de couplage de Sonogashira. Nous avons repris cette synthèse à l'identique en modifiant uniquement la purification des produits : une recristallisation dans le cyclohexane.

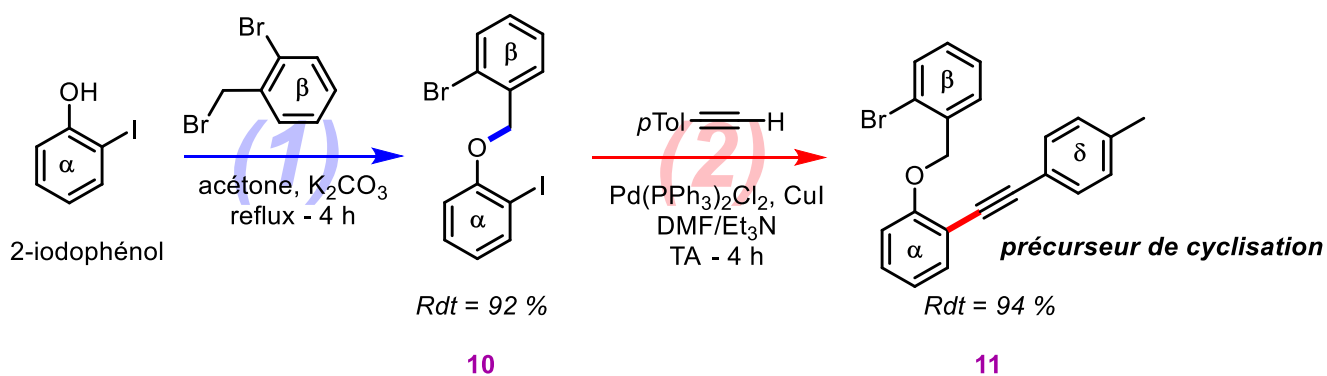


Schéma 142 : Préparation du précurseur de cyclisation selon la voie développée par Majumdar¹⁹⁶

Cette synthèse est efficace et assez facile à mettre en œuvre, néanmoins elle souffre de quelques limitations en termes de possibilité de variations structurales sur les noyaux α et δ .

De manière à rendre la réaction de Sonogashira chimiosélective sur le noyau α , il est impératif de discriminer les deux noyaux halogénés. Pour cela le noyau α est substitué par un iode et le noyau β par un brome. Il est donc impératif de partir de dérivé d'*ortho*-iodophénol, assez coûteux, et dont peu de composés substitués sur ce noyau existent. De même, le noyau δ est introduit *via* un phénylacétylène terminal, dont peu de variations existent.

b) Notre méthode alternative de synthèse des précurseurs de cyclisation

Nous avons alors envisagé une synthèse alternative en 3 étapes, pouvant pallier ces problèmes, et valorisant la chimie des organobismuths. Dans une vision rétrosynthétique, lors la dernière étape de cette synthèse de précurseur de cyclisation, l'alcyne disubstitué serait formé grâce à une réaction d'élimination-couplage entre un triarylbismuth et un alcène *gem*-dibromé. Le problème de chimiosélectivité (élimination-couplage vs couplage sur le noyau β) est un problème expérimentalement résolu au sein de l'équipe (cf. Schéma 139, p. 253). Ce dernier serait obtenu grâce à une réaction de Wittig-Ramirez. Celle-ci utilisant un ylure assez basique ($Ph_3P=CBr_2$), le noyau β doit donc être introduit au préalable grâce à une réaction de Williamson bloquant ainsi l'acidité du phénol. (cf. Schéma 143).

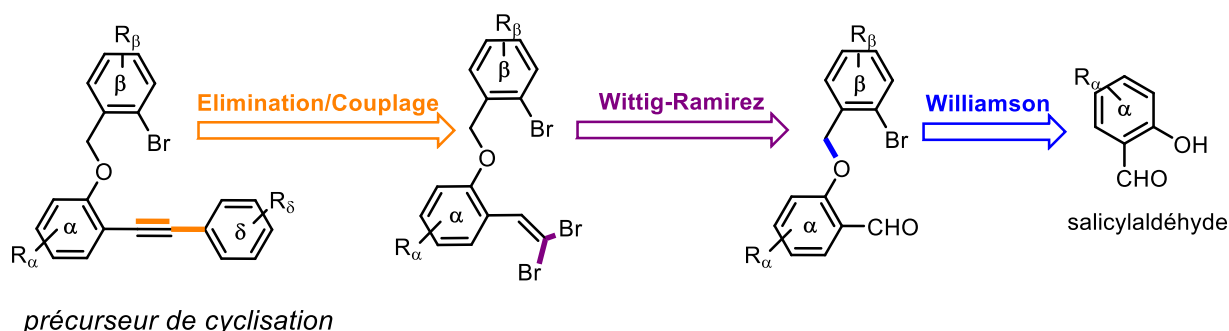


Schéma 143 : analyse rétrosynthétique de la synthèse du précurseur

Nous proposons donc dans le sens de la synthèse à partir du salicylaldéhyde (produit aussi issu de bioressources) et de ses dérivés disponibles dans le commerce, **(i) une réaction de Williamson** pour introduire le noyau β portant un aldéhyde qui après **(ii) une réaction de Wittig-Ramirez** serait transformé en alcène *gem*-dibromé, lequel subirait **(iii) une réaction domino d'élimination/couplage** avec des triarylbismuths.

c) Réaction de Williamson

La première étape consiste en la formation des éthers oxydes **12** et **12'** selon **une réaction de Williamson** qui suit un mécanisme classique de type S_N2 entre un phénate (provenant du salicylaldéhyde ou d'un de ses dérivés), et un dérivé bromé benzylique, le 1-bromo-2-(bromométhyl)benzène (cf. Schéma 144).

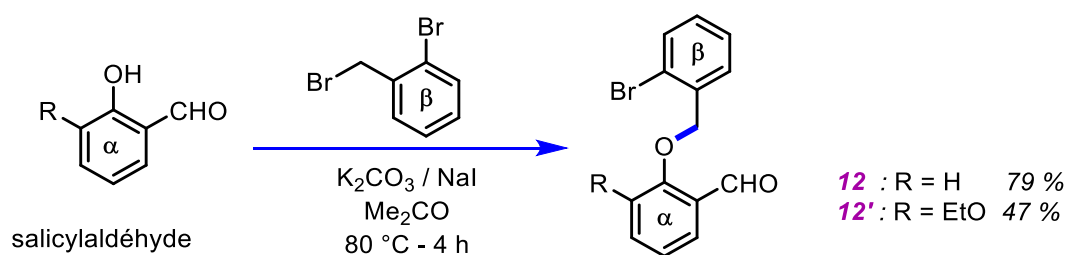
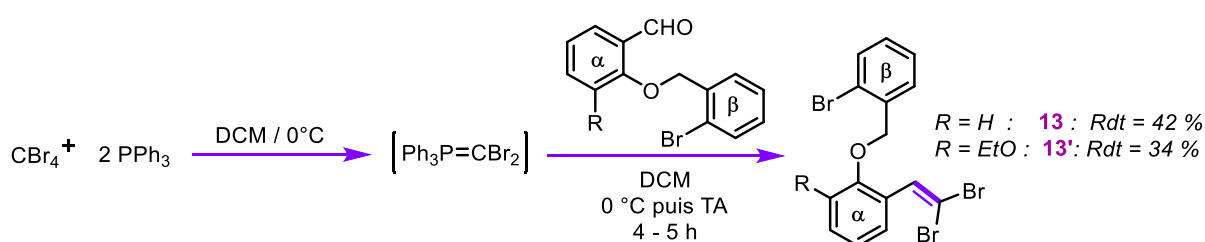


Schéma 144 : Réaction de Williamson

Même si les rendements sont globalement satisfaisants, ces derniers chutent considérablement quand le noyau salicylaldéhyde est substitué par un groupement éthoxy- en *ortho*. D'une part la gêne stérique causée par le méthoxy défavorise le mécanisme S_N2 . D'autre part, les effets électroniques mésomères donateurs de l'éthoxy rendent le phénol moins acide, par conséquent le phénate conjugué se forme difficilement, rendant la réaction plus lente et laissant donc place à d'éventuelles réactions parasites.

d) Réaction de Wittig-Ramirez

Cette seconde étape consiste en la préparation d'une oléfine *gem*-dibromée selon la méthode mise au point par Desai, McKelvie et Ramirez.¹⁹⁷ Cette réaction connue sous le nom de Wittig-Ramirez, est comme son nom l'indique une variante de la réaction de Wittig classique. Elle se distingue de celle-ci par la formation non classique de l'ylure $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CBr}_2$. Cet ylure est formé par la réaction entre la triphénylphosphine PPh_3 et le tétrabromométhane CBr_4 , dans un ratio 2/1. Cet ylure, préparé à froid dans le dichlorométhane, n'est pas isolé et réagit directement avec l'aldéhyde ajouté au goutte-à-goutte selon un mécanisme classique de réaction de Wittig. (cf. Schéma 145).

Schéma 145 : Préparation de l'alcène *gem*-dibromé selon la méthode de Wittig-Ramirez

Dans notre cas, l'addition nucléophile de l'ylure sur l'aldéhyde peut être gênée par l'encombrement stérique existant autour de l'aldéhyde, ce qui pourrait justifier les faibles rendements de cette réaction qui reste à optimiser.

e) Réaction domino d'élimination/couplage

La réaction domino (ou tandem) d'élimination/couplage permet de synthétiser un composé acétylénique disubstitué en faisant réagir un triarylbismuth avec l'alcène *gem*-dibromé préparé dans l'étape précédente. Dans le cas présent, nous avons choisi le *tris-p*-tolylbismuthine (**1pB**), qui en plus de sa réactivité très satisfaisante dans ce type de réaction, permet d'apporter une diversité structurale et de faciliter l'interprétation des spectres RMN grâce à la symétrie existante dans le groupement tolyle, et à la présence du méthyle donc d'un signal facilement attribuable en RMN ^1H ou ^{13}C , point de départ des analyses 2D. Par ailleurs, ce groupement rend le sous-produit issu de la dimérisation du triarylbismuth, $p\text{Tol}_2$, apolaire, rendant la purification sur gel de silice plus aisée.

¹⁹⁷ : **a**) la publication originelle concernant la réaction de Ramirez : N.B. Desai, N. McKelvie, F. Ramirez *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 1745 – 1747 ; **b**) cette réaction est souvent appelé à tort Corey-Fuchs, car la réaction de Corey-Fuchs utilise les alcènes *gem*-dibromés comme réactif ; **c**) revue sur les réactions de couplage possibles avec les alcènes *gem*-dibromés : F. Legrand, K. Jouvin, G. Evano *Isr. J. Chem.* **2010**, *50*, 588 – 604.

Dans un premier temps, la réaction a été réalisée en reprenant les conditions classiques de couplage impliquant le CsF comme base de Lewis. Le rendement isolé estimé à 32% est assez moyen. Dès lors, nous avons opté pour une autre base de Lewis, K₂CO₃, avec laquelle nous avons obtenu un meilleur rendement de 51 %. Ces conditions restent également à optimiser.

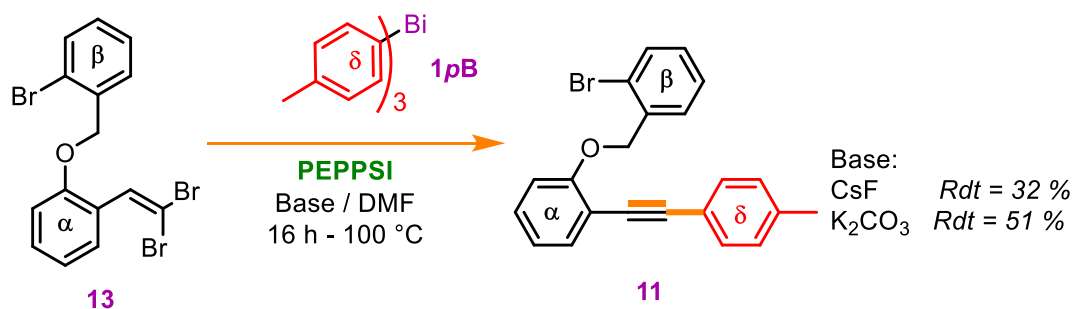


Schéma 146 : Réaction domino d'élimination/couplage

Cette voie en 3 étapes est opérationnelle, même si elle rajoute une étape supplémentaire et que les rendements sont non compétitifs avec la littérature, elle permet d'incorporer des groupements là où la méthode de Majumdar est restreinte.

4. Réaction de cyclisation

Nous avons ensuite procédé à une série d'essais de réaction tandem de carbométallation-couplage. Le groupement *m*-anisyl a été choisi comme groupement Ar_γ. Le groupement méthoxy donne ici également un signal en RMN ¹H et ¹³C très caractéristique, donnant un second point de départ aux analyses RMN 2D. De plus, son effet mésomère donneur blinde les signaux des protons de ce noyau, éclatant la gamme des déplacements chimiques des protons et carbones des 4 noyaux aromatiques.

Un premier essai a été réalisé dans des conditions assez standard de couplage avec *m*An₃Bi. Le mélange réactionnel brut a été analysé par CPG/MS montrant la formation de deux produits de même formule brute (M : 404 uma, sans signature isotopique du Br), isomères (Tr : 12,0 min et Tr = 14,6 min). Malheureusement le taux de conversion incomplet n'a permis d'isoler par chromatographie sur gel de silice que l'un d'entre eux (Tr = 14,6 min) dans des quantités assez faibles mais permettant néanmoins son analyse RMN ¹H et ¹³C, 1D et 2D (COSY, NOESY, HSQC et HMBC). Celle-ci a révélé la présence du motif acétylénique (δ_{13C} = 78,3 et 81,2 ppm), connecté par HMBC pour le plus blindé au noyau δ, et pour le plus

déblindé au noyau α . Aucune corrélation NOESY n'a été décelée entre un des protons du noyau δ et ceux du noyau γ . Par ailleurs, l'analyse de la fraction de mélange comportant le reste du précurseur de cyclisation et l'autre produit de réaction (T_r : 12,0 min), dans un ratio 65 / 35, n'a montré que 2 signaux de carbones acétyléniques, ceux du précurseur de cyclisation. Cette analyse multivariée (CPG/MS, RMNs) nous a permis d'attribuer les signaux CPG : $T_r = 12,0$ min, le produit de cyclisation/couplage et 14,6 min le produit de couplage direct. (cf. Schéma 147)

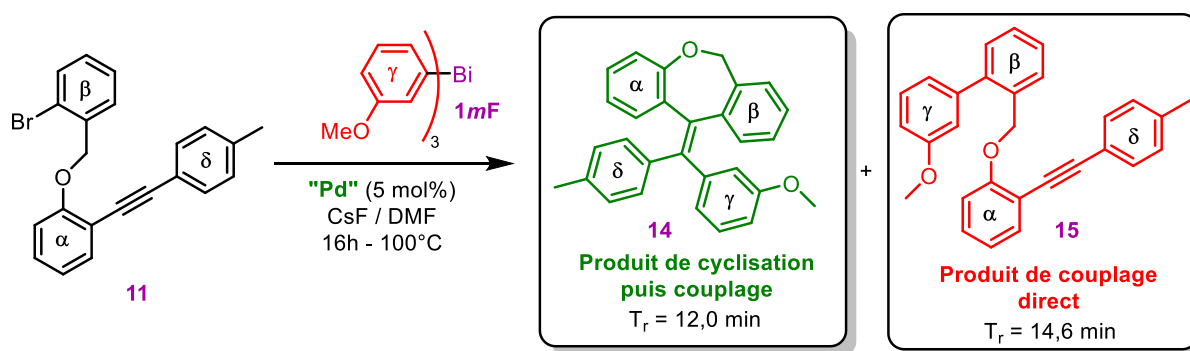


Schéma 147 : Réaction de tandem de carbométallation-couplage

Ensuite, divers essais ont été réalisés avec des variations sur l'organométallique (mAn_3Bi ou $mAnB(OH)_2$), sur les ligands du palladium (PPh_3 : faiblement σ -donneur ; NHC : fortement σ -donneur) dans le but d'aiguiller la synthèse vers tel ou tel composé. Le tableau ci-dessous donne les résultats acquis à l'issue de la réaction par analyse CPG. Les équations suivantes détaillent les calculs effectués à partir des données CPG brutes pour obtenir les variables expérimentales :

Entrée	Conditions (Catalyseur / Ar-Met)	τ (%) ^{*1}	\mathcal{B} (%) ^{*2}
1	$PdCl_2(PPh_3)_2 / mAn_3Bi$	25	20
2	$PEPPSI / mAn_3Bi$	31	0
3	$Pd(OAc)_2 + PPh_3 / mAn_3Bi$	39	9
4	$PEPPSI / mAnB(OH)_2$	65	28
5	$Pd(OAc)_2 + PPh_3 / mAnB(OH)_2$	82	51

Avec :

τ : taux de conversion du réactif ;

$$\tau = \left(\frac{\mathcal{A}_{12,0 \text{ min}} + \mathcal{A}_{14,6 \text{ min}}}{\Sigma \mathcal{A}} \right) \times 100$$

\mathcal{B} : fraction de produit de cyclisation par rapport aux produits formés.

$$\mathcal{B} = \frac{\mathcal{A}_{12,0 \text{ min}}}{\mathcal{A}_{12,0 \text{ min}} + \mathcal{A}_{14,6 \text{ min}}} \times 100$$

*1 : taux de conversion : pourcentage de dérivé bromé ayant réagi ; *2 : déterminé par le rapport des aires des pics de chaque produit.

Tableau 30 : Optimisation de la réaction de carbométallation-couplage

La variation de l'espèce catalytique (*entrées 1, 2 et 3*) montre que plus le palladium est fortement ligandé, moins il y a de produit de cyclisation par rapport au produit de couplage direct. En effet, lors de la cyclisation, l'alcyne vient stabiliser le Pd(II) en formant un complexe π décrit au-dessus, déplaçant alors un des ligands du Pd. Cependant les ligands de type NHC sont très fortement liés au palladium à cause de leur caractère σ -donneur, ce qui va défavoriser la réaction de cyclisation, favorisant donc le couplage direct.

Enfin, la variation sur l'organométallique nucléophile (*entrées 4 et 5*) montre que les acides boroniques sont de meilleurs partenaires réactifs favorisant la réaction de cyclisation, alors que les organobismuths favorisent la réaction de couplage direct. Cela est en parfait accord avec l'ordre de réactivité. L'organobismuth, transfère son aryle très rapidement, ne laissant pas le temps à la carbométallation de se dérouler, alors que l'acide boronique, plus lent à transférer son aryle au palladium, laisse le temps à la carbométallation de se faire.

En conclusion, l'obtention du produit de couplage-direct est favorisé par des ligands donneur sur le palladium, et un organobismuth, organométallique transférant rapidement son aryle. Le produit de cyclisation-couplage est quant à lui favorisé par des ligands labiles sur le palladium, et un organométallique peu réactif.

VI. Conclusion de chapitre

Utiliser des organométalliques très nucléophiles n'est pas forcément avantageux. Dans certains cas il faut privilégier une espèce réactive qui délivre moins vite son aryle. Cela explique l'intérêt de disposer d'une palette d'organométalliques distincts : organoboroniques, triarylbismuths, mais également de posséder une palette de triarylbismuths aux propriétés électroniques et stériques variées qui leurs confèrent des réactivités distinctes.

Chapitre X

Partie expérimentale

La partie expérimentale donne les divers modes opératoires et analyses de chaque molécule préparée et caractérisée au cours de ce travail. L'index des molécules (cf. [Tableau 31](#) ; p. 267) récapitule les structures des molécules citées et numérotées en donnant la page de la partie expérimentale où ce composé est décrit. Dans la mesure du possible, les composés préparés selon un mode opératoire commun sont regroupés afin de permettre leurs comparaisons : ceci explique pourquoi leur ordre d'apparition dans cette partie ne suit pas l'ordre numérique.

Les modes opératoires et descriptions des composés sont regroupés en 4 parties :

- ✓ Synthèse des réactifs
- ✓ Synthèses des organobismuths symétriques **1**
- ✓ Réactions sur les organobismuths
- ✓ Réactions de couplage

I. Indications générales

- ✓ Le **nom de la molécule** suit le plus généralement les préconisations de l'IUPAC en intégrant le cas échéant des raccourcis de nomenclature triviale (*ex.* : tolyl [tol] : méthylphényl ; anisyl [An] : méthoxyphényl).
- ✓ **Produits chimiques** : sauf indication contraire, les produits chimiques sont utilisés sans purification préalable tels que reçus par le fournisseur.
- ✓ Les **solutions aqueuses** sont préparées à partir d'eau distillée et des produits chimiques commerciaux, sans filtrations ultérieures.
- ✓ Les **solvants** communs pour réactions, extractions et purifications sur gel de silice sont également utilisés sans distillation préalable sauf pour les cas suivants en suivant les recommandations de *Purification of Laboratory Chemicals*¹⁹⁸ :
 - THF anhydre : le THF commercial est distillé sur Na/Ph₂CO sous argon.
 - DMF pour réaction de couplage : une bouteille neuve de DMF est placée sous septum et sous bullage prolongé d'argon (1 j.) avant sa première utilisation.
 - Eau : l'eau du robinet est distillée à PA et conservé à l'air.
- ✓ La **température ambiante** (TA) s'entend comme 14 - 32 °C.
- ✓ Sauf indication contraire, les réactions sont menées sous atmosphère ambiante et non sous gaz inerte (N₂ ou Ar).
- ✓ Les **purifications sur gel de silice** ont été effectuées sur gel de silice (Carlo Erba, taille des particules 25-40 µm). Les **CCM** ont été réalisées sur des feuilles de plastique recouvertes d'une couche de silice (HX691017) prête à l'emploi, provenant de chez Merck.

Diverses *analyses* ont été menées pour vérifier les structures des composés attendus (R_f, CPG, IR, RMN, MS) par concordance avec les données de la littérature, ou pour prouver la structure des composés nouvellement isolés (R_f, IR, F, RMN, MS, HRMS ou analyse élémentaire). Les conditions d'analyses et de retranscription des données sont retranscrites ci-dessous :

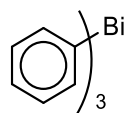
- ✓ **Tr** (température du palier initiale – durée de ce palier puis rampe de température °C/min) : Les temps de rétention des composés ont été effectués sur un chromatographe

¹⁹⁸ : W. L. F. Armarego, D. D. Perrin *Purification of Laboratory Chemicals*, Ed. Buterworth Heinemann (4th Ed.) 1999, ISBN [0-7506-28391].

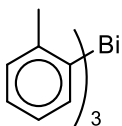
- ThermoFisher GC 2025 ($T_{inj} = T_{det} = 270\text{ °C}$) pourvu d'une colonne de type apolaire SGE (5 m × 0,32 mm ; épaisseur du film : 0,12 μm) et d'un détecteur de type fid.
- ✓ **MS (EI)** : Les spectres de masse basse résolution (MS) ont été enregistrés sur un appareil de CPG/MS (mode IE) Chromatographe Trace Serie 2000, équipé d'une colonne capillaire CPSIL 5 CB/MS (l = 25 m, Ø = 0,25 mm, df = 0,12 μm) couplé à un spectromètre de masse GCQ ThermoFisher Scientific.
 - ✓ **R_f** : Les rapports frontaux ont été calculés après révélation des plaques de CCM par exposition à la lumière UV ($\lambda = 254\text{ nm}$) si aucune autre précision n'est donnée. La composition de l'éluant est donnée en rapport volumique. Le cas échéant, divers révélateurs chimiques ont été utilisés (I₂, KMnO₄).
 - ✓ **IR** : Pour la gamme spectrale entre 4000 et 500 cm⁻¹. Les spectres IR ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Bruker Tensor 27 FT-IR en mode ATR. Les données les plus marquantes (soit par le sens de son attribution, soit par son intensité remarquable) sont données en cm⁻¹.
 - ✓ **RMN** ¹H/¹⁹F/³¹P/¹³C/ (fréquence de Larmor du noyau analysé en MHz ; solvant deutéré) : Les spectres de résonance magnétique nucléaire RMN ont été réalisés sur un appareil AV400-2 en mode automatique (¹H : 400 MHz ; ¹⁹F : 376 MHz ; ³¹P : 162 MHz ; ¹³C : 101 MHz). Dans la mesure du possible, une totale interprétation des spectres est proposée en s'appuyant sur les techniques croisées mono et bidimensionnelles suivantes : ¹H, ¹³C découplé ¹H, DEPT, COSY, HSQC, HMBC et NOESY. Les données fournies sont données dans l'ordre suivant : déplacement chimique δ en ppm par rapport au TMS (figure de couplage ; constante de couplage le cas échéant ; intégration relative ; attribution en relation avec le schéma de la molécule). Les abréviations concernant les figures de couplage sont données de la manière suivante : s : singulet ; sl ; singulet élargi ; ^{AB}d : système fortement couplé ; d : doublet ; dd : doublet de doublet ; t : triplet ; q : quadruplet ; m : massif.
 - ✓ La formule brute des nouveaux produits a été confirmée soit par analyse élémentaire **μAnal** (effectuée au service de microanalyse de l'ICSN de Gif sur Yvette) soit par spectrométrie de masse haute résolution **HRMS** (effectuée à l'Institut de Chimie Organique et Analytique d'Orléans).

II. Index des molécules

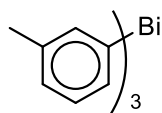
Les molécules numérotées dans le présent travail sont représentées ci-dessous, suivies éventuellement du numéro de la page où est décrite leur préparation.



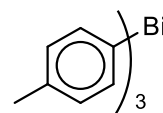
1A ; p. 282



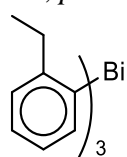
1oB ; p. 282



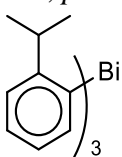
1mB ; p. 283



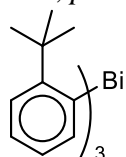
1pB ; p. 283



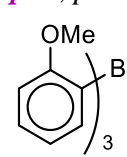
1oC ; p. 284



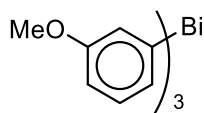
1oD ; p. 284



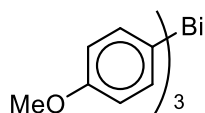
1oE ; p. 285



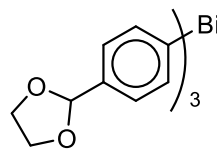
1oF ; p. 285



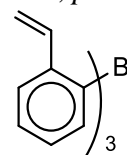
1mF ; p. 286



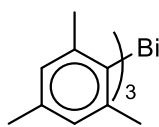
1pF ; p. 286



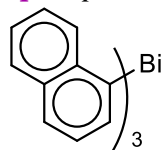
1pG ; p. 287



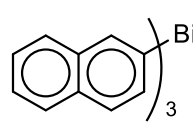
1oH ; p. 287



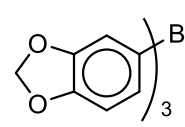
1I ; p. 288



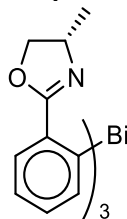
1J ; p. 288



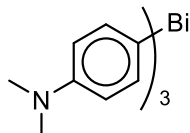
1K ; p. 289



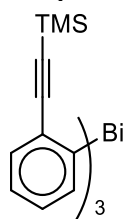
1L ; p. 289



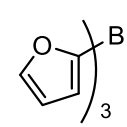
1oM ; p. 291



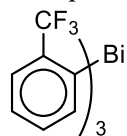
1pN ; p. 291



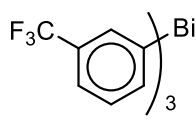
1oO ; p. 292



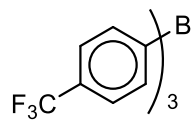
1P ; p. 292



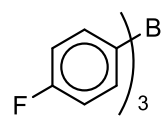
1oQ ; p. 294



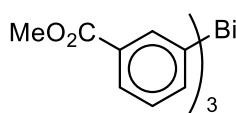
1mQ ; p. 295



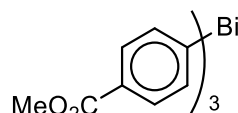
1pQ ; p. 295



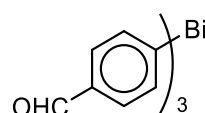
1pR ; p. 296



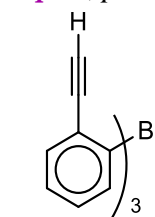
1mS ; p. 296



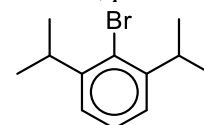
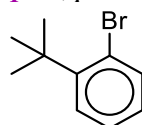
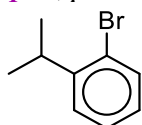
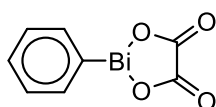
1pS ; p. 297



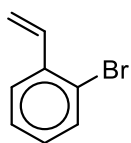
1pT ; p. 297



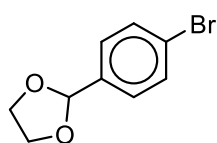
1oU ; p. 298



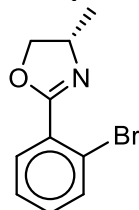
2 ; p. 300



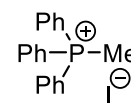
3oD ; p. 268



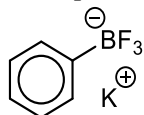
3oE ; p. 269



3oW ; p. 270

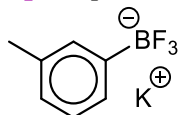


3oH ; p. 271



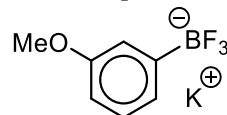
5A ; p. 279

3pG ; p. 272



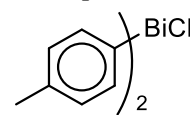
5mB ; p. 279

3oM ; p. 273

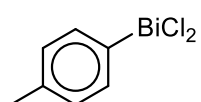


5mF ; p. 280

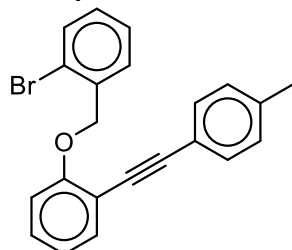
4 ; p. 270



6pB ; p. 274

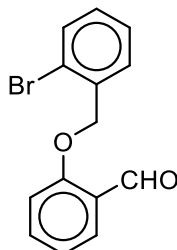
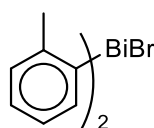


7 ; p. 299



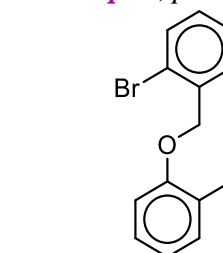
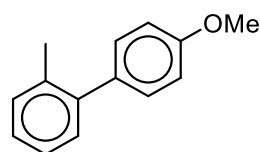
11 ; p. 301

8pB ; p. 299

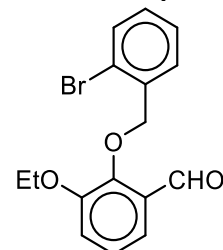


12 ; p. 275

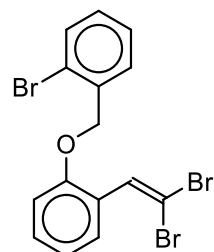
9 ; p. 302



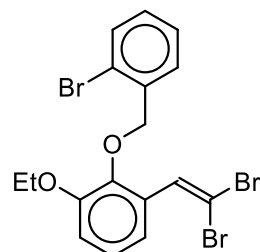
10 ; p. 274



12' ; p. 276



13 ; p. 277



13' ; p. 277

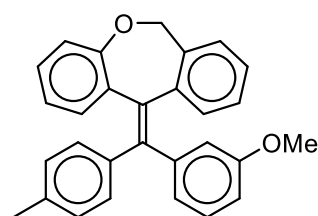
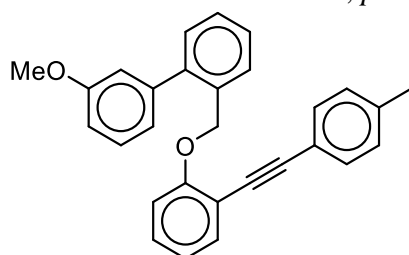


Tableau 31 : index des molécules

III. Synthèse des divers réactifs

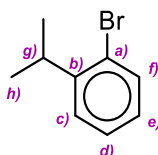
Ce paragraphe regroupe les synthèses amenant à la préparation des dérivés halogénés, ou des réactifs des réactions de couplage.

P-1 Procédure générale de la réaction domino de diazotation/Sandmeyer

D'après le mode opératoire décrit par Albright et al.¹⁴⁶

Dans un erlenmeyer de 500 mL, sont introduits tour-à-tour NaNO₂ (5,78 g : 84 mmol ; 1,8 équ.), CuBr (12,05 g : 84 mmol : 1,8 équ.) et l'aniline (48 mmol ; 1,0 équ.) dans le DMSO (120 mL). La solution est mise sous vive agitation quelques minutes puis refroidie à 0 °C à l'aide d'un bain de glace. Une solution aqueuse de HBr à 48 % (60 mL) dilué dans du DMSO (120 mL) y est additionnée goutte-à-goutte. Après totale addition, le milieu réactionnel est laissé sous agitation durant 30 min. à 0 °C puis 1 h à TA. Ensuite le mélange réactionnel est transféré dans une ampoule à décanter, dilué avec de l'eau (600 mL) et de l'éther diéthylique (480 mL). La phase organique est mise de côté et la phase aqueuse est extraite à l'éther (360 mL). Les phases organiques réunies sont ensuite lavées tour-à-tour avec une solution aqueuse d'HCl 1 M (3 × 240 mL), une solution aqueuse de KOH à 10 % (1 × 240 mL), à l'eau (1 × 240 mL) et à la saumure (1 × 240 mL). Ensuite la solution obtenue est séchée sur MgSO₄ avant d'être concentrée sous pression réduite pour fournir un résidu qui est finalement purifié par chromatographie sur gel de silice (EP) avec un dépôt liquide en tête de colonne, pour conduire au dérivé bromé souhaité **3**.

1-Bromo-2-isopropylbenzène¹⁹⁹



3oD

C₉H₁₁Br
MM = 199,1 g/mol
Huile incolore
[7073-94-1]

Le mode opératoire général *P-1* est appliqué en partant de la 2-isopropylaniline (0,70 mL : 5,0 mmol ; 1,0 équ.), pour fournir **3oD** sous la forme d'une huile incolore (0,756 g : 3,8 mmol ; *Rdt* = 76 %).

Tr (60 °C – 0 min – 10 °C/min) : 3,80 min.

¹⁹⁹ : H. Sugiura, D. Sakai, H. Otani, K. Teranishi, Y. Takahira, R. Amemiya, M. Yamaguchi *Chem. Lett.* **2007**, 36(1), 72 – 73.

LRMS (EI) : 200 (24 % : M^[81Br]) ; 198 (24 % : M^[79Br]) ; 185 (93 % : M^[81Br] - Me) ; 183 (93 % : M^[79Br] - Me) ; 119 (11 % : M - Br) ; 104 (100 % : M - Br - Me) ; 103 (19 % : M - Br - Me - H) ; 91 (13 %) ; 78 (28 %) ; 77 (19 % : Ph).

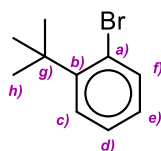
R_f = 0,90 (EP).

IR : 3061 (ν_{C-H Ar.}) ; 2963 (ν_{C-H Alk.}) ; 2868 (ν_{C-H Alk.}) ; 1588 (ν_{C=C Ar.}) ; 1565 (ν_{C=C Ar.}) ; 1470 (ν_{C=C Ar.}) ; 1467 (ν_{C=C Ar.}) ; 1021 (ν_{C-Br}) ; 751 (δ_{C-H Ar., 4 H adj.}).

RMN ¹H (400 MHz ; CDCl₃) : 7,53 (d ; J_{f-e} = 8,0 Hz ; 1H ; H-f) ; 7,30 – 7,25 (m ; 2H ; H-c + H-d) ; 7,04 (ddd ; J_{e-f} = 8,0 Hz ; J_{e-d} = 5,7 Hz ; J_{e-c} = 3,3 Hz ; 1H ; H-e) ; 3,37 (hept. ; J_{g-h} = 6,9 Hz ; 1H ; H-g) ; 1,25 (d ; J_{h-g} = 6,9 Hz ; 6H ; H-h).

RMN ¹³C/{¹H} (101 MHz ; CDCl₃) : 147,4 (C-b) ; 132,9 (C-f) ; 127,8 (C-c ou C-d) ; 127,4 (C-e) ; 126,8 (C-c ou C-d) ; 124,4 (C-a) ; 33,0 (C-g) ; 23,0 (C-h).

1-Bromo-2-(*tert*-butyl)benzène²⁰⁰



3oE

C₁₀H₁₃Br

MM = 213,1 g/mol

Huile incolore

[7073-99-6]

Le mode opératoire général **P-1** est appliqué en partant de la 2-*tertiobutylaniline* (7,50 mL : 48 mmol ; 1,0 éq.) pour fournir **3oE** sous la forme d'une huile incolore (7,40 g : 35 mmol ; *Rdt* = 73 %).

Tr (60 °C – 0 min – 10 °C/min) : 4,88 min.

LRMS (EI) : 214 (14 % : M^[81Br]) ; 212 (13 % : M^[79Br]) ; 199 (60 % : M^[81Br] - Me) ; 197 (57 % : M^[79Br] - Me) ; 171 (97 %) ; 169 (100 %) ; 118 (5 % : M - Br - Me) ; 117 (15 %) ; 115 (24 %) ; 77 (5 % : Ph) ; 57 (9 % : *t*-Bu).

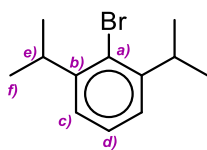
R_f = 0,90 (EP).

IR : 3058 (ν_{C-H Ar.}) ; 2960 (ν_{C-H Alk.}) ; 1572 (ν_{C=C Ar.}) ; 1476 (ν_{C=C Ar.}) ; 1452 (ν_{C=C Ar.}) ; 762 (δ_{C-H Ar., 4 H adj.}).

RMN ¹H (400 MHz ; CDCl₃) : 7,59 (dd ; J_{f-e} = 7,9 Hz ; J_{f-d} = 1,4 Hz ; 1H ; H-f) ; 7,44 (dd ; J_{c-d} = 8,0 Hz ; J_{c-e} = 1,7 Hz ; 1H ; H-c) ; 7,24 (ddd ; J_{d-c} = 8,0 Hz ; J_{d-e} = 7,2 Hz ; J_{d-f} = 1,4 Hz ; 1H ; H-d) ; 7,03 (ddd ; J_{e-f} = 7,9 Hz ; J_{e-d} = 7,2 Hz ; J_{e-c} = 1,7 Hz ; 1H ; H-e) ; 1,52 (s ; 9H ; H-h).

RMN ¹³C/{¹H} (101 MHz ; CDCl₃) : 147,9 (C-b) ; 135,9 (C-f) ; 128,1 (C-c) ; 127,5 (C-e) ; 127,4 (C-d) ; 122,8 (C-a) ; 36,8 (C-g) ; 29,8 (C-h).

²⁰⁰ : Y. Hou, C. Y. Meyers *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 1186 – 1195.

1-Bromo-2,6-diisopropylbenzène²⁰¹**3oW**

$C_{12}H_{17}Br$
 MM = 241,2 g/mol
 Huile incolore
 [57190-17-7]

Le mode opératoire général **P-1** est appliqué en partant de la 2,6-diisopropylaniline (9,10 mL : 48 mmol ; 1,0 éq.), pour fournir **3oW** sous la forme d'une huile incolore (4,89 g : 20,3 mmol ; *Rdt* = 42 %).

Tr (60 °C – 0 min – 10 °C/min) : 6,68 min.

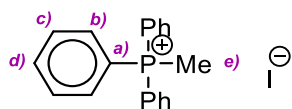
LRMS (EI) : 242 (28 % : $M[^{81}Br]$) ; 240 (27 % : $M[^{79}Br]$) ; 227 (98 % : $M[^{81}Br] - Me$) ; 225 (100 % : $M[^{79}Br] - Me$) ; 199 (20 % : $M[^{81}Br] - iPr$) ; 197 (23 % : $M[^{79}Br] - iPr$) ; 185 (10 %) ; 183 (11 %) ; 146 (21 % : $M - Br - Me$) ; 131 (11 %) ; 129 (10 %) ; 128 (13 %) ; 117 (20 %) ; 115 (26 %) ; 104 (14 %) ; 91 (17 %) ; 77 (7 % : Ph).

R_f = 0,90 (EP).

IR : 3063 ($\nu_{C-H Ar.}$) ; 2963 ($\nu_{C-H Alk.}$) ; 1582 ($\nu_{C=C Ar.}$) ; 1463 ($\nu_{C=C Ar.}$) ; 1416 ($\nu_{C=C Ar.}$) ; 729 ($\delta_{C-H Ar., 3 H adj.}$).

RMN ¹H (400 MHz ; CDCl₃) : 7,26 (^{AB}t ; $J_{d-c} = 7,1$ Hz ; 1H ; H-d) ; 7,13 (^{AB}d ; $J_{c-d} = 7,1$ Hz ; 2H ; H-c) ; 3,50 (hept. ; $J_{e-f} = 6,9$ Hz ; 2H ; H-e) ; 1,25 (d ; $J_{f-e} = 6,9$ Hz ; 12H ; H-f).

RMN ¹³C/{¹H} (101 MHz ; CDCl₃) : 147,9 (C-b) ; 127,5 (C-d) ; 126,7 (C-a) ; 124,3 (C-c) ; 33,7 (C-e) ; 23,2 (C-f).

Iodure de méthyltriphénylphosphonium²⁰²**4**

$C_{19}H_{18}PI$
 MM = 404,2 g/mol
 Poudre blanche
 [2065-66-9]

Une solution étherée (200 mL) de triphénylphosphine (26,22 g : 0,1 mol ; 1 éq.) et d'iodure de méthyle (6,2 mL : 0,1 mol ; 1 éq.) est chauffée à reflux sous agitation pendant 27 h. Refroidie, la suspension est filtrée sur verre-fritté et la poudre obtenue est lavée avec de l'éther (4 × 50 mL). Séché sous vide sur P₂O₅ pendant une nuit, **4** est obtenu sous la forme d'une poudre blanche (37,0 g : 91,6 mmol ; *Rdt* = 92 %).

T_f : **Exp. :** 187 – 188 °C **Litt. :** 184 – 186 °C.²⁰³

²⁰¹ : M.W. Wallasch, D. Weismann, C. Riehn, S. Ambrus, G. Wolmershauser, A. Lagutschenkov, G. Niedner-Schatteburg, H. Sitzmann *Organometallics* **2010**, 29(4), 806 – 813.

²⁰² : T. Hoshino, Y. Mitahara, M. Hanaoka, K. Takahashi, I. Kaneko *Chem. Eur. J.* **2015**, 21(44), 45769 – 784.

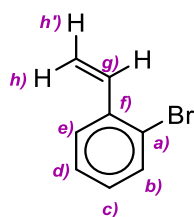
IR : 1439 (δ_{CH_2}) ; 1113 ($\nu_{\text{C}=\text{C Ar.}}$) ; 687 ($\delta_{\text{CH}=\text{CH cis}}$).

RMN ^1H (400 MHz ; CDCl_3) : 7,83 – 7,66 (m ; 15H ; H-b + H-c + H-d) ; 3,22 (d ; $J_{\text{e-P}} = 13,2$ Hz ; 3H ; H-e).

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (162 MHz ; CDCl_3) : 21,8 (s ; 1P).

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (101 MHz ; CDCl_3) : 135,3 (d ; $J_{\text{e-P}} = 30,0$ Hz ; C-e) ; 133,4 (d ; $J_{\text{c ou d-P}} = 10,7$ Hz ; C-c ou d) ; 130,6 (d ; $J_{\text{c ou d-P}} = 12,9$ Hz ; C-c ou d) ; 119,0 (d ; $J_{\text{b-P}} = 88,7$ Hz ; C-b) ; 11,8 (d ; $J_{\text{a-P}} = 57,0$ Hz ; C-a).

1-Bromo-2-vinylbenzène²⁰⁴



3oH

$\text{C}_8\text{H}_7\text{Br}$

MM = 183,1 g/mol

Huile incolore

[2039-88-5]

Dans un ballon de 250 mL placé dans un bain de glace, est ajouté le sel de phosphonium Ph_3PMeI **4** (31,2 g : 77,1 mmol ; 1,5 équ.), le THF (100 mL), l'hydruide de sodium (3,10 g : 77,1 mmol ; 1,5 équ.) et le bromobenzaldéhyde (6,00 mL : 51,4 mmol ; 1 équ.) à l'aide d'une seringue. Le milieu réactionnel est laissé sous agitation durant 48 h. Après avoir refroidi le mélange réactionnel à l'aide d'un bain de glace, une solution aqueuse saturée en chlorure d'ammonium (50 mL) est ajoutée. La solution est ensuite transvasée dans un grand erlenmeyer. Le ballon est alors lavé successivement avec une solution aqueuse saturée en chlorure d'ammonium (250 mL) et de l'éther (200 mL). Le mélange obtenu est ensuite filtré sur célite et rincé avec de l'éther (2×100 mL). Les eaux mères sont transférées dans une ampoule à décanter. La phase aqueuse est extraite avec de l'éther (100 mL). Les phases organiques réunies sont alors lavées successivement avec une solution aqueuse saturée en chlorure d'ammonium (2×200 mL), de l'eau (200 mL) et de la saumure (200 mL). La solution obtenue est ensuite séchée sur MgSO_4 avant d'être concentrée sous pression réduite pour conduire à un solide orange qui est ensuite purifié par chromatographie sur gel de silice (EP) avec dépôt liquide en tête de colonne. Le produit souhaité est obtenu sous la forme d'une huile incolore **3oH** (3,12 g ; 17,0 mmol ; $R_{dt} = 33\%$).

Tr (60 °C - 0 min - 10 °C/min) : 3,43 min.

LRMS (EI) : 184 (65 % : $\text{M}[^{81}\text{Br}]$) ; 182 (68 % : $\text{M}[^{79}\text{Br}]$) ; 104 (9 %) ; 103 (100 % : M - Br) ; 102 (24 % : M - Br - H) ; 77 (47 % : Ph) ; 76 (7 % : M - Br - $\text{CH}_2=\text{CH}_2$) ; 75 (9 %) ; 74 (11 %) ; 51 (10 %).

$R_f = 0,85$ (EP / AcOEt : 70 / 30).

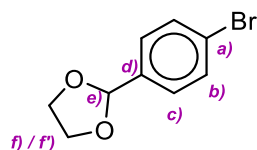
²⁰³ : G. Wittig *Chemische Berichte* **1963**, 96, 1535 – 1543.

²⁰⁴ : K. Sarma, N. Bahti, N. Borthakur, A. Goswami *Tetrahedron* **2007**, 63(36), 8735 – 8741.

RMN ^1H (400 MHz ; CDCl_3) : 7,55 (dd ; $J = 7,8 \text{ Hz}$; $J = 1,7 \text{ Hz}$; 1H ; H-e ou b) ; 7,55 (dd ; $J = 7,1 \text{ Hz}$; $J = 1,1 \text{ Hz}$; 1H ; H-e ou b) ; 7,28 (td ; $J_{d-c} = J_{d-e} = 7,8 \text{ Hz}$; $J_{d-b} = 1,1 \text{ Hz}$; 1H ; H-d) ; 7,12 (td ; $J_{c-d} = J_{c-b} = 7,8 \text{ Hz}$; $J_{c-e} = 1,7 \text{ Hz}$; 1H ; H-c) ; 7,06 (dd ; $J_{g-h'} = 17,4 \text{ Hz}$; $J_{g-h} = 11,0 \text{ Hz}$; 1H ; H-g) ; 5,70 (dd ; $J_{h'-g} = 17,4 \text{ Hz}$; $J_{h'-h} = 1,1 \text{ Hz}$; 1H ; H-h') ; 5,37 (dd ; $J_{h-g} = 11,0 \text{ Hz}$; $J_{h-h'} = 1,1 \text{ Hz}$; 1H ; H-h).

RMN $^{13}\text{C}/\{^1\text{H}\}$ (101 MHz ; CDCl_3) : 137,6 (C-f) ; 135,9 (C-g) ; 133,0 (C-b) ; 129,2 (C-c) ; 127,6 (C-d) ; 126,9 (C-e) ; 123,7 (C-a) ; 116,8 (C-h).

2-(4-Bromophényl)-[1,3]dioxolane²⁰⁵



3pG

$\text{C}_9\text{H}_9\text{BrO}_2$

MM = 229,1 g/mol

Huile jaune

[10602-01-4]

Dans un ballon de 250 mL, surmonté d'un appareil de Dean-Stark et d'un réfrigérant, est introduit le *p*-bromo-benzaldéhyde (11,0 g : 59 mmol ; 1 éq.) ainsi que 100 ml de toluène. L'éthylène glycol (3,95 mL ; 1,2 éq.) et l'acide *para*-toluène-sulfonique (203 mg : 1,18 mmol ; 2 mol%) sont ensuite ajoutés. Le mélange est porté à reflux durant toute une nuit. Le milieu réactionnel est ensuite transféré dans une ampoule à décanter, où la phase organique est lavée successivement avec une solution aqueuse de potasse à 10 % ($2 \times 50 \text{ mL}$), de l'eau (50 mL) et de saumure (50 mL). Après séchage sur MgSO_4 et concentration sous PR, le produit final **3pG** est obtenu sous forme d'une huile jaune (13,1 g : 57 mmol ; $Rdt = 96 \%$).

Tr (60 °C - 1 min - 10 °C/min) : 8,08 min.

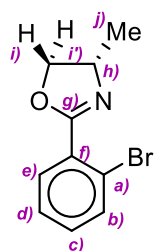
R_f = 0,53 (EP / Et_2O : 90 / 10)

IR : 2951 ($\nu_{\text{C-H Ar}}$) ; 2881 ($\nu_{\text{C-H Alk}}$) ; 1592 ($\nu_{\text{C=C Ar}}$) ; 1069 ($\nu_{\text{C-O acétal}}$) ; 815 ($\delta_{\text{C-H Ar}}$, 2 H adj.).

RMN ^1H (400 MHz ; CDCl_3) : 7,51 (d ; $J_{b-c} = 8,4 \text{ Hz}$; 2H ; H-b) ; 7,30 (d ; $J_{c-b} = 8,4 \text{ Hz}$; 2H ; H-c) ; 5,77 (s ; 3H ; H-e) ; 4,15-3,99 (m ; 4H ; H-f + H-f').

RMN $^{13}\text{C}/\{^1\text{H}\}$ (100 MHz ; CDCl_3) : 137,0 (C-d) ; 131,5 (C-b) ; 128,2 (C-c) ; 123,2 (C-a) ; 103,0 (C-e) ; 65,3 (C-f).

²⁰⁵ : D. Cousin, J. Mahn, M. Nieuwenhuyzen, H. Van der Berg *Org. Biomol. Chem.* **2006**, 4(1), 54 – 62.

(S)-2-(2-Bromophényl)-4-méthyl-4,5-dihydrooxazole²⁰⁶**3oM**

C₁₀H₁₀BrNO
 MM = 240,1 g/mol
 Huile blanchâtre
 [154701-59-4]

Dans un ballon de 100 mL est dissous le 2-bromobenzonitrile (9,57 g ; 52,6 mmol ; 1 équ.) et le chlorure de zinc (0,269 g ; 1,97 mmol ; 4 mol%) dans le chlorobenzène (30 mL). Le L-alaninol (4,10 mL : 52,6 mmol ; 1 équ.) est additionné à l'aide d'une seringue. Le mélange est ensuite porté à reflux durant 48 h. Le milieu réactionnel concentré sous PR, conduit à un résidu orange qui est purifié par chromatographie sur gel de silice (EP / AcOEt : 70 / 30). avec dépôt en tête de colonne par imprégnation sur silice. **3oM** est obtenu sous forme d'huile incolore (7,89 g : 32,8 mmol ; *Rdt* = 63%).

Tr (100 °C - 1 min - 10 °C/min) : 6,21 min.

LRMS (EI) : 241 (8 % : M[⁸¹Br]) ; 239 (8 % : M[⁷⁹Br]) ; 226 (100 % : M[⁸¹Br] - Me) ; 224 (93 % : M[⁷⁹Br] - Me) ; 211 (35 %) ; 210 (41 %) ; 209 (37 %) ; 208 (36 %) ; 198 (33 %) ; 196 (33 %) ; 183 (45 %) ; 181 (36 %) ; 171 (50 %) ; 169 (46 %) ; 157 (5 % : M[⁸¹Br] - CONCH₂CHMe) ; 155 (5 % : M[⁷⁹Br] - CONCH₂CHMe) ; 103 (13 %) ; 102 (19 %).

R_f = 0,44 (EP / AcOEt : 70 / 30).

RMN ¹H (400 MHz ; CDCl₃) : 7,67 (dd ; *J*_{e-d} = 7,7 Hz ; *J*_{e-c} = 1,9 Hz ; 1H ; H-e) ; 7,63 (dd ; *J*_{b-c} = 7,8 Hz ; *J*_{b-d} = 1,4 Hz ; 1H ; H-b) ; 7,34 (td ; *J*_{d-c} = *J*_{d-e} = 7,5 Hz ; *J*_{d-b} = 1,4 Hz ; 1H ; H-d) ; 7,27 (td ; *J*_{c-b} = *J*_{c-d} = 7,7 Hz ; *J*_{c-e} = 1,9 Hz ; 1H ; H-c) ; 4,53 (dd ; *J*_{i-i'} = 9,4 Hz ; *J*_{i-h} = 8,0 Hz ; 1H ; H-i) ; 4,42 (ddq ; *J*_{h-i'} = 9,4 Hz ; *J*_{h-i} = 8,0 Hz ; *J*_{h-j} = 6,0 Hz ; 1H ; H-h) ; 3,99 (t ; *J*_{i'-j} = *J*_{i-j} = 9,4 Hz ; 1H ; H-i') ; 1,39 (s ; *J*_{j-h} = 6,6 Hz ; 3H ; H-j) .

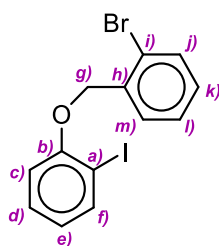
RMN ¹³C/{¹H} (100 MHz ; CDCl₃) : 163,0 (C-g) ; 133,9 (C-b) ; 131,7 (C-c) ; 131,4 (C-e) ; 130,1 (C-f) ; 127,2 (C-d) ; 121,9 (C-a) ; 74,4 (C-i) ; 62,5 (C-h) ; 21,6 (C-j).

²⁰⁶ : Q.-L. Zhou, A. Pfaltz *Tetrahedron* **1994**, 50(15), 4467 – 4478.

P-2 Procédure générale de la réaction de Williamson

Dans un ballon de 500 mL sont introduits le phénol (31,2 mmol ; 1,2 éq.), le 1-bromo-2-(bromométhyl)benzène (6,50 g : 26 mmol ; 1,0 éq.), K_2CO_3 (3,95 g : 28,6 mmol ; 1,1 éq.) et NaI (5,2 mmol : 0,78 g ; 0,2 éq.) dans l'acétone anhydre (216 mL). La solution est portée à reflux toute une nuit sous agitation. Ensuite le mélange réactionnel est ramené à TA puis filtré sur célite et cette dernière est rincée à l'acétone. Le résidu obtenu après concentration sous PR est dissout dans de l' Et_2O (250 mL). La phase organique est ensuite lavée avec une solution aqueuse saturée de Na_2CO_3 (3×50 mL), de l'eau (1×75 mL) et de la saumure (1×75 mL). La solution est séchée sur $MgSO_4$ puis concentrée sous pression réduite. Le brut obtenu est ensuite purifié par recristallisation dans l'éther diisopropylique pour fournir le composé souhaité.

1-Bromo-2-((2-iodophénoxy)méthyl)benzène¹⁹⁶

**10**

$C_{13}H_{10}BrIO$
 MM = 387,9 g/mol
 Poudre blanche
 [1284736-32-8]

Le mode opératoire général **P-2** est appliqué en partant du 2-iodophénol (6,13 g : 27,8 mmol ; 1,2 éq.), la solution est portée à reflux pendant 4 heures et le lavage avec une solution aqueuse saturée de Na_2CO_3 est remplacé par un lavage à la soude (3×50 mL) pour fournir **10** sous la forme d'une poudre blanche (8,30 g : 21,3 mmol ; $Rdt = 92\%$).

Tr (100 °C - 0 min - 10 °C/min) : 10,73 min.

LRMS (EI) : 390 (38 % : $M[^{81}Br]$) ; 388 (40 % : $M[^{79}Br]$) ; 309 (7 % : $M - Br$) ; 182 (48 % : $M - I - Br$) ; 171 (100 % : $CH_2-C_6H_4[^{81}Br]$) ; 169 (94 % : $CH_2-C_6H_4[^{79}Br]$) ; 90 (18 % : 89 (24 %) ; 63 (15 %).

$R_f = 0,47$ (EP).

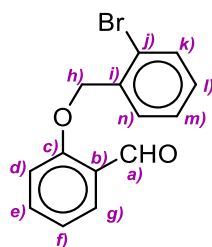
T_f : **Exp.** : 88 – 91 °C **Litt.** : 72 – 74 °C.

IR : 1473 ($\nu_{C-C \text{ Ar.}}$) , 749 ($\delta_{C-H \text{ Ar., 4H adj.}}$).

RMN ¹H (400 MHz ; CDCl₃) : 7,82 (dd ; $J_{f-e} = 7,8$ Hz ; $J_{f-d} = 1,5$ Hz ; 1H ; H-f) ; 7,78 (d ; $J_{m-l} = 7,7$ Hz ; 1H ; H-m) ; 7,58 (dd ; $J_{j-k} = 7,9$ Hz ; $J_{j-l} = 1,1$ Hz ; 1H ; H-j) ; 7,39 (td ; $J_{l-m} = J_{l-k} = 7,2$ Hz ; $J_{l-j} = 7,7$ Hz ; 1H ; H-l) ; 7,31 (ddd ; $J_{d-c} = 8,3$ Hz ; $J_{d-e} = 7,6$ Hz ; $J_{d-f} = 1,6$ Hz ; 1H ; H-d) ; 7,20 (td ; $J_{k-l} = J_{k-j} = 8,0$ Hz ; $J_{k-m} = 1,7$ Hz ; 1H ; H-k) ; 6,88 (dd ; $J_{c-d} = 8,3$ Hz ; $J_{c-e} = 1,3$ Hz ; 1H ; H-c) ; 6,76 (td ; $J_{e-f} = J_{e-d} = 7,6$ Hz ; $J_{e-c} = 1,3$ Hz ; 1H ; H-e) ; 5,20 (s ; 2H ; H-g).

RMN $^{13}\text{C}/\{^1\text{H}\}$ (100 MHz ; CDCl_3) : 156,9 (C-b) ; 139,7 (C-f) ; 135,9 (C-h) ; 132,5 (C-j) ; 129,7 (C-d) ; 129,3 (C-k) ; 128,8 (C-m) ; 127,8 (C-l) ; 123,2 (C-e) ; 121,6 (C-i) ; 112,7 (C-c) ; 86,7 (C-a) ; 70,2 (C-g).

2-((2-Bromobenzyl)oxy)benzaldehyde²⁰⁷



12

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{BrO}_2$
MM = 291,1 g/mol
Poudre blanche
[137266-01-4]

Le mode opératoire général **P-2** est appliqué en partant du salicylaldehyde (3,29 mL : 31,2 mmol ; 1,2 équ.), pour fournir **12** sous la forme d'une poudre blanche (5,94 g : 20,4 mmol ; $Rdt = 79\%$).

$R_f = 0,24$ (EP / EdE : 95 / 5).

Tr (100 °C - 0 min - 10 °C/min) : 10,06 min.

LRMS (EI) : 292 (6 % : $\text{M}[^{81}\text{Br}]$) ; 290 (100 % : $\text{M}[^{79}\text{Br}]$) ; 263 (28 % : $\text{M}[^{81}\text{Br}] - \text{CHO}$) ; 261 (25 % : $\text{M}[^{79}\text{Br}] - \text{CHO}$) ; 211 (10 % : M - Br) ; 207 (22 %) ; 183 (39 %) ; 171 (100 % : $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_6^{81}\text{Br}$) ; 169 (99 % : $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_6^{79}\text{Br}$) ; 121 (19 % : O- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CHO}$) ; 90 (29 %) ; 89 (42 %).

T_f : Exp. : 91 – 93 °C

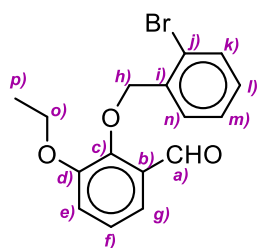
Litt. : 92 °C.

IR : 2864 ($\nu_{\text{C-H ald.}}$) ; 1682 ($\nu_{\text{C=O}}$) ; 1596, 1484 et 1447 ($\nu_{\text{C=C Ar.}}$) ; 751 ($\delta_{\text{C-H Ar. 4 H adj.}}$).

RMN ^1H (400 MHz ; CDCl_3) : 10,59 (s ; 1H ; H-a) ; 7,88 (dd ; $J_{g-f} = 7,7$ Hz ; $J_{g-e} = 1,8$ Hz ; 1H ; H-g) ; 7,61 (dd ; $J_{k-l} = 8,0$ Hz ; $J_{k-m} = 1,0$ Hz ; 1H ; H-k) ; 7,58 - 7,53 (m ; 2H ; H-e + H-n) ; 7,36 (td ; $J_{m-l} = J_{m-n} = 7,6$ Hz ; $J_{m-k} = 1,0$ Hz ; 1H ; H-m) ; 7,23 (td ; $J_{l-k} = J_{l-m} = 8,0$ Hz ; $J_{l-n} = 1,8$ Hz ; 1H ; H-l) ; 7,07 (t ; $J_{f-e} = J_{f-g} = 7,6$ Hz ; 1H ; H-f) ; 7,05 (d ; $J_{d-e} = 8,4$ Hz ; 1H ; H-d) ; 5,25 (s ; 1H ; H-h).

RMN $^{13}\text{C}/\{^1\text{H}\}$ (100 MHz ; CDCl_3) : 189,8 (C-a) ; 160,8 (C-c) ; 136,1 (C-e) ; 135,5 (C-i) ; 132,9 (C-k) ; 129,8 (C-l) ; 129,0 (C-n) ; 128,8 (C-g) ; 127,9 (C-m) ; 125,3 (C-b) ; 122,5 (C-j) ; 121,4 (C-f ou C-d) ; 113,2 (C-f ou C-d) ; 70,1(C-h).

²⁰⁷ : T. P. Majhi, A. Neogi, S. Ghosh, A. K. Alok, M. Helliwel, P. Chattopadhyay *Synthesis* **2008**, 1, 94 – 100.

2-((2-Bromobenzyl)oxy)-3-éthoxybenzaldéhyde²⁰⁸**12'**

$C_{16}H_{15}BrO_3$
 MM = 335,2 g/mol
 Poudre blanche
 [1094657-47-2]

Le mode opératoire général **P-2** est appliqué en partant du 3-éthoxysalicylaldéhyde (3,49 g : 21,0 mmol ; 1,2 éq.), pour fournir **12'** sous la forme d'une poudre blanche (2,74 g : 8,2 mmol ; $Rdt = 47\%$).

Tr (100 °C - 0 min - 10 °C/min) : 10,75 min.

LRMS (EI): 293 (100 % : $M[^{81}Br]$) ; 291 (100 % : M).

R_f = 0,12 (EP / DCM : 70 / 30).

T_f : **Exp. :** 70 – 72 °C **Litt. :** -.

IR : 2864 ($\nu_{C-H\text{ ald.}}$) ; 1682 ($\nu_{C=O}$) ; 1596, 1484 et 1447 ($\nu_{C=C\text{ Ar.}}$) ; 751 ($\delta_{C-H\text{ Ar.}, 4\text{ H adj.}}$).

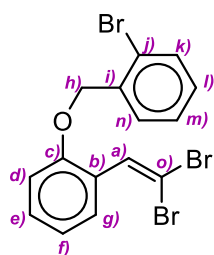
RMN ¹H (400 MHz ; CDCl₃) : 10,36 (s ; 1H ; H-a) ; 7,59 (dd ; $J_{k-l} = 8,0\text{ Hz}$; $J_{k-m} = 1,0\text{ Hz}$; 1H ; H-k) ; 7,56 (dd ; $J_{n-m} = 7,6\text{ Hz}$; $J_{n-l} = 1,0\text{ Hz}$; 1H ; H-n) ; 7,40 (dd ; $J_{g-f} = 7,6\text{ Hz}$; $J_{g-e} = 1,8\text{ Hz}$; 1H ; H-g) ; 7,34 (td ; $J_{m-n} = J_{m-l} = 7,4\text{ Hz}$; $J_{m-k} = 1,1\text{ Hz}$; 1H ; H-m) ; 7,21 (td ; $J_{l-m} = J_{l-k} = 7,8\text{ Hz}$; $J_{l-n} = 1,5\text{ Hz}$; 1H ; H-l) ; 7,18 - 7,10 (m ; 2H ; H-f + H-e) ; 5,31 (s ; 2H ; H-h) ; 4,14 (q ; $J_{o-p} = 7,0\text{ Hz}$; 2H ; H-o) ; 1,47 (t ; $J_{p-o} = 7,0\text{ Hz}$; 3H ; H-p).

RMN ¹³C/{¹H} (100 MHz ; CDCl₃) : 190,5 (C-a) ; 152,4 (C-d) ; 151,3 (C-c) ; 136,4 (C-i) ; 132,9 (C-k) ; 130,4 (C-n) ; 130,3 (C-b) ; 129,9 (C-l) ; 127,7 (C-m) ; 124,5 (C-f ou C-e) ; 123,4 (C-j) ; 119,2 (C-f ou C-e) ; 119,1 (C-g) ; 75,3 (C-h) ; 64,8 (C-o) ; 15,0 (C-p).

P-3 Procédure générale de la réaction de Wittig-Ramirez

À 0°C, à une solution de CBr₄ (13,26 g : 40 mmol ; 2,0 éq.) dans le DCM (30 mL) est ajoutée par petites portions la triphénylphosphine (21,0 g : 80 mmol ; 4,0 éq.) : la solution devient rouge-orangée. L'aldéhyde (20 mmol ; 1,0 éq.) est ensuite additionné par petite portion (la réaction est exothermique) à cette température. L'agitation est poursuivie à TA pendant 3 h. De de la silice ($\approx 10\text{ g}$), puis de l'EP (50 mL) sont ensuite rajoutés. Le mélange réactionnel est ensuite filtré sur un épais ($\sim 5\text{ cm}$) lit de silice, puis ce dernier est rincé avec un mélange DCM / EP : 30 / 70 (100 mL). Le filtrat est concentré sous PR pour fournir le mélange réactionnel brut dont la méthode de purification dépend du composé.

²⁰⁸ : Bien qu'un numéro de CAS soit donné, le produit n'a jamais été cité dans la moindre publication. Il est néanmoins commercialisé [Aldlab Chemical Building Block].

1-Bromo-2-((2-(2,2-dibromovinyl)phénoxy)méthyl)benzène**13**

$C_{15}H_{11}Br_3O$
 MM = 447,0 g/mol
 Poudre blanche
 [-]

Le mode opératoire général **P-3** est appliqué en partant de **12** (3,13 g : 10,8 mmol ; 1,0 éq.), pour fournir **13** sous la forme d'une poudre blanche après recristallisation dans l'éther diisopropylique (3,91 g : 8,7 mmol ; $Rdt = 81\%$).

Tr (100 °C - 0 min - 10 °C/min) : 13,1 min.

LRMS (EI) : 450 (4 % : $M[^{81}Br_3]$) ; 448 (10 % : $M[^{79}Br^{81}Br_2]$) ; 446 (11 % : $M[^{79}Br_2^{81}Br]$) ; 444 (4 % : $M[^{79}Br_3]$) ; 369 (8 % : M - Br) ; 367 (18 % : M - Br) ; 365 (9 % : M - Br) ; 251 (13 %) ; 249 (25 %) ; 247 (12 %) ; 207 (100% : M - 3 Br) ; 171 (100 % : $CH_2-C_6H_4[^{81}Br]$) ; 169 (98 % : $CH_2-C_6H_4[^{79}Br]$).

$R_f = 0,26$ (EP).

T_f : **Exp. :** 107 – 109 °C **Litt. :** -.

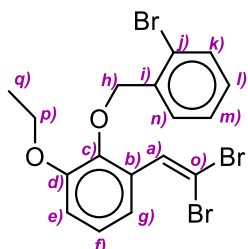
IR : 1479 et 1445 ($\nu_{C=C}$ Ar.) ; 744 (δ_{C-H} Ar., 4H adj.).

RMN ¹H (400 MHz ; CDCl₃) : 7,72 (dd ; $J_{k-l} = 7,7$ Hz ; $J_{k-m} = 1,5$ Hz ; 1H ; H-k) ; 7,71 (s ; 1H ; H-a) ; 7,60 (dd ; $J_{g-f} = 8,0$; $J_{g-e} = 1,1$ Hz ; 1H ; H-g) ; 7,51 (d ; $J_{d-e} = 7,7$ Hz ; 1H ; H-d) ; 7,36 (td ; $J_{e-d} = J_{e-f} = 7,7$ Hz ; $J_{e-g} = 1,1$ Hz ; 1H ; H-e) ; 7,31 (td ; $J_{m-l} = J_{m-n} = 8,2$ Hz ; $J_{m-k} = 1,5$ Hz ; 1H ; H-m) ; 7,21 (td ; $J_{f-g} = J_{f-e} = 7,7$ Hz ; $J_{f-d} = 1,6$ Hz ; 1H ; H-f) ; 7,01 (td ; $J_{l-k} = J_{l-m} = 7,7$ Hz ; $J_{l-n} = 0,5$ Hz ; 1H ; H-l) ; 6,91 (d ; $J_{n-m} =$ Hz ; 1H ; H-n) ; 5,17 (s ; 2H ; H-h).

RMN ¹³C/{¹H} (100 MHz ; CDCl₃) : 155,4 (C-i) ; 136,0 (C-b) ; 133,1 (C-a) ; 132,8 (C-g) ; 130,1 (C-m) ; 129,5 (C-k ou C-f) ; 128,8 (C-d) ; 127,8 (C-e) ; 125,1 (C-j) ; 122,2 (C-c) ; 121,0 (C-l) ; 112,5 (C-n) ; 90,3 (C-o) ; 69,9 (C-h).

μAnal : **Exp :** C : 40,71 ; H : 2,24.

Calc. : C : 40,31 ; H : 2,48.

2-((2-Bromobenzyl)oxy)-1-(2,2-dibromovinyl)-3-éthoxybenzène**13'**

$C_{17}H_{15}Br_3O_2$
 MM = 491,0 g/mol
 Solide blanc
 [-]

Le mode opératoire général **P-3** est appliqué en partant de **12'** (1,27 g : 3,8 mmol ; 1,0 éq.), pour fournir **13'** sous la forme d'un solide blanc (640 mg : 1,3 mmol ; $Rdt = 34\%$) après purification sur gel de silice (EP / DCM : 70 / 30).

Tr (100 °C - 0 min - 10 °C/min) : 14,1 min.

LRMS (EI) : 494 (11 % : M^[81Br₃]) ; 492 (35 % : M^[81Br₂⁷⁹Br]) ; 490 (34 % : M^[79Br₂³¹Br]) ; 488 (12 % : M^[79Br₃]) ; 413 (45 % : M - Br) ; 411 (92 % : M - Br) ; 409 (46 % : M - Br) ; 332 (98 % : M - 2Br) ; 330 (100 % : M - 2 Br) ; 215 (34 %) ; 213 (35 %) ; 171 (90 % : CH₂-C₆H₄⁸¹Br) ; 169 (98 % : CH₂-C₆H₄⁷⁹Br).

R_f = 0,22 (EP).

T_f : **Exp. :** 62 – 64 °C **Litt. :** -.

IR : 1479 et 1445 (ν_{C=C} Ar.) ; 744 (δ_{C-H} Ar., 4H adj.).

RMN ¹H (400 MHz ; CDCl₃) : 7,61 (s ; 1H ; H-a) ; 7,60 (dd ; J_{k-l} = 7,8 Hz ; J_{k-m} = 1,1 Hz ; 1H ; H-k) ; 7,55 (dd ; J_{n-m} = 7,7 Hz ; J_{n-l} = 1,7 Hz ; 1H ; H-n) ; 7,34 (td ; J_{m-l} = J_{m-n} = 7,5 Hz ; J_{m-k} = 1,1 Hz ; 1H ; H-m) ; 7,26 (d ; J_{g-f} = 7,9 Hz ; 1H ; H-g) ; 7,20 (td ; J_{l-k} = J_{l-m} = 7,7 Hz ; J_{l-n} = 1,6 Hz ; 1H ; H-l) ; 7,06 (t ; J_{f-g} = J_{f-e} = 8,1 Hz ; 1H ; H-f) ; 6,93 (dd ; J_{e-f} = 8,2 Hz ; J_{e-g} = 1,3 Hz ; 1H ; H-e) ; 5,13 (s ; 2H ; H-h) ; 4,10 (q ; J_{p-q} = 7,1 Hz ; 2H ; H-p) ; 1,45 (t ; J_{q-p} = 7,0 Hz ; 3H ; H-q).

RMN ¹³C/{¹H} (100 MHz ; CDCl₃) : 152,4 (C-d) ; 145,4 (C-j) ; 136,9 (C-i) ; 133,4 (C-a) ; 132,8 (C-k) ; 130,6 (C-n) ; 130,4 (C-b) ; 129,7 (C-l) ; 127,6 (C-m) ; 124,1 (C-f) ; 123,6 (C-c) ; 120,8 (C-g) ; 113,9 (C-e) ; 90,6 (C-o) ; 74,3 (C-h) ; 64,5 (C-p) ; 15,1 (C-q).

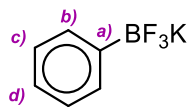
μAnal : **Exp :** C : 41,75 ; H : 2,99 **Calc. :** C : 41,85 ; H : 3,08.

P-4 **Procédure générale de synthèse de trifluoroborate de potassium 5**

D'après le mode opératoire décrit par Presset et al.²⁰⁹

Dans un ballon de 25 mL est dissous l'acide boronique (3,0 mmol ; 1,0 équ.), dans le méthanol (15 mL). A cette solution est ajoutée une solution aqueuse de KHF₂ (2,7 mL ; 4,5 M ; 4,0 équ.). Le mélange réactionnel est laissé sous agitation pendant 1 h à TA puis évaporé à sec. Les sels obtenus sont extraits à l'acétone chaud (5 × 10 mL). Les eaux mères réunies sont ensuite filtrées sur papier filtre. La concentration du filtrat sous pression réduite conduit à une suspension (~5 mL) qui est ensuite versée goutte-à-goutte à de l'éther (100 mL) à 0 °C. Il se forme instantanément un précipité qui est ensuite filtré, rincé avec un minimum d'éther puis séché pour conduire au produit désiré **5**.

²⁰⁹ : M. Presset, D. Oehlich, F. Rombouts, G. A. Molander *J. Org. Chem.* **2013**, 78, 12837 – 12843.

Phényltrifluoroborate de potassium²⁰⁹**5A**

$C_6H_5BF_3K$
 MM = 184,0 g/mol
 Poudre blanche
 [8114-69-7]

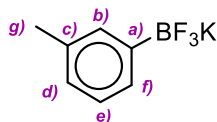
Le mode opératoire général **P-7** est appliqué en partant de l'acide phénylboronique (0,244 g : 2 mmol ; 1,0 équ.), pour fournir **5A** sous la forme d'une poudre blanche (0,372 g : 1,98 mmol ; *Rdt* = 99 %).

T_f : **Exp.** : 121 – 122 °C **Litt.** : 122 – 123 °C.

RMN ¹H (400 MHz ; DMSO *D*₆) : 7,15 – 7,04 (m ; 3H ; H-c + H-c) ; 6,84 (d ; *J*_{b-c} = 7,3 Hz ; 2H ; H-b).

RMN ¹⁹F (376 MHz ; DMSO *D*₆) : -137,2 (s large).

RMN ¹³C/{¹H} (101 MHz ; DMSO *D*₆)²¹⁰ : 132,3 (C-b) ; 126,1 (C-e) ; 125,5 (C-d) ; 21,4 (C-g).

m-Tolyltrifluoroborate de potassium²¹¹**5mB**

$C_7H_7BF_3K$
 MM = 198,0 g/mol
 Poudre blanche
 [850623-42-6]

Le mode opératoire général **P-7** est appliqué en partant de l'acide 3-méthylboronique (0,272 g : 2 mmol ; 1,0 équ.), pour fournir **5mB** sous la forme d'une poudre blanche (0,384 g : 1,9 mmol ; *Rdt* = 97 %).

T_f : **Exp.** : 234 – 241 °C **Litt.** : 226 – 230 °C / 243 – 248 °C.

IR : 3027 (ν_{C-H Ar.}) ; 1598, 1450 (ν_{C=C Ar.}) ; 955 (δ_{C-H Ar., 1 H isolé}) ; 785 (δ_{C-H Ar., 3 H adj.}).

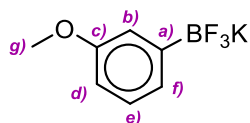
RMN ¹H (400 MHz ; DMSO *D*₆) : 7,13 (s ; 1H ; H-b) ; 7,09 (d ; *J*_{f-e} = 7,3 Hz ; 1H ; H-f) ; 6,96 (t ; *J*_{e-d} = *J*_{e-f} = 7,3 Hz ; 1H ; H-e) ; 6,82 (d ; *J*_{d-e} = 7,3 Hz ; 1H ; H-d) ; 2,21 (s ; 3H ; H-g).

RMN ¹⁹F (376 MHz ; DMSO *D*₆) : -139,0 (s large).

RMN ¹³C/{¹H} (101 MHz ; DMSO *D*₆) : 134,3 (C-c) ; 132,3 (C-b) ; 125,5 (C-d) .

²¹⁰ : Du fait du couplage ¹³C-¹⁰B et ¹³C-¹¹B, le signal du C-a des deux isotopomères est très large et peu intense à cause du caractère quadrupolaire des isotopes du bore. De ce fait il devient non détectable sur un spectre RMN ¹³C.

²¹¹ : M. Peters, M. Trobe, H. Tan, R. Kleineweischede, R. Breinbauer *Chemistry, A Eur. J.* **2013**, 19(7), 2442 – 2449.

***m*-Anisyltrifluoroborate de potassium²¹²****5mF**

$C_7H_7BF_3KO$
 MM = 214,0 g/mol
 Poudre blanche
 [438553-44-7]

Le mode opératoire général **P-7** est appliqué en partant de l'acide 3-méthoxyboronique (0,456 g : 3 mmol ; 1,0 équ.), pour fournir **5mF** sous la forme d'une poudre blanche (0,598 g : 2,8 mmol ; *Rdt* = 93 %).

T_f : **Exp.** : 173 – 175 °C **Litt.** : 188 °C.

IR : 3041 (ν_{C-H} Ar.) ; 2835 (ν_{C-H} Alk.) ; 1610, 1574, 1480, 1446 ($\nu_{C=C}$ Ar.) ; 1239 ($\nu_{C=O}$ alcoyle) ; 963 (δ_{C-H} Ar, 1 H isolé) ; 818 (δ_{C-H} Ar, 3 H adj.).

RMN ¹H (400 MHz ; DMSO *D*₆) : 7,00 (t ; $J_{e-f} = J_{e-d} = 7,5$ Hz ; 1H ; H-**e**) ; 6,90 (d ; $J_{f-e} = 7,5$ Hz ; 1H ; H-**f**) ; 6,87 (d ; $J_{b-d} = 2,8$ Hz ; 1H ; H-**b**) ; 6,58 (dd ; $J_{d-e} = 7,5$ Hz ; $J_{d-b} = 2,8$ Hz ; 1H ; H-**d**) ; 3,67 (s ; 3H ; H-**g**).

RMN ¹⁹F (376 MHz ; DMSO *D*₆) : -135,7 (s large)

RMN ¹³C/{¹H} (101 MHz ; DMSO *D*₆) : 158,0 (C-**c**) ; 127,0 (C-**e**) ; 123,9 (C-**f**) ; 116,3 (C-**b**) ; 110,7 (C-**d**) ; 54,5 (C-**g**).

²¹² : L. Navarre, R. Martinez, J.-P. Genet, S. Darses *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130(19), 6159 – 6169.

IV. Synthèse des triarylbismuths

Ce paragraphe regroupe les synthèses de triarylbismuths symétriques **1**, dont le précurseur organique n'est pas un arylbismuth.

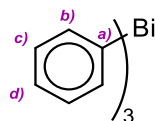
P-5 Procédure générale de synthèse de triarylbismuths *via* les réactifs de Grignard

D'après le mode opératoire inspiré de celui de Banfi et al.³⁰ modifié selon B. Cassirame²¹³

Dans un tricol de 250 mL surmonté d'une ampoule à addition et d'un réfrigérant, de la tournure de magnésium (1,93 g : 79,2 mmol ; 5,0 éq.) est recouverte avec un minimum de THF anhydre puis un ou deux cristaux de diiode sont introduits ainsi que de l'acide trifluoroacétique (150 µL). Le mélange est alors porté à reflux jusqu'à décoloration pour activer le magnésium. Une solution du dérivé bromé (71,3 mmol ; 4,5 éq.) dans le THF anhydre (72 mL) est ensuite additionnée goutte-à-goutte sur une période de 45 – 60 minutes à TA. Après totale addition, le reflux est entretenu pendant 15 – 30 minutes. Une fois la solution revenue à TA, l'organomagnésien est alors additionné (l'excès de magnésium est retenu par de la laine de verre) lentement sur une solution de trichlorure de bismuth²¹⁴ (5,04 g : 15,8 mmol ; 1,0 éq.) dans le THF (15 mL) : le mélange réactionnel devient gris et opaque. L'agitation est poursuivie toute la nuit à TA avant ajout d'une solution aqueuse saturée de NH₄Cl (50 mL). Le mélange est ensuite filtré sur célite et le lit solide est rincé avec de l'éther (3 × 30 mL). Le filtrat est transféré dans une ampoule à décanter puis dilué par de l'eau (1 × 100 mL). La phase organique est mise de côté et la phase aqueuse extraite à l'éther (2 × 50 mL). Les phases organiques réunies sont alors tour-à-tour lavées à l'eau (3 × 150 mL) et à la saumure (1 × 100 mL), avant séchage sur MgSO₄. La solution est concentrée jusqu'à un volume de 15 – 20 mL. A chaud, de l'éthanol absolu glacé (150 mL) est alors versé : un solide peut dès lors déjà précipiter. La solution/suspension est alors placée au congélateur (T = -15 °C) pendant au moins 3 h. Sauf indications contraires, la suspension ainsi obtenue est filtrée sur verre-fritté et la poudre est rincée à l'éthanol absolu glacé (3 × 20 mL). Après séchage sous vide, les triarylbismuths **1** sont obtenus purs. Dans de rares cas, une purification ultérieure est nécessaire.

²¹³ : B. Cassirame « *couplages C-C utilisant des triarylbismuthines catalysés par le PEPSI* » Thèse de l'ICMPE/ESO **2012**, 234 p.

²¹⁴ : BiCl₃ est préalablement séché sous 10 – 20 mBar à 150 °C (décapeur thermique appliqué sur le ballon au rotavapor).

Triphénylbismuth²¹⁵**1A**

$C_{18}H_{15}Bi$
 MM = 440,3 g/mol
 Poudre blanche
 [603-33-8]

En partant du bromobenzène (7,50 mL : 71,3 mmol ; 4,5 éq.) et en suivant le protocole **P-5**, on obtient **1A** sous forme d'une poudre blanche (4,88 g : 11,1 mmol ; $Rdt = 70\%$).

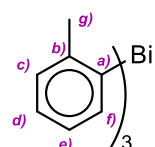
$R_f = 0,85$ (cHx / DCM : 50 / 50).

T_f : **Exp.** : 77 °C **Litt.** : 77 – 78 °C.

IR : 3040 (ν_{C-H Ar.}) ; 1564, 1470, 1424 (ν_{C=C Ar.}) ; 724, 691 (δ_{C-H Ar., 5 H adj.}).

RMN ¹H (400 MHz ; CDCl₃) : 7,75 (d ; $J_{b-c} = 8,8$ Hz ; 6H ; H-b) ; 7,39 (t ; $J_{c-b} = J_{c-d} = 8,8$ Hz ; 6H ; H-c) ; 7,33 (t ; $J_{d-c} = 8,8$ Hz ; 3H ; H-d).

RMN ¹³C/{¹H} (101 MHz ; CDCl₃) : 154,9 (C-a) ; 137,8 (C-d) ; 130,7 (C-b) ; 127,9 (C-c).

Tri-*o*-tolylbismuth²¹⁶**1oB**

$C_{21}H_{21}Bi$
 MM = 482,4 g/mol
 Poudre blanche
 [10050-08-5]

En partant du *o*-bromotoluène (8,60 mL : 71,3 mmol ; 4,5 éq.) et en suivant le protocole **P-5**, on obtient **1oB** sous la forme d'une poudre blanche (7,09 g : 14,7 mmol ; $Rdt = 93\%$).

$R_f = 0,87$ (cHx / DCM : 50 / 50).

T_f : **Exp.** : 134 – 135 °C **Litt.** : 130 – 131 °C.

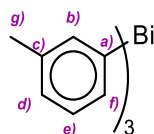
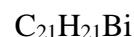
IR : 3050 (ν_{C-H Ar.}) ; 1575, 1442 (ν_{C=C Ar.}) ; 733 (δ_{C-H Ar., 4 H adj.}).

RMN ¹H (400 MHz ; CDCl₃) : 7,55 (dd ; $J_{f-e} = 7,3$ Hz ; $J_{f-d} = 1,4$ Hz ; 3H ; H-f) ; 7,35 (d ; $J_{c-d} = 7,3$ Hz ; 3H ; H-c) ; 7,28 (td ; $J_{d-e} = J_{d-c} = 7,3$ Hz ; $J_{d-f} = 1,4$ Hz ; 3H ; H-d) ; 7,07 (t ; $J_{e-f} = J_{e-d} = 7,3$ Hz ; 3H ; H-e) ; 2,45 (s ; 9H ; H-g).

RMN ¹³C/{¹H} (101 MHz ; CDCl₃) : 154,4 (C-a) ; 143,9 (C-b) ; 138,8 (C-f) ; 130,0 (C-c) ; 128,8 (C-e) ; 128,3 (C-d) ; 26,5 (C-g).

²¹⁵ : V. Stavila, J. H. Thurston, D. P. Centurion, K. W. Whitmire *Organometallics* **2007**, 26, 6864 – 6866.

²¹⁶ : C. Ludvig, M. Dolny, H.-J. Götze *Spectrochimica acta* **1997**, 53(A), 2363 – 2372.

Tri-*m*-tolylbismuth²¹⁶**1mB**

MM = 482,4 g/mol

Poudre blanche

[26919-48-2]

En partant du *m*-bromotoluène (8,60 mL : 71,3 mmol ; 4,5 éq.) et en suivant le protocole **P-4**, on obtient **1mB** sous la forme d'une poudre blanche (7,09 g : 14,7 mmol ; *Rdt* = 93 %).

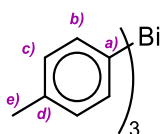
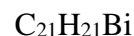
R_f = 0,84 (cHx / DCM : 50 / 50).

T_f : **Exp.** : 129 – 130 °C **Litt.** : – .

IR : 3050 (ν_{C-H Ar.}) ; 1583, 1661, 1472 (ν_{C=C Ar.}) ; 804, 766.

RMN ¹H (400 MHz ; CDCl₃) : 8,00 (s ; 3H ; H-**b**) ; 7,96 (d ; *J*_{f-e} = 7,4 ; 3H ; H-**f**) ; 7,65 (t ; *J*_{e-d} = 7,4 Hz ; 3H ; H-**e**) ; 7,56 (d ; *J*_{d-e} = 7,3 Hz ; 3H ; H-**d**) ; 2,66 (s ; 9H ; H-**g**).

RMN ¹³C/{¹H} (101 MHz ; CDCl₃) : 155,0 (C-**a**) ; 139,7 (C-**c**) ; 138,2 (C-**b**) ; 134,8 (C-**f**) ; 130,5 (C-**d**) ; 128,6 (C-**e**) ; 21,6 (C-**g**).

Tri-*p*-tolylbismuth³³**1pB**

MM = 482,4 g/mol

Poudre blanche

[5142-75-6]

En partant du *p*-bromotoluène (8,60 mL : 71,3 mmol ; 4,5 éq.) et en suivant le protocole **P-5**, on obtient **1pB** sous la forme d'une poudre blanche (6,19 g : 12,8 mmol ; *Rdt* = 81 %).

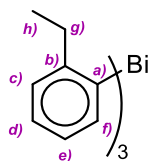
R_f = 0,84 (cHx / DCM : 50 / 50).

T_f : **Exp.** : 116 – 117 °C **Litt.** : 117 – 118 °C.

IR : 2916 (ν_{C-H Alk.}) ; 1583 ; 1485 ; 1445 (ν_{C=C Ar.}) ; 858 (δ_{C-H Ar} : 2 H adj.).

RMN ¹H (400 MHz ; CDCl₃) : 7,65 (d ; *J*_{b-c} = 7,7 Hz ; 6H ; H-**b**) ; 7,21 (d ; *J*_{c-b} = 7,7 Hz ; 6H ; H-**c**) ; 2,34 (s ; 9H ; H-**e**)

RMN ¹³C (101 MHz ; CDCl₃) : 151,5 (C-**a**) ; 137,7 (C-**d**) ; 137,5 (C-**b**) ; 131,4 (C-**c**) ; 21,6 (C-**e**).

Tris(2-éthylphényl)bismuth³³**1oC**C₂₄H₂₇Bi

MM = 524,2 g/mol

Poudre blanche

[153285-36-0]

En partant du *o*-éthyl-bromobenzène (9,00 mL : 71,3 mmol ; 4,5 éq.), en suivant le protocole **P-5**, on obtient **1oC** sous la forme d'une poudre blanche (7,00 g : 13,4 mmol ; *Rdt* = 84 %).

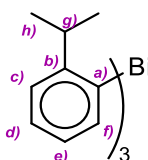
R_f = 0,88 (cHx / DCM : 50 / 50).

T_f : **Exp.** : 133 – 134 °C **Litt.** : 130 °C.

IR : 3051 (ν_{C-H Ar.}) ; 2954 (ν_{C-H Alk.}) ; 1575 (ν_{C=C Ar.}) ; 1456 (ν_{C=C Ar.}) ; 1431 (ν_{C=C Ar.}) ; 754 (δ_{C-H Ar., 4 H adj.}).

RMN ¹H (400 MHz ; CDCl₃) : 7,62 (dd ; *J*_{f-e} = 7,3 Hz ; *J*_{f-d} = 1,2 Hz ; 3H ; H-f) ; 7,42 (dd ; *J*_{c-d} = 7,3 Hz ; *J*_{c-e} = 1,3 Hz ; 3H ; H-c) ; 7,36 (td ; *J*_{d-e} = *J*_{d-c} = 7,3 Hz ; *J*_{d-f} = 1,2 Hz ; 3H ; H-d) ; 7,11 (td ; *J*_{e-f} = *J*_{e-d} = 7,3 Hz ; *J*_{e-c} = 1,3 Hz ; 3H ; H-e) ; 2,80 (q ; *J*_{g-h} = 7,5 Hz ; 6H , H-g) ; 1,27 (t ; *J*_{h-g} = 7,5 Hz ; 9H ; H-h).

RMN ¹³C/{¹H} (101 MHz ; CDCl₃) : 154,4 (C-a) ; 149,9 (C-b) ; 139,4 (C-f) ; 128,9 (C-e) ; 128,5 (C-d) ; 128,4 (C-c) ; 33,5 (C-g) ; 16,4 (C-h).

Tris(2-isopropylphényl)bismuth**1oD**C₂₇H₃₃Bi

MM = 566,5 g/mol

Poudre beige

[-]

En partant de **3oD** (6,50 mL : 42,9 mmol ; 4,5 éq.), et en suivant le mode opératoire général **P-5**, on obtient **1oD** sous la forme d'une poudre beige (3,85 g : 6,8 mmol ; *Rdt* = 72 %).

R_f = 0,88 (cHx / DCM : 50 / 50).

T_f : **Exp.** : 164 – 166 °C **Litt.** : – .

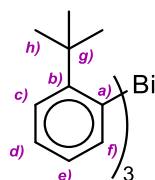
IR : 3042 (ν_{C-H Ar.}) ; 2959 (ν_{C-H Alk.}) ; 1576 (ν_{C=C Ar.}) ; 1462 (ν_{C=C Ar.}) ; 1431 (ν_{C=C Ar.}) ; 760 (δ_{C-H Ar., 4 H adj.}).

RMN ¹H (400 MHz ; CDCl₃) : 7,63 (dd ; *J*_{f-e} = 7,5 Hz ; *J*_{f-d} = 1,4 Hz ; 1H ; H-f) ; 7,47 (dd ; *J*_{c-d} = 7,8 Hz ; *J*_{c-e} = 1,4 Hz ; 1H ; H-c) ; 7,37 (td ; *J*_{e-d} = *J*_{e-f} = 7,5 Hz ; *J*_{e-c} = 1,4 Hz ; 1H ; H-e) ; 7,06 (td ; *J*_{d-c} = *J*_{d-e} = 7,3 Hz ; *J*_{d-f} = 1,4 Hz ; 1H ; H-d) ; 3,06 (hept. ; *J*_{g-h} = 6,8 Hz ; 1H ; H-g) ; 1,24 (d ; *J*_{h-g} = 6,8 Hz ; 6H ; H-h).

RMN $^{13}\text{C}/\{^1\text{H}\}$ (101 MHz ; CDCl_3) : 155,2 (C-a) ; 154,5 (C-b) ; 139,6 (C-f) ; 129,1 (C-d) ; 128,5 (C-e) ; 125,6 (C-c) ; 38,6 (C-g) ; 24,5 (C-h).

μAnal : **Exp :** C : 56,95 ; H : 5,84. **Calc. :** C : 57,24 ; H : 5,87.

Tris(2- tert-butylphényl)bismuth



1oE

$\text{C}_{30}\text{H}_{39}\text{Bi}$
MM = 608,6 g/mol
Poudre beige
[-]

En partant de **3oE** (3,50 g : 17,4 mmol ; 4,5 éq.) et en suivant le protocole **P-5**, on obtient **1oE** sous forme d'une poudre beige (1,29 g ; 2,1 mmol ; *Rdt* = 55 %).

R_f = 0,89 (cHx / DCM : 50 / 50).

T_f : **Exp. :** 199 – 202 °C **Litt. :** – .

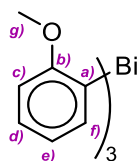
IR : 3044 ($\nu_{\text{C-H Ar.}}$) ; 2962 ($\nu_{\text{C-H Alk.}}$) ; 1572, 1476, 1452 ($\nu_{\text{C=C Ar.}}$) ; 762 ($\delta_{\text{C-H Ar.}}$, 4 H adj.).

RMN ^1H (400 MHz ; CDCl_3) : 7,92 (d ; $J_{f-e} = 7,7$ Hz ; 3H ; H-f) ; 7,66 (d ; $J_{c-d} = 7,7$ Hz ; 3H ; H-c) ; 7,31 (t ; $J_{d-c} = J_{d-e} = 7,7$ Hz ; 3H ; H-d) ; 7,03 (t ; $J_{e-d} = J_{e-f} = 7,7$ Hz ; 3H ; H-e) ; 1,42 (s ; 21 H ; H-h)

RMN ^{13}C (101 MHz ; CDCl_3) : 164,0 (C-a) ; 156,0 (C-b) ; 142,6 (C-f) ; 129,3 (C-e) ; 127,4 (C-d) ; 126,9 (C-c) ; 37,6 (C-g) ; 33,3 (C-h).

μAnal : **Exp :** C : 60,05 ; H : 6,65. **Calc. :** C : 59,20 ; H : 6,46.

Tri *o*-anisylbismuth³³



1oF

$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{BiO}_3$
MM = 530,0 g/mol
Poudre blanche
[83724-41-8]

En partant du *o*-bromoanisol (9,90 mL : 80,0 mmol ; 4,5 éq.) et en suivant le protocole **P-5**, on obtient une poudre blanche **1oF** (7,80 g : 9,20 mmol ; *Rdt* = 52 %).

R_f = 0,64 (cHx / Et_2O : 80 / 20).

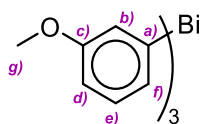
T_f : **Exp. :** 155 - 156°C **Litt. :** 153°C.

IR : 2830 ($\nu_{\text{C-H alk}}$) ; 1605 ; 1567 ; 1455 ($\nu_{\text{C=C Ar.}}$) ; 1267 ; 1175 ; 783 ; 752.

RMN ^1H (400 MHz ; CDCl_3) : 7,44 (d ; $J_{f-e} = 7,2$ Hz ; 3H ; H-f) ; 7,33 (t ; $J_{d-e} = J_{d-c} = 8,1$ Hz ; 3H ; H-d) ; 6,98 (d ; $J_{c-d} = 8,1$ Hz ; 3H ; H-c) ; 6,86 (t ; $J_{e-f} = J_{e-d} = 7,2$ Hz ; 3H ; H-e) ; 3,77 (s ; 9H ; H-g).

RMN $^{13}\text{C}/\{^1\text{H}\}$ (101 MHz ; CDCl_3) : 162,4 (C-b) ; 143,0 (C-a) ; 139,3 ; 129,3 ; 124,2 ; 109,9 ; 55,7 (C-g).

Tri *m*-anisylbismuth ³³



1mF

$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{BiO}_3$
MM = 530,0 g/mol
Poudre blanche
[95149-16-9]

En partant du *m*-bromoanisole (8,90 mL : 71,3 mmol ; 4,5 éq.) et en suivant le protocole **P-5**, on obtient une poudre blanche **1mF** (7,10 g : 13,5 mmol ; *Rdt* = 93 %).

R_f = 0,58 ($c_{\text{HX}} / \text{Et}_2\text{O}$: 80 / 20).

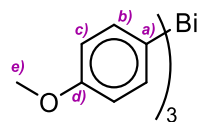
T_f : **Exp.** : 194 – 195 °C **Litt.** : 190 °C.

IR : 2918 ($\nu_{\text{C-H Alk.}}$) ; 1575 ; 1560 ; 854 ($\delta_{\text{C-H Ar.}}$: 3 H adj.).

RMN ^1H (400 MHz ; CDCl_3) : 7,38-7,33 (m ; 9H) ; 6,86 – 6,83 (m ; 3H) 3,73 (s ; 9 H ; H-g).

RMN $^{13}\text{C}/\{^1\text{H}\}$ (101 MHz ; CDCl_3) : 161,6 (C-c) ; 156,8 (C-a) ; 131,6 ; 129,9 ; 123,2 ; 113,7 ; 55,3 (C-g).

Tri *p*-anisylbismuth ³³



1pF

$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{BiO}_3$
MM = 530,0 g/mol
Poudre blanche
[33397-21-6]

En partant du *p*-bromoanisole (8,90 mL : 71,3 mmol ; 4,5 éq.) et en suivant le protocole **P-5**, on obtient une poudre blanche **1pF** (6,50 g : 13,5 mmol ; *Rdt* = 85 %).

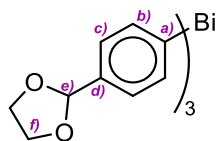
R_f = 0,58 ($c_{\text{HX}} / \text{Et}_2\text{O}$: 80 / 20).

T_f : **Exp.** : 194 – 195 °C **Litt.** : 190 °C.

IR : 2931 ($\nu_{\text{C-H Alk.}}$) ; 1605 ; 1574 ; 1485 ; 1455 ($\nu_{\text{C=C Ar.}}$) ; 828 ($\delta_{\text{C-H Ar.}}$: 2 H adj.).

RMN ^1H (400 MHz ; CDCl_3) : 7,61 (d ; $J_{\text{b-c}}$ = 8,5 Hz ; 6H ; H-b) ; 6,91 (d ; $J_{\text{c-b}}$ = 8,5 Hz ; 6H ; H-c) ; 3,79 (s ; 9H ; H-e).

RMN $^{13}\text{C}/\{^1\text{H}\}$ (101 MHz ; CDCl_3) : 159,3 (C-a) ; 145,0 (C-d) ; 138,7 (C-b) ; 116,3 (C-c) ; 55,0 (C-e).

Tris(4-[1,3]dioxolan-2-yl-phényl)-bismuth^{3I}**1pG**

$C_{27}H_{27}BiO_6$
 MM = 656,5 g/mol
 Poudre jaunâtre
 [828246-92-0]

En partant du **1pG** et en suivant le protocole **P-5**, on obtient un produit brut qui est purifié par chromatographie sur gel de silice, par dépôt liquide en tête de colonne (DCM/Et₂O 100 : 0 à DCM/Et₂O 90 : 10), pour fournir le composé final **1pG** obtenu sous forme d'une poudre jaunâtre (2,19 g : 3,34 mmol ; *Rdt* = 27 %).

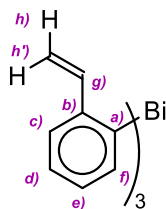
R_f = 0,18 (cHx / Et₂O : 50 / 50).

T_f : **Exp.** : 151 – 155°C **Litt.** : - °C.

IR : 2951 (ν_{C-H Ar.}) ; 2890 (ν_{C-H Alk.}) ; 1571, 1481 (ν_{C=C Ar.}) ; 1071 (ν_{C-O Acétal}) ; 809 (δ_{C-H Ar., 2 H adj.}).

RMN ¹H (400 MHz ; CDCl₃) : 7,76 (d ; J_{b-c} = 8,0 Hz ; 6H ; H-**b**) ; 7,48 (d ; J_{c-b} = 8,0 Hz ; 6H ; H-**c**) ; 5,78 (s ; 3H ; H-**e**) ; 4,16-3,99 (m ; 12H ; H-**f**).

RMN ¹³C/{¹H} (101 MHz ; CDCl₃) : 156,4 (C-**a**) ; 137,7 (C-**b**) ; 137,5 (C-**d**) ; 128,6 (C-**c**) ; 103,9 (C-**e**) ; 65,4 (C-**f**).

Tris(2-vinylphényl)bismuth**1oH**

$C_{24}H_{21}Bi$
 MM = 518,41 g/mol
 Poudre jaunâtre
 [-]

En partant de **3oH** (3,115 g : 17,02mmol ; 4,5 éq.) et en suivant le protocole **P-5**, on obtient un produit brut qui est purifié par chromatographie sur gel de silice (EP : 100, EP/DCM : 95/5, EP/DCM : 90/10, EP/DCM : 85/15, puis EP/DCM : 80/20) avec dépôt en tête de colonne par imprégnation sur silice. Le composé final **1oH** est obtenu sous forme d'une poudre jaunâtre (200 mg : 0,39 mmol ; *Rdt* = 10 %).

R_f = 0,81 (cHx / DCM : 50 / 50).

T_f : **Exp.** : 94 – 96 °C °C **Litt.** : - .

IR : 3044 (ν_{C-H Ar.}) ; 1620 (ν_{C=C Alc.monosubs.}) ; 1572, 1553, 1450 (ν_{C=C Ar.}) ; 912 (δ_{C-H Alc. monosubs.}) ; 772 (δ_{C-H Ar., 4 H adj.}).

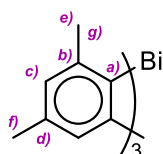
RMN ¹H (400 MHz ; CDCl₃) : 7,70 (dd ; J_{c-d} = 7,7 Hz ; J_{c-e} = 1,3 Hz ; 3H ; H-**c**) ; 7,67 (dd ; J_{f-e} = 7,7 Hz ; J_{f-d} = 1,3 Hz ; 3H ; H-**f**) ; 7,37 (td ; J_{d-c} = J_{d-e} = 7,7 Hz ; J_{d-f} = 1,3 Hz ; 3H ; H-**d**) ; 7,15 (td ; J_{e-d} = J_{e-f} = 7,7 Hz ; J_{e-c} = 1,3 Hz ; 3H ; H-**e**) ; 6,92 (dd ; J_{g-h} = 17,1 Hz ; J_{g-h} =

10,8 Hz ; 3H ; H-g) ; 5,63 (dd ; $J_{h'-g} = 17,1$ Hz ; $J_{h'-h} = 1,1$ Hz ; 3H ; H-h') ; 5,27 (dd ; $J_{h-g} = 10,8$ Hz ; $J_{h-h'} = 1,1$ Hz ; 3H ; H-h).

RMN ^{13}C (101 MHz ; CDCl_3) : 155,3 (C-a) ; 144,5 (C-b) ; 140,2 (C-g) ; 139,7 (C-f) ; 130,7 (C-e) ; 128,5 (C-d) ; 126,5 (C-c) ; 116,5 (C-h).

μAnal : **Exp :** C : 55,65 ; H : 4,05. **Calc. :** C : 55,61 ; H : 4,08.

Trimésitylbismuth ²¹⁷



1I

$\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{Bi}$
MM = 566,5 g/mol
Aiguilles beiges
[59344-64-8]

En partant du 2-bromomésitylène (10,9 g : 71,3 mmol ; 4,5 éq.) et en suivant le mode opératoire général **P-5**, on obtient le produit **1I** sous forme d'aiguilles beige, (7,52 g : 13,3 mmol ; $Rdt = 84\%$).

R_f = 0,86 (cHx / DCM : 50 / 50).

T_f : **Exp. :** 134 – 135 °C **Litt. :** 134 – 135 °C.

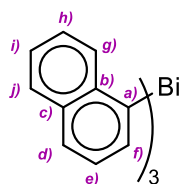
IR : 3010 ($\nu_{\text{C-H Ar.}}$) ; 2913 ($\nu_{\text{C-H Alk.}}$) ; 1593 ($\nu_{\text{C=C Ar.}}$) ; 1553 ($\nu_{\text{C=C Ar.}}$) ; 1441 ($\nu_{\text{C=C Ar.}}$) ; 842 ($\delta_{\text{C-H Ar.}}$, 1 H isolé).

RMN ^1H (400 MHz ; CDCl_3) : 6,96 (s ; 6H ; H-c) ; 2,29 (s ; 18H ; H-f) ; 2,25 (s ; 9H ; H-e)

RMN ^{13}C / $\{^1\text{H}\}$ (101 MHz ; CDCl_3) : 155,1 (C-a) ; 146,0 (C-b) ; 137,4 (C-d) ; 129,2 (C-c) ; 27,9 (C-f) ; 21,1 (C-e).

μAnal : **Exp :** C : 57,25 ; H : 6,04 **Calc. :** 57,24 ; H : 5,87 .

Tris(naphtalèn-1-yl)bismuth ²¹⁷



1J

$\text{C}_{30}\text{H}_{21}\text{Bi}$
MM = 590,5 g/mol
Poudre beige
[33397-22-7]

En partant du 1-bromonaphtalène (9,90 mL : 71,3 mmol ; 4,5 éq.) et en suivant le protocole **P-5**, on obtient le composé **1J** sous forme d'une poudre beige (6,92 g : 11,7 mmol ; $Rdt = 74\%$).

R_f = 0,75 (cHx / DCM : 50 / 50).

T_f : **Exp. :** 240 – 242 °C **Litt. :** – °C.

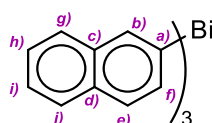
²¹⁷ : H. Gilman, H.L. Yablunsky *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, 63, 207 – 211.

IR : 3037 ($\nu_{\text{C-H Ar}}$) ; 1565 ($\nu_{\text{C=C Ar}}$) ; 1494 ($\nu_{\text{C=C Ar}}$) ; 1450 ($\nu_{\text{C=C Ar}}$) ; 789 ($\delta_{\text{C-H Ar, 3 H adj.}}$), 767 ($\delta_{\text{C-H Ar, 4 H adj.}}$).

RMN ^1H (400 MHz ; CDCl_3) : 8,13 (dd ; $J = 8,1 \text{ Hz}$; $J = 1,5 \text{ Hz}$; 3H) ; 7,97 – 7,87 (m ; 9H) ; 7,51 (tt ; $J = 7,0 \text{ Hz}$; $J = 1,5 \text{ Hz}$; 3H ; H-i ou H-h) ; 7,48 (tt ; $J = 7,0 \text{ Hz}$; $J = 1,5 \text{ Hz}$; 3H ; H-i ou H-h) ; 7,28 (dd ; $J = 8,1 \text{ Hz}$; $J = 6,8 \text{ Hz}$; 3H ; H-e).

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (101 MHz ; CDCl_3) : 154,3 (C-a) ; 138,8 (C-b) ; 138,7 ; 134,8 (^{IV}C) ; 131,1 ; 129,3 ; 129,0 ; 128,6 (C-e) ; 126,3 (C-i ou C-h) ; 125,9 (C-i ou C-h).

Tris(naphthalèn-2-yl)bismuth²¹⁷



1K

$\text{C}_{30}\text{H}_{21}\text{Bi}$
MM = 590,5 g/mol
Poudre jaunâtre
[209902-42-1]

En partant du 2-bromonaphtalène (11,4 g : 50,0 mmol ; 4,5 éq.) et en suivant le protocole **P-5**, on obtient un produit brut qui est purifié par chromatographie sur gel de silice avec un dépôt en tête de colonne par imprégnation sur silice (EP / DCM : 100 / 0 à 60 / 40) pour fournir **1K** sous forme d'une poudre jaunâtre (3,66 g : 6,2 mmol ; $Rdt = 51 \%$).

$R_f = 0,82$ (cHx / DCM : 50 / 50).

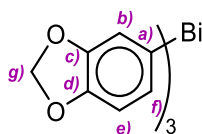
T_f : **Exp.** : 165 – 167 °C **Litt.** : – °C.

IR : 3044 ($\nu_{\text{C-H Ar}}$) ; 1573 ($\nu_{\text{C=C Ar}}$) ; 1493 ($\nu_{\text{C=C Ar}}$) ; 854 ($\delta_{\text{C-H Ar, 1 H isolé}}$) ; 814 ($\delta_{\text{C-H Ar, 2 H adj.}}$) ; 741 ($\delta_{\text{C-H Ar, 4 H adj.}}$).

RMN ^1H (400 MHz ; CDCl_3) : 8,40 (s ; 3H ; H-b) ; 7,92 – 7,82 (m ; 9H) ; 7,78 – 7,37 (m ; 3H ; H-g) ; 7,51 – 7,49 (m ; H-h + H-i).

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (101 MHz ; CDCl_3) : 152,9 (C-a) ; 137,8 (C-b) ; 135,6 (^{IV}C) ; 134,5 (C-f) ; 133,0 (^{IV}C) ; 128,9 ; 128,1 ; 127,9 (C-g) ; 126,2 (2 C ; C-h + C-i).

Tris(benzo[d][1,3]dioxol-5-yl)bismuth²¹⁸



1L

$\text{C}_{30}\text{H}_{21}\text{Bi}$
MM = 590,5 g/mol
Poudre jaunâtre
[146096-41-5]

En partant du 5-bromobenzo[d][1,3]dioxole (8,60 mL : 71,3 mmol ; 4,5 éq.) et en suivant le protocole **P-5**, on obtient une poudre blanche **1L** (1,37 g ; 2,4 mmol ; $Rdt = 15 \%$).

²¹⁸ : M.L.N. Rao, N. V. Murty *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, 12, 2177 – 2186.

$R_f = 0,50$ (cHx / DCM : 50 / 50).

T_f : **Exp.** : 158 – 161 °C **Litt.** : – °C.

IR : 2893 (ν_{C-H Alk.}) ; 1572 (ν_{C=C Ar.}) ; 1471 (ν_{C=C Ar.}) ; 1223 (ν_{C-O}) ; 930 (δ_{C-H Ar, 1 H isolé.}) ; 805 (δ_{C-H Ar, 2 H adj.}).

RMN ¹H (400 MHz ; CDCl₃) : 7,18 (d ; $J_{b-f} = 1,0$ Hz ; 3H ; H-b) ; 7,17 (dd ; $J_{f-e} = 7,1$ Hz ; $J_{f-b} = 1,0$ Hz ; 3H ; H-f) ; 6,87 (d ; $J_{e-f} = 7,1$ Hz ; 3H ; H-e) ; 5,92 (s ; 6H ; H-g).

RMN ¹³C/{¹H} (101 MHz ; CDCl₃) : 150,6 (^{IV}C) ; 147,8 (C-a) ; 147,6 (^{IV}C) ; 131,0 ; 117,4 ; 111,3 ; 100,7 (C-g).

P-6

Procédure générale de synthèse de triarylbismuths *via* des lithiens

❖ Méthode A : Formation du lithien par échange brome / lithium

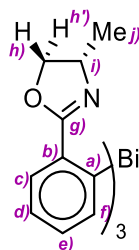
Dans un tube de Schlenck préalablement séché sous flux d'argon au décapeur thermique, le dérivé bromé (15,3 mmol ; 3,1 éq.) est dissous dans du THF anhydre (30 mL). Le milieu réactionnel est refroidi à -78 °C à l'aide d'un bain acétone / N₂ liquide. Ensuite une solution de *n*BuLi dans l'hexane à 1,6 M (9,5 mL : 15,3 mmol ; 3,1 éq.) est rapidement ajoutée. La solution est agitée durant 30 min. Une fois la température du bain remontée aux environ de -50 °C, BiCl₃ (1,55 g : 5 mmol ; 1 éq.) est ajouté, puis on laisse le mélange revenir progressivement à TA. La solution est ensuite transvasée dans un ballon de 100 mL puis concentrée sous PR. Le résidu obtenu est ensuite extrait plusieurs fois au toluène (5 × 10 mL). Les fractions de toluènes sont réunies, filtrées sur papier filtre et concentrées sous PR jusqu'à un volume de ~10 mL. Ensuite 10 mL d'éther de pétrole sont ajoutés, et la suspension est placée à -25 °C pendant une nuit avant d'être rapidement filtrée sur verre fritté, préalablement refroidi à -25 °C. Le solide est lavé avec de l'éther de pétrole glacé (2 × 5 mL) puis séché sous vide pour fournir le produit final.

❖ Méthode B : Formation du lithien par déprotonation dirigée

Dans un tube de Schlenck préalablement séché sous flux d'argon au décapeur thermique, le dérivé à déprotoner (20,0 mmol ; 3,3 éq.) est dissous dans du THF anhydre (100 mL). Le milieu réactionnel est refroidi à 0°C à l'aide d'un bain de glace. Ensuite une solution de *n*BuLi dans l'hexane à 1,6 M (12,5 mL : 20,0 mmol ; 3,3 éq.) est rapidement ajoutée. La solution est agitée durant 30 min. BiCl₃ (1,89 g : 6 mmol ; 1 éq.) est ajouté, puis on laisse le mélange revenir progressivement à TA. L'excès de lithien est neutralisé par de l'éthanol absolu (2 mL). Le mélange réactionnel est ensuite concentré sous PR. Le résidu obtenu est

ensuite extrait plusieurs fois avec du toluène (5×10 mL). Les fractions de toluène sont réunies, filtrées sur papier filtre et concentrées sous PR pour conduire au produit final.

Tris(4-(4-méthyl-4,5-dihydrooxazol-2-yl)phényl)bismuth



1oM

$C_{30}H_{30}N_3O_3Bi$
MM = 689,6 g/mol
Poudre blanche
[-]

En partant de (*S*)-4-méthyl-2-phényl-4,5-dihydrooxazole (2,41 g : 15,3 mmol ; 3,1 éq.) et en suivant le protocole **P-6 (méthode B)**, on obtient **1oM** sous forme d'une poudre blanche (0,135 g : 0,20 mmol ; *Rdt* = 4 %).

R_f = 0,28 (DCM).

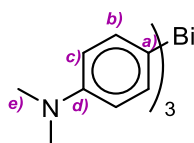
T_f : Exp. : 142 - 143 °C Litt. : - .

RMN 1H (400 MHz ; $CDCl_3$) : 8,78 (dd ; $J_{f-e} = 7,5$ Hz ; $J_{f-d} = 1,2$ Hz ; 3H ; H-f) ; 7,99 (dd ; $J_{c-d} = 7,5$ Hz ; $J_{c-e} = 1,2$ Hz ; 3H ; H-c) ; 7,67 (td ; $J_{e-f} = J_{e-d} = 7,5$ Hz ; $J_{e-c} = 1,2$ Hz ; 3H ; H-e) ; 7,45 (td ; $J_{d-c} = J_{d-e} = 7,5$ Hz ; $J_{d-f} = 1,2$ Hz ; 3H ; H-d) ; 4,58 (dd ; $J_{h-i} = 9,3$ Hz ; $J_{h-h'} = 8,3$ Hz ; 3H ; H-h) ; 4,36 (ddq ; $J_{i-h} = 9,3$ Hz ; $J_{i-h'} = 7,2$ Hz ; $J_{i-j} = 6,6$ Hz ; 3H ; H-i) ; 4,08 (dd ; $J_{h'-h} = 8,3$ Hz ; $J_{h'-i} = 7,2$ Hz ; 3H ; H-h') ; 1,33 (d ; $J_{j-i} = 6,6$ Hz ; 9H ; H-j).

RMN ^{13}C /{ 1H } (101 MHz ; $CDCl_3$) : 188,5 (C-a) ; 173,9 (C-g) ; 139,0 (C-f) ; 136,0 (C-e) ; 132,5 (C-b) ; 130,5 (C-c) ; 127,8 (C-d) ; 75,4 (C-h) ; 61,0 (C-i) ; 21,8 (C-j).

HRMS (m/z) : calc. pour $(M+Na^+)$: 712,19891 ; **exp.** : 712,19887 $\Delta M/M < 2$ ppm

Tris(4-diméthylaminophényl)bismuth²¹⁹



1pN

$C_{24}H_{30}N_3Bi$
MM = 569,5 g/mol
Poudre blanc cassé
[146096-43-7]

En partant de *p*-bromodiméthylaniline (3,06 g : 15,3 mmol ; 3,1 éq.) et en suivant le protocole **P-6 (méthode A)**, on obtient **1pN** sous forme d'une poudre (1,33 g : 2,35 mmol ; *Rdt* = 47 %).

R_f = 0,12 (DCM).

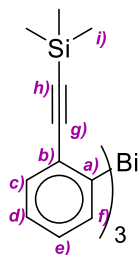
IR : 3054 (ν_{C-H} Ar.) ; 3025 (ν_{C-H} Ar.) ; 2962 (ν_{C-H} Alk.) ; 2930 (ν_{C-H} Alk.) ; 2870 (ν_{C-H} Alk.) ; 1486 ($\nu_{C=C}$ Ar.) ; 1454 ($\nu_{C=C}$ Ar.) ; 1391 (δ_{C-H} Alk.) ; 1186 ; 811 (δ_{C-H} Ar. 2H adj.).

²¹⁹ : J. P. Parrish, T. V. Hughes, I. Hwang, D. L. Boger *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*(1), 80 – 81.

RMN ^1H (400 MHz ; CDCl_3) : 7,68 (d ; $J_{\text{b-c}} = 7,8$ Hz ; 6H ; H-b) ; 7,23 (d ; $J_{\text{c-b}} = 7,8$ Hz ; 6H ; H-c) ; 2,20 (s ; 6H ; H-e).

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (101 MHz ; CDCl_3) : 151,5 (C-d) ; 143,8 (C-a) ; 137,7 (C-b) ; 130,2 (C-c) ; 40,3 (C-e).

Tris(2-((triméthylsilyl)éthynyl)phényl)bismuth



1oO

$\text{C}_{33}\text{H}_{39}\text{BiSi}_3$
MM = 728,9 g/mol
Solide jaune clair
[-]

En partant du [(2-bromophényl)éthynyl](triméthyl)silane (2,13 mL : 10,0 mmol ; 3,1 éq.) et en suivant le protocole **P-6 (méthode A)**, on obtient un produit brut qui est purifié par chromatographie sur gel de silice (EP / DCM : 100 / 0 à 50 / 50) avec dépôt liquide. **1oO** est obtenu sous forme d'un solide jaune clair (0,746 g : 1,02 mmol ; $Rdt = 32$ %).

$R_f = 0,89$ (EP / Et_2O : 95 / 5).

T_f : **Exp. :** 133 - 135 °C **Litt. :** -.

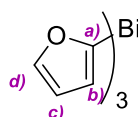
IR: 3038 ($\nu_{\text{C-H Ar}}$) ; 2957 ($\nu_{\text{C-H Alk}}$) ; 2151 ($\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$) ; 1571, 1445, 1431 ($\nu_{\text{C}=\text{C Ar}}$) ; 838, 754 ($\delta_{\text{C-H Ar}}$, 4 H adj.).

RMN ^1H (400 MHz ; CDCl_3) : 7,66 (dd ; $J_{\text{f-e}} = 7,5$ Hz ; $J_{\text{f-d}} = 1,5$ Hz ; 3H ; H-f) ; 7,60 (dd ; $J_{\text{c-d}} = 7,6$ Hz ; $J_{\text{c-e}} = 1,4$ Hz ; 3H ; H-c) ; 7,30 (td ; $J_{\text{d-c}} = J_{\text{d-e}} = 7,5$ Hz ; $J_{\text{d-f}} = 1,5$ Hz ; 3H ; H-d) ; 7,23 (td ; $J_{\text{e-d}} = J_{\text{e-f}} = 7,4$ Hz ; $J_{\text{e-c}} = 1,5$ Hz ; 3H ; H-e), 0,11 (s ; 27 H ; H-j).

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (101 MHz ; CDCl_3) : 163,7 (C-a) ; 138,1 (C-f) ; 132,0 (C-c) ; 131,5 (C-e) ; 130,4 (C-b) ; 127,7 (C-d) ; 107,3 (C-g) ; 96,8 (C-h) ; -0,08 (C-j)

HRMS (m/z) : calc. pour $(\text{M}+\text{Na}^+)$: 751,205575 ; exp. : 751,206705 $\Delta\text{M}/\text{M} < 2$ ppm

Tris(2-furyl)bismuth³³



1P

$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{BiO}_3$
MM = 410,2 g/mol
Poudre marron-beige
[409364-92-7]

En partant du furane (1,41 mL : 20,0 mmol ; 3,1 éq.) et en suivant le protocole **P-6 (Méthode B)**, on obtient **1P** sous forme d'une poudre (1,044 g : 2,55 mmol ; $Rdt = 42$ %).

$R_f = -$: composé se dégradant sur la silice.

T_f : **Exp. :** > 255°C (décomposition) **Litt. :** -.

IR : 3135 (ν_{C-H Ar.}) ; 1644 ; 1541 ; 1435 (ν_{C=C Ar.}) ; 781 (δ_{C-H Ar, 3 H adj.}).

RMN ¹H (400 MHz ; CDCl₃) : 7,71 (dd ; J_{d-c} = 1,6 Hz ; J_{d-b} = 0,7 Hz ; 3H ; H-d) ; 6,69 (dd ; J_{b-c} = 3,3 Hz ; J_{b-d} = 0,7 Hz ; 3H ; H-b) ; 6,51 (dd ; J_{c-b} = 3,3 Hz ; J_{c-d} = 1,6 Hz ; 3H ; H-c).

RMN ¹³C/{¹H} (101 MHz ; CDCl₃) : 167,9 (C-a) ; 148,3 (C-d) ; 124,8 (C-b) ; 111,4 (C-c).

P-7 Procédure générale de synthèse de triarylbismuths **1** via les organozinciques de Gosmini

Le mode opératoire détaillé ci-dessous est inspiré de celui d'Urgin et al.³³

Préparation de l'organozincique de Gosmini²²⁰:

Dans un ballon de 100 mL sont introduits tour à tour, MeCN (40 mL), l'étalon interne, nC₁₁H₂₃ (400 µL), le zinc en poudre (6 g : 91,6 mmol ; 3,1 éq.), le chlorure d'allyle (2 mL : 24,4 mmol ; 0,8 éq.) puis CF₃CO₂H (400 µL ; 5,2 mmol ; 0,2 éq.). La solution est portée momentanément à reflux à l'aide d'un décapeur thermique : le zinc en poudre change d'aspect. Revenue à TA à l'aide d'un bain d'eau, le dérivé bromé (30 mmol ; 1 éq.) est rajouté. Le prélèvement P₀ (0,1 mL) est effectué. On ajoute ensuite CoBr₂ (1,336 g : 6 mmol ; 20 mol%). La réaction se met progressivement à monter en température. Au bout d'une demi-heure, le prélèvement P_∞ est effectué.

Dosage de l'organozincique via une iodolyse par les techniques d'étalon interne en CPG.

Chaque prélèvement est aussitôt additionné à une solution étherée (2 mL) d'iode en excès (2 grains : persistance de la couleur brune) dans un tube à hémolyse pourvu d'un bouchon à vis. L'excès d'iode est détruit par ajout d'une solution aqueuse saturée en thiosulfate de sodium (3 mL). Cette dernière est extraite à l'AcOEt (2 mL). La phase supérieure (organique) est analysée (1 µL) par CPG. Le rendement CPG (taux de conversion du dérivé halogéné en organozincique²²¹) est obtenu selon la formule ci-contre en introduisant les aires des pics des deux chromatogrammes.

$$Rdt_{CPG}(\%) = \frac{A_{Ar-I}^{P_{\infty}} / A_{ét.int.}^{P_{\infty}}}{A_{Ar-Br}^{P_0} / A_{ét.int.}^{P_0}} \times 100$$

Réaction entre le zincique et BiCl₃ :

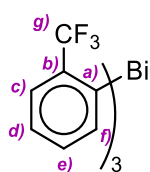
BiCl₃ anhydre (1,0 éq.) est placé dans un ballon de 100 mL. Le volume calculé de solution titrée et décantée contenant le zincique est prélevé (3,5 éq. calculé par rapport au

²²⁰ : H. Fillon, C. Gosmini, J. Périchon *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3867 – 3870.

²²¹ : Ce calcul dérive de trois approximations : **1** - les coefficients de réponse du dérivé iodé et bromé sont les mêmes (légitime vu le détecteur utilisé : fid) ; **2** - la solubilité de l'arylzinc est suffisante et celui-ci ne décante pas en même temps que le zinc en excès (ce n'est pas le cas pour les fonctions -CN) ; **3** - la iodolyse de l'organozincique est totale et il n'y a pas de réactions parasites d'hydrolyse minorant le Rdt CPG.

rendement CPG et les quantités bromures aromatiques mis en jeu dans le volume d'acétonitrile) et introduit dans le ballon. La solution résultante est agitée à TA pendant une nuit avant l'ajout d'une solution aqueuse saturée en NH_4Cl (1×50 mL). La phase aqueuse est ensuite extraite à l'éther (2×40 mL). La phase organique est alors lavée tour à tour avec de l'eau (2×40 mL) et de la saumure (2×50 mL). Séchée sur MgSO_4 et concentrée sous PR, la phase organique fournit un résidu qui est purifié par chromatographie sur gel de silice. La concentration sous PR des fractions contenant le produit fournit les triarylbi-muths **1** souhaités.

Tris(2-(trifluorométhyl)phényl)bismuth²²²



1oQ

$\text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{BiF}_9$
MM = 644,3 g/mol
Poudre jaunâtre
[95149-20-5]

En partant de l'*o*-bromo(trifluorométhyl)benzène (4,10 mL : 30,0 mmol ; 1 éq.) et en suivant le protocole **P-7**, on obtient un produit brut qui est purifié par chromatographie sur gel de silice (EP / DCM : 100 / 0 à 80 / 20) avec dépôt en tête de colonne par imprégnation sur silice. **1oQ** est obtenu sous forme d'une poudre jaunâtre (1,99 g : 3,09 mmol ; *Rdt* = 53 %).

R_f = 0,89 (EP/ DCM : 50 / 50).

T_f : **Exp.** : 120 – 122°C **Litt.** : – °C

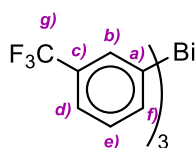
IR : 1584, 1461, 1437 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$ Ar.) ; 770 ($\delta_{\text{C}-\text{H}}$ Ar, 4 H adj.).

RMN ^1H (400 MHz ; CDCl_3) : 7,88 (d ; $J_{\text{c-d}} = 7,7$ Hz ; 3H ; H-c) ; 7,76 (d ; $J_{\text{f-e}} = 7,7$ Hz ; 3H ; H-f) ; 7,56 (t ; $J_{\text{d-c}} = J_{\text{d-e}} = 7,7$ Hz ; 3H ; H-d) ; 7,03 (t ; $J_{\text{e-d}} = J_{\text{e-f}} = 7,7$ Hz ; 3H ; H-e).

RMN ^{19}F (376 MHz ; CDCl_3) : -58,3 (s ; 9F ; F-g).

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (101 MHz ; CDCl_3) : 160,6 (C-a) ; 140,8 (C-f) ; 135,9 (q ; $^2J_{\text{C-b-F}} = 30,2$; C-b) ; 134,8 (C-e) ; 128,3 (C-d) ; 127,1 (q ; $^3J_{\text{C-c-F}} = 4,9$; C-c) ; 125,4 (q ; $^1J_{\text{C-g-F}} = 274,6$; C-g)

²²² : M. Urano, S. Wada, H. Suzuki *Chem. Comm.* **2003**, 10, 1202 – 1203.

Tris (3-(trifluorométhyl)phényl)bismuth³³**1mQ**

MM = 644,3 g/mol

Huile cristallisante incolore

[121899-80-7]

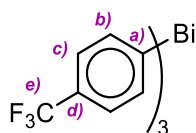
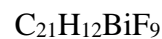
En partant du *m*-bromo(trifluorométhyl)benzène (4,20 mL : 30,0 mmol ; 1 éq.) et en suivant le protocole **P-7**, on obtient un produit brut qui est purifié par chromatographie sur gel de silice (EP/DCM : 100 / 0 à 80 / 20) avec dépôt en tête de colonne par imprégnation sur silice. **1mQ** est obtenu sous forme d'une poudre jaunâtre (2,87 g : 4,40 mmol ; *Rdt* = 89 %).

R_f = 0,69 (DCM).

RMN ¹H (400 MHz ; CDCl₃) : 8,03 (s ; 3H ; H-**b**) ; 7,91 (d ; *J_{f-e}* = 7,3 Hz ; 3H ; H-**f**) ; 7,63 (d ; *J_{d-e}* = 7,8 Hz ; 3H ; H-**d**) ; 7,55 (t ; *J_{e-f}* = *J_{e-d}* = 7,5 Hz ; 3H ; H-**e**).

RMN ¹⁹F (376 MHz ; CDCl₃) : - 62,8 (s ; 9F ; F-**g**).

RMN ¹³C/{¹H} (101 MHz ; CDCl₃) : 156,2 (C-**a**) ; 140,7 (C-**f**) ; 133,9 (q ; ³*J_{C-b-F}* = 4 Hz ; C-**b**) ; 132,8 (q ; ²*J_{C-c-F}* = 32 Hz ; C-**c**) ; 131,1 (s ; C-**e**) ; 124,2 (q ; ¹*J_{C-g-F}* = 272 Hz ; C-**g**) ; 125,3 (q ; ³*J_{C-d-F}* = 4 Hz ; C-**d**).

Tris (4-(trifluorométhyl)phényl)bismuth**1pQ**

MM = 644,3 g/mol

Huile cristallisante incolore

[109541-76-6]

En partant du *p*-bromo(trifluorométhyl)benzène (4,20 mL : 30,0 mmol ; 1 éq.) et en suivant le protocole **P-7**, on obtient un produit brut qui est purifié par chromatographie sur gel de silice (EP / DCM : 100 / 0 à 80 / 20) avec dépôt en tête de colonne par imprégnation sur silice. **1mQ** est obtenu sous forme d'une poudre jaunâtre (2,42 g : 3,76 mmol ; *Rdt* = 89 %).

R_f = 0,69 (DCM).

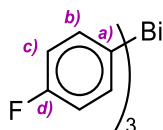
T_f : **Exp.** : 141 – 143°C **Litt.** : 143 °C

IR : 2922, 595, 1390, 956, 821, 767.

RMN ¹H (400 MHz ; CDCl₃) : 7,88 (d, *J_{c-b}* = 7,9 Hz ; 6H ; H-**c**) ; 7,68 (d, *J_{b-c}* = 7,9 Hz ; 6H ; H-**b**).

RMN ¹⁹F (376 MHz ; CDCl₃) : - 63,7 (s ; 9F ; F-**e**).

RMN ¹³C/{¹H} (101 MHz ; CDCl₃) : 159,9 (C-**a**) ; 137,8 (C-**b**), 130,5 (q ; ²*J_{C-d-F}* = 32 Hz ; C-**d**) , 127,3 (q ; ³*J_{C-c-F}* = 3,7 Hz ; C-**c**). ; 124,2 (q ; ¹*J_{C-e-F}* = 273 Hz ; C-**e**).

Tris(4-fluorophényl)bismuth³³**1pR**

$C_{18}H_{12}BiF_3$
 MM = 494,3 g/mol
 Solide blanc
 [437-29-6]

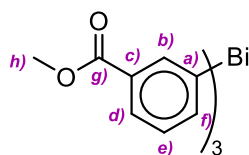
En partant du *p*-bromofluorobenzène (2,20 mL : 20,0 mmol ; 1 éq.) et en suivant le protocole **P-7**, on obtient un produit brut qui est purifié par chromatographie sur gel de silice (EP) avec dépôt en tête de colonne par imprégnation sur silice. Le composé final **1pR** est obtenu sous forme d'un solide blanc (1,34 g : 2,71 mmol ; *Rdt* = 92 %).

T_f : **Exp.** : 90 – 92°C **Litt.** : 93 – 94 °C

RMN ¹H (400 MHz ; CDCl₃) : 7,68 – 7,65 (m ; 6H ; H-**b** ou H-**c**) ; 7,10 – 7,08 (m ; 6H ; H-**b** ou H-**c**).

RMN ¹⁹F/{¹H} (376 MHz ; CDCl₃) : - 112,7 (s ; 3F ; F-**d**).

RMN ¹³C/{¹H} (101 MHz ; CDCl₃) : 163,0 (d ; ¹J_{C-d-F} = 247 Hz ; C-**d**) , 149,7 (C-**a**) ; 139,3 (d ; ³J_{C-b-F} = 7,0 Hz ; C-**b**) ; 118,2 (d ; ²J_{C-c-F} = 20 Hz ; C-**c**).

3,3',3''-Bismuthtriytribenzoate de triméthyle³³**1mS**

$C_{24}H_{21}BiO_6$
 MM = 614,4 g/mol
 Poudre blanche
 [1365529-58-3]

En partant du *m*-bromobenzoate de méthyle (6,40 g : 29,5 mmol ; 1 éq.) et en suivant le protocole **P-7**, on obtient un produit brut qui est purifié par chromatographie sur gel de silice (DCM / EdE : 100 / 0 à 90 / 10) avec dépôt en tête de colonne par imprégnation sur silice.

1mQ est obtenu sous forme d'une poudre blanche (1,64 g : 2,67 mmol : *Rdt* = 16 %).

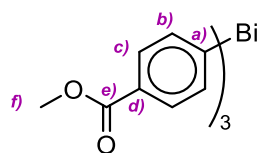
R_f = 0,19 (DCM).

T_f : **Exp.** : 143-145°C **Litt.** : 144 °C

IR : 1714 (ν_{C=O} ester) ; 1562 (ν_{C=C} Ar.) ; 1431 (ν_{C=C} Ar.) ; 1259 ; 1113 ; 737 (δ_{C-H} Ar. : 3H_{adj}).

RMN ¹H (400 MHz ; CDCl₃) : 8,45 (s ; 3H ; H-**b**) ; 8,00 (d ; J_{d-e} = 7,8 Hz ; 3H ; H-**d**) ; 7,87 (d ; J_{f-e} = 7,2 Hz ; 3H ; H-**f**) ; 7,47 (t ; J_{e-d} = 7,6 Hz ; 3H ; H-**e**) ; 3,87 (s ; 9H ; H-**h**).

RMN ¹³C/{¹H} (101 MHz ; CDCl₃) : 167,3 (C-**g**) ; 155,4 (C-**a**) ; 142,0 (C-**d**) ; 138,3 (C-**b**) ; 132,0 (C-**c**) ; 130,8 (C-**e**) ; 129,4 (C-**f**) ; 52,1 (C-**h**).

4,4',4''-Bismuthtriytribenzoate de triméthyle³³**1pS**

$C_{24}H_{21}BiO_6$
 MM = 614,4 g/mol
 Poudre blanche
 [1365529-59-4]

En partant du *p*-bromobenzoate de méthyle (6,40 g : 29,5 mmol ; 1 éq.) et en suivant le protocole **P-7**, on obtient un produit brut qui est purifié par chromatographie sur gel de silice (EP/DCM : 100/0 à 80/20) avec dépôt en tête de colonne par imprégnation sur silice. Le composé final **1pS** est obtenu sous forme d'une poudre blanche (1,64 g : 2,67 mmol : *Rdt* = 92 %).

R_f = 0,19 (DCM).

T_f : Exp. : 169-170°C Litt. : 172 °C

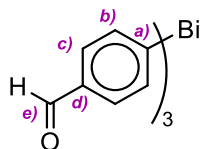
IR : 1708 ($\nu_{C=O}$ ester) ; 1581 ($\nu_{C=C}$ Ar) ; 1431 ($\nu_{C=C}$ Ar) ; 1283 ; 1113 ; 749 ; 693.

RMN ¹H (400 MHz ; CDCl₃) : 8,03 (d ; J_{c-b} = 8,0 Hz ; 6H ; H-c) ; 7,80 (d ; J_{b-c} = 8,0 Hz ; 6H ; H-b) ; 3,92 (s ; 9H ; H-f).

RMN ¹³C (101 MHz ; CDCl₃) : 167,2 (C-e) ; 161,8 (C-a) ; 137,5 (C-b) ; 131,3 (C-c) ; 129,9 (C-d) ; 52,2 (C-f).

V. Réaction sur des triarylbismuths symétriques

Ce paragraphe regroupe les synthèses d'arylbismuth, dont le précurseur est un triarylbismuth symétriques **1**.

Tris (4-formyl-phényl)-bismuth**1pT**

$C_{21}H_{15}BiO_3$
 MM = 524,3 g/mol
 Poudre blanche
 [146800-14-8]

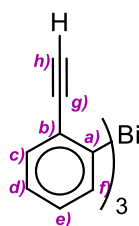
A une solution de **1pG** (200 mg : 0,30 mmol ; 1,0 éq.) dans l'acétone (1 mL) on ajoute quelques gouttes d'eau (0,50 mL) et une solution de HCl 1 M (0,20 mL). Après 3 h d'agitation à TA, la solution est diluée avec de l'eau (50 mL) et extraite avec de l'éther (3 × 100 mL). Les phases organiques réunies sont ensuite tour à tour lavées avec une solution aqueuse concentrée de thiosulfate de sodium (1 × 100 ml) puis à l'eau (3 × 100 mL) et à la

saumure (100 mL). Séchées sur MgSO_4 et concentrées sous PR, elles fournissent une poudre blanche, **1pT** (157 mg ; 0,29 mmol ; $Rdt = 99\%$).

RMN ^1H (400 MHz ; CDCl_3) : 10,00 (s ; 3H ; H-e) ; 7,93 ($^{\text{AB}}\text{d}$; $J_{\text{b-c}} = 8,2$ Hz ; 6H ; H-b ou c) ; 7,90 ($^{\text{AB}}\text{d}$; $J_{\text{b-c}} = 8,2$ Hz ; 6H ; H-b ou c).

RMN ^{13}C (101 MHz ; CDCl_3) : 192,4 (C-e) ; 164,4 (C-a) ; 138,1 (C-b) ; 136,1 (C-d) ; 131,5 (C-c).

Tris (2-éthynylphényl)bismuth



1oU

$\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{Bi}$

MM = 512,4 g/mol

Poudre blanche

[-]

Dans un ballon de 25 mL, le composé **1oO** (0,462 g ; 0,63 mmol ; 1 éq.) est dissous dans du THF (9 mL) refroidi à 0°C à l'aide d'un bain de glace. Une solution de TBAF dans le THF 1 M (4 mL : 4 mmol ; 6,3 éq.) est ensuite ajoutée goutte-à-goutte à l'aide d'une seringue. Une fois l'ajout terminé, le milieu réactionnel est laissé sous agitation à T.A. durant 2 heures. Ensuite le mélange est transvasé dans une ampoule à décanter puis dilué dans de l'éther diéthylique (50 mL). La phase organique est alors lavée à l'eau (3×25 mL) et à la saumure (1×25 mL). La phase organique est ensuite séchée sur MgSO_4 puis concentrée sous pression réduite. Le brut obtenu est purifié sur gel de silice (EP/EDE 100 : 0 à 97 : 3) et on obtient le composé **1oU** sous forme d'un solide (0,281 g ; 0,55 mmol ; $Rdt = 86\%$).

$R_f = 0,53$ (EP / EDE : 95 / 5).

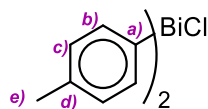
T_f : **Exp. :** 160 – 162 $^\circ\text{C}$ **Litt. :** - .

IR : 3266 ($\nu_{\text{C-H}}$ Alcyne) ; 3058 ($\nu_{\text{C-H}}$ Ar.) ; 2956 ($\nu_{\text{C-H}}$ Alk.) ; 2151 ($\nu_{\text{C=C}}$ Alc.) ; 1573, 1447, 1428 ($\nu_{\text{C=C}}$ Ar.) ; 755 ($\delta_{\text{C-H}}$ Ar, 4 H adj.).

RMN ^1H (400 MHz ; CDCl_3) : 7,58 (m ; 6H ; H-c et H-f) ; 7,24 (td ; $J_{\text{d-c}} = J_{\text{d-e}} = 7,5$ Hz ; $J_{\text{d-f}} = 1,5$ Hz 3H ; H-d) ; 7,19 (td ; $J_{\text{e-d}} = J_{\text{e-f}} = 7,5$ Hz ; $J_{\text{e-c}} = 1,5$ Hz 3H ; H-e) ; 3,08 (s ; 3H ; H-h)

RMN ^{13}C / $\{^1\text{H}\}$ (101 MHz ; CDCl_3) : 163,1 (C-a) ; 138,2 (C-c ou C-f) ; 133,0 (C-c ou C-f) ; 131,9 (C-e) ; 129,4 (C-b) ; 127,9 (C-d) ; 85,6 (C-g) ; 79,6 (C-h).

HRMS (m/z) : calc. pour $(\text{M}+\text{H}^+)$: 513,105051 ; exp. : 513,104248 $\Delta\text{M}/\text{M} < 2$ ppm

Chlorure de di-*p*-tolylbismuth**6**

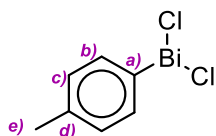
$C_{14}H_{14}BiCl$
 MM = 426,7 g/mol
 Poudre blanche
 [51752-29-5]

A une solution de **1pB** (0,482 g : 1 mmol ; 2,0 éq.) dans l'éther diéthylique anhydre (10 mL) à 0 °C, le trichlorure de bismuth (0,158 g : 0,5 mmol ; 1,0 éq.) est ajouté par petite portion. Un précipité blanc se forme alors. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation pendant 1 heure, à 0°C et protégé des rayonnements UV par un papier aluminium. Ensuite le solide est filtré sur büchner, rincé plusieurs fois à l'éther diéthylique puis séché sous vide pour fournir **6** sous forme d'une poudre blanche (0,480 g : 1,13 mmol ; *Rdt* = 75 %).

T_f : **Exp.** : 181 – 183 °C **Litt.** : 185 °C.

RMN ¹H (300 MHz ; DMSO *D*₆) : 8,12 (d ; *J*_{b-c} = 7,9 Hz ; 4H ; H-b) ; 7,41 (d ; *J*_{c-b} = 7,9 Hz ; H-c) ; 2,25 (s ; 6H ; H-e)

RMN ¹³C/{¹H} (151 MHz ; DMSO *D*₆) : 137,6 (C-a) ; 137,5 (C-b) ; 132,3 (C-c) ; 131,5 (C-d) ; 21,6 (C-e).

Dichlorure de *p*-tolylbismuth**7**

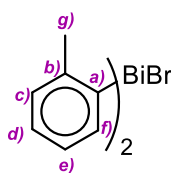
$C_7H_7BiCl_2$
 MM = 371,0 g/mol
 Poudre jaune
 [108202-19-3]

A une solution de trichlorure de bismuth (0,632 g : 2 mmol ; 2,0 éq.) dans l'éther diéthylique anhydre (12 mL) sous une vive agitation à 0°C, est ajouté très lentement une solution de **1pB** (0,482 g : 1 mmol ; 1,0 éq.) dans l'éther anhydre (8 mL). Un précipité jaune se forme. Le mélange réactionnel est laissé sous vive agitation pendant 1 h, à 0 °C et protégé des rayonnements UV par un papier aluminium. Ensuite le solide est filtré sur büchner, rincé plusieurs fois à l'éther diéthylique puis séché sous vide pour fournir **7** sous forme d'une poudre jaune (0,792 g : 2,14 mmol ; *Rdt* = 71 %).

T_f : **Exp.** : 191 – 196 °C **Litt.** : 209 °C.

RMN ¹H (300 MHz ; DMSO *D*₆) : 8,80 (d ; *J*_{b-c} = 7,9 Hz ; 2H ; H-b) ; 7,71 (d ; *J*_{c-b} = 7,9 Hz ; 2H ; H-c) ; 2,25 (s ; 3H ; H-e).

RMN ¹³C/{¹H} (151 MHz ; DMSO *D*₆) : 138,6 (C-a) ; 138,1 (C-b) ; 133,8 (C-c) ; 132,6 (C-d) ; 22,0 (C-e).

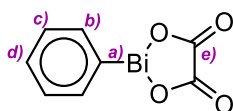
Bromure de di-*p*-tolylbismuth**7**

$C_{14}H_{14}BiBr$
 MM = 471,1 g/mol
 Poudre blanche
 [-]

A une solution de **1oB** (0,964 g : 2 mmol ; 1,0 éq.) dans l'éther diéthylique anhydre (20 mL) à 0 °C, est ajoutée une solution titrée de HBr dans le dioxane (5,2 mL : C = 0,39 M : 2 mmol ; 1 éq.). La solution est agitée à 0 °C pendant 1 h avant d'être concentrée sous PR. La poudre obtenue est lavée à l'éther de pétrole (2 × 15 mL) puis extraite au dichlorométhane (3 × 15 mL). Ces trois dernières phases sont réunies, filtrées sur papier filtre et concentrées sous PR pour fournir **7** sous la forme d'une poudre blanche (669 mg : 1,42 mmol ; *Rdt* = 71 %).

RMN 1H (400 MHz ; DMSO D_6) : 7,65 (d ; $J_{f-c} = 7,5$ Hz ; 2H ; H-f) ; 7,45 (d ; $J_{c-d} = 7,6$ Hz ; 2H ; H-c) ; 7,32 – 7,14 (m ; 4 H ; H-d + H-e) ; 2,45 (s ; 6H ; H-g)

RMN $^{13}C/\{^1H\}$ (101 MHz ; DMSO D_6) : 154,3 (C-a) ; 142,7 (C-b) ; 138,1 (C-f) ; 129,9 ; 128,4 ; 128,3 ; 27,1 (C-g).

2-Phényl-1,3,2-dioxabismolane-4,5-dione *dit* oxalate de phénylbismuth**2**

$C_8H_5BiO_4$
 MM = 374,1 g/mol
 Poudre blanche
 [75780-20-0]

D'après le mode opératoire inspiré de Georgiades²²³ et al puis modifié selon Suzuki et al.⁵

A une solution d'acide oxalique (0,180 g : 2 mmol ; 1,0 éq.) dans l'acétone (15 mL) est ajoutée une solution de **1A** (0,88 g : 2 mmol ; 1,0 éq.) dans l'acétone (44 mL). Le mélange est maintenu à reflux pendant 2 h, un précipité blanc se forme au cours de la réaction. Le milieu réactionnel est ensuite filtré sur verre-fritté puis rincé plusieurs fois à l'acétone. Les eaux-mères sont rassemblées puis concentrées sous pression réduite pour fournir **2** sous la forme d'une poudre blanche (0,59 g : 1,6 mmol ; *Rdt* = 78 %).

T_f : **Exp.** : >230 °C (décomposition) **Litt.** : >300 °C (décomposition)

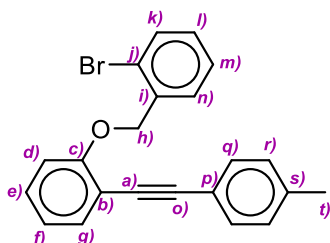
IR : 3054 (ν_{C-H} Ar.) ; 1568 ($\nu_{C=O}$) ; 1479 et 1427 ($\nu_{C=C}$ Ar.) ; 1294 ; 774, 729, 694.

RMN 1H (400 MHz ; Acétone D_6) : 7,77 (dd ; $J_{b-c} = 8,0$ Hz ; $J_{b-d} = 1,4$ Hz ; 2H ; H-b) ; 7,39 (m ; 2H ; H-c) ; 7,33 (tt ; $J_{d-c} = 8,0$ Hz ; $J_{d-b} = 1,4$ Hz ; 1H ; H-d).

²²³ : A. Georgiades, H.P. Latscha *Z Naturforsch.* **1980**, 35B, 1000 – 1004.

RMN $^{13}\text{C}/\{^1\text{H}\}$ (101 MHz ; Acétone D_6) : 160,0 (C-e) ; 156,7 (C-a) ; 138,3 (C-b) ; 131,2 (C-c) ; 128,5 (C-d).

2-((2-Bromobenzyl)oxy)-1-(2,2-dibromovinyl)-3-éthoxybenzène renvoie ¹⁹⁶

**11** $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{BrO}$

MM = 377,3 /mol

Solide blanc-jaune

[1449038-46-3]

Dans un schlenk de 25 mL sont introduits le dérivé tribromé **13** (536 mg : 1,2 mmol : 1,0 éq.), **1pB** (212 mg : 0,44 mmol : 0,37 éq.), le carbonate de potassium (498 mg : 3,60 mmol : 3 éq.) ainsi que le PEPPSI (35 mg : 0,05 mmol ; 4 mol%) dans le DMF (5 mL) sous argon. La solution est agitée à 100 °C toute une nuit. Le mélange réactionnel est ensuite ramené à TA puis dilué par de l'éther (50 mL). La phase organique est lavée avec de l'eau (1 × 25 mL) et de la saumure (1 × 25 mL), séchée sur MgSO_4 puis concentrée sous pression réduite. Le mélange réactionnel brut est ensuite purifié par chromatographie sur gel de silice purifier par colonne pour fournir **11** sous la forme d'une poudre blanche-jaune (229 mg : 0,6 mmol ; $Rdt = 51\%$).

Alternativement :

Dans un schlenk de 25 mL sont introduits le dérivé bromoiodé **10** (776 : 2,0 mmol ; 1,0 éq.) et l'alcyne vrai $p\text{Tol}-\text{C}\equiv\text{CH}$ (329 μL : 2,6 mmol : 1,3 éq.), la triéthylamine anhydre (5,2 mL : 37,5 mmol ; 18,7 éq.) et le DMF (5 mL) sous argon. Le mélange est dégazé pendant 30 min. A la solution, on ajoute ensuite le $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (70 mg : 0,1 mmol ; 5 mol%) et le CuI (19 mg : 0,1 mmol ; 5 mol%). Le mélange réactionnel est agité à TA pendant une nuit, toujours sous argon. Il est ensuite dilué par de l'eau (13 mL) puis extrait avec du DCM (3 × 40 mL). La phase organique est lavée avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique 0,5 M (2 × 50 mL), de l'eau (2 × 50 mL) et de la saumure (1 × 50 mL). La solution est ensuite séchée sur MgSO_4 puis concentrée sous pression réduite pour fournir le mélange réactionnel brut qui est ensuite purifié par chromatographie sur gel de silice pour fournir **11** sous la forme d'une poudre blanche-jaune (708 mg : 1,9 mmol ; $Rdt = 94\%$).

Tr (100 °C - 0 min - 10 °C/min) : 15,9 min.

LRMS (EI) : 378 (34 % : $\text{M}[^{81}\text{Br}]$) ; 377 (26 % : $\text{M}[^{81}\text{Br}] - \text{H}$) ; 376 (35 % : $\text{M}[^{79}\text{Br}]$) ; 375 (20 % : $\text{M}[^{79}\text{Br}] - \text{H}$) ; 363 (15 % : $\text{M} - \text{Br}$) ; 361 (15 % : $\text{M} - \text{Br}$) ; 298 (31 % : $\text{M} - 2\text{Br}$) ; 221 (100 % : $p\text{-Tol}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_2$) ; 179 (31 %) ; 178 (31 %).

$R_f = 0,21$ (EP).

T_f : Exp. : 62 - 64 °C

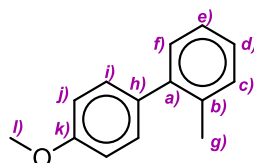
Litt. : 62 °C

IR : 1479 et 1445 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$ Ar.) ; 744 ($\delta_{\text{C-H}}$ Ar, 4H adj.).

RMN ^1H (400 MHz ; CDCl_3) : 7,87 (d ; $J_{\text{n-m}} = 7,8$ Hz ; 1H ; H-n) ; 7,58 (dd ; $J_{\text{k-l}} = 7,9$ Hz ; $J_{\text{k-m}} = 1,1$ Hz ; 1H ; H-k) ; 7,54 (d ; $J_{\text{g-f}} = 7,6$ Hz ; 1H ; H-g) ; 7,47 (d ; $J_{\text{q-r}} = 8,1$ Hz ; 2H ; H-q) ; 7,35 (td ; $J_{\text{m-l}} = J_{\text{m-n}} = 7,7$ Hz ; $J_{\text{m-k}} = 1,1$ Hz ; 1H ; H-m) ; 7,30 (td ; $J_{\text{e-d}} = J_{\text{e-f}} = 8,0$ Hz ; $J_{\text{e-g}} = 1,8$ Hz ; 1H ; H-e) ; 7,19 (t ; $J_{\text{l-k}} = J_{\text{l-n}} = 9,2$ Hz ; 1H ; H-l) ; 7,18 (d ; $J_{\text{r-q}} = 8,2$ Hz ; 2H ; H-r) ; 6,99 (t ; $J_{\text{f-e}} = J_{\text{f-g}} = 7,7$ Hz ; 1H ; H-f) ; 6,98 (d ; $J_{\text{d-e}} = 7,9$ Hz ; 1H ; H-d) ; 5,24 (s ; 2H ; H-h) ; 2,39 (s ; 3H ; H-t).

RMN $^{13}\text{C}/\{^1\text{H}\}$ (101 MHz ; CDCl_3) : 158,9 (C-c) ; 138,4 ; 136,5 (C-j) ; 133,4 (C-g) ; 132,4 (C-k) ; 131,6 (C-q) ; 129,7 ; 129,2 ; 129,1 ; 128,5 (C-n) ; 127,7 (C-m) ; 121,6 ; 121,3 (C-f) ; 120,7 ; 113,6 ; 112,7 (C-d) ; 94,1 (C-o) ; 85,3 (C-a) ; 69,7 (C-h) ; 21,7 (C-t).

4'-Méthoxy-2-méthyl-1,1'-biphényle ⁴²



9

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}$

MM = 198,3 g/mol

Huile incolore

[92495-54-0]

Sous atmosphère inerte, dans un Schlenk de 25 mL, on place **7** (153 mg : 32 mmol ; 0,54 équ.), CsF (0,24 g : 1,8 mmol ; 3 équ.), PPh_3 (8 mg : 0,024 mmol ; 4 mol%), le p-bromoanisole (112 mg : 0,60 mmol ; 1 équ.) qu'on met à dégazer pendant 10 min. Le DMF dégazé (5 mL) est ensuite ajouté. La solution est portée à 90 °C pendant 10 min, toujours sous atmosphère contrôlée, le PEPPSI (16 mg : 0,024 mmol ; 4 mol%) est ensuite rajouté rapidement. Au bout de 4 h, le mélange réactionnel est ramené à TA à l'aide d'un bain d'eau glacée, puis il est dilué avec de l'éther (50 mL) et une solution aqueuse d'HCl 1M (50 mL). La phase aqueuse est ensuite extraite avec de l'éther (2×50 mL). La phase organique est alors lavée tour à tour avec une solution aqueuse d'HCl (2×50 mL), de l'eau (1×50 mL) et de la saumure (1×50 mL). Ensuite la solution obtenue est séchée sur MgSO_4 avant d'être concentrée sous pression réduite pour délivrer un résidu qui est ensuite purifié par chromatographie sur gel de silice (EP / EdE : de 100 / 0 à 98 / 2) pour conduire au produit de couplage souhaité **9** sous la forme d'une huile incolore (69 mg ; 0,34 mmol : $Rdt = 57\%$).

$R_f = 0,85$ (EP / EdE : 99 / 1).

IR : 3005 ; 2963 ; 1500 ; 1450 ; 1240 ; 844 ; 808.

RMN ^1H (400 MHz ; CDCl_3) : 7,24 – 7,21 (m ; 6H), 6,95 (d ; $J_{\text{j-i}} = 8,7$ Hz ; 2H ; H-j) ; 3,81 (s ; 3H ; H-l) ; 2,27 (s ; 3H ; H-g).

RMN $^{13}\text{C}/\{^1\text{H}\}$ (101 MHz ; CDCl_3) : 158,5 (C-k) ; 141,5 ; 135,4 ; 134,4 ; 130,2 ; 129,9 ; 126,9 ; 125,7 ; 113,5 (C-j) ; 55,2 (C-l) ; 20,5 (C-g).

Conclusion générale

Cette thèse centrée sur les organobismuths, a combiné approche théorique et approche expérimentale dans le but de cerner la structure et la réactivité des triarylbismuths, partenaires de couplage dans les réactions de couplage croisé pallado-catalysées. Une analyse bibliographique de ces composés dans le [Chapitre I](#), nous a permis de souligner le manque de connaissances théoriques dont souffre cette chimie. Afin d'y pallier, nous sommes revenus sur une étude plus fondamentale en confrontant les données expérimentales déjà existantes à de nouvelles données théoriques.

Le choix de la méthode de calcul s'est rapidement porté sur la méthode DFT, décrite dans le [Chapitre II](#), grâce au bon compromis temps de calcul / précision offert en tenant compte de la taille des systèmes étudiés. La fonctionnelle PBE0 associée à la base atomique *cc-pVTZ* et combinée à des pseudopotentiels pour la description des atomes lourds, a fourni d'excellents résultats en adéquation avec les valeurs relevées dans la littérature.

Pour disposer de données expérimentales, nous avons dû préparer et caractériser un panel de triarylbismuths, diversement substitués sur le noyau aromatique. De ce fait, nous avons exposé dans le [Chapitre III](#) les différentes voies de synthèse qui ont été mises au point selon le type de substituant à introduire et leur compatibilité pour la voie de synthèse en question. Dans l'ensemble, les triarylbismuths ont été obtenus avec de bons rendements.

L'étude du positionnement de l'atome de bismuth au sein de la famille des pnictogènes, abordée dans le [Chapitre IV](#), a mis en évidence le comportement particulier de cet atome qui est éloigné de celui de l'azote mais proche de celui d'arsenic et de l'antimoine. De plus, la structure intrigante de ses composés dérivés dont la géométrie est marquée par des angles proches de 90°, a été expliquée par la non-hybridation des orbitales atomiques du bismuth. Le doublet non liant du bismuth est ainsi placé dans une orbitale de type *s*, expliquant ainsi la basicité de ces composés observée dans les réactions tandem d'élimination-couplage. Par ailleurs, en cherchant les singularités relatives à l'atome de bismuth, nous avons relevé que l'antimoine s'écartait des tendances existantes au sein la série des pnictogènes. Les études sur l'inversion pyramidale ont montré que les organobismuths

présentent les BIPs les plus élevées de la série, ne pouvant donc pas se racémiser à température ambiante.

Dans le **Chapitre V**, l'étude de l'influence des effets électroniques et stériques des substituants selon leur position (*ortho*, *méta*, *para*) sur le noyau aromatique porté par le bismuth, ont permis de classer les triarylbismuths en trois familles aux propriétés distinctes :

- **(i)** les composés *méta/para* substitués par des groupements électrodonneurs ou électroaccepteurs ayant peu d'effet sur la géométrie mais pour lesquels il existe une relation linéaire entre les groupements et les paramètres de Hammett qui leurs sont associés.
- **(ii)** les composés *ortho* substitués par des groupements portant des atomes pouvant potentiellement chélater le Bi (*i.e.* dotés de doublets non liants ou liaisons π), dont les interactions intramoléculaires sont attestées par des transferts de charge. Cela pourrait expliquer le gain de réactivité supplémentaire observé pour certains de ces composés.
- **(iii)** les composés *ortho* substitués par des groupements alkyls où une interaction de type anagostique a été mise en évidence avec le Bi. Cette interaction combinée à l'encombrement stérique induit par la position du groupement, pourrait expliquer leur manque de réactivité dans les réactions de couplage croisé pallado-catalysées.

Dans les **Chapitres VI à IX**, la réactivité des triarylbismuths a été étudiée et a bien montré qu'ils se comportent comme des organométalliques nucléophiles. Le cycle catalytique complet, de l'addition du catalyseur sur les réactifs halogénés à la libération du produit en passant par les complexes intermédiaires, a été décrit en phase gaz et solvant. Les 3 étapes majeures du cycle (addition oxydante, transmetallation / métathèse, élimination réductrice) ont été validés en reliant les différents intermédiaires et états de transition respectifs. En série aromatique, l'ECD est imposée par la seconde étape de métathèse alors qu'en série hétéroaromatique, c'est l'addition oxydante. Ceci est expliqué par la différence de réactivité des divers dérivés halogénés utilisés.

Nous avons également montré que les trois aryles étaient transférés successivement au cours des couplages pallado-catalysés et que le premier transfert était le plus difficile. L'ajout d'ions fluorures pourrait favoriser le processus.

Les études expérimentales de comparaison de réactivité avec les arylboroniques, ont montré que dans l'ensemble les triarylbismuths sont plus réactifs. De même que la comparaison entre espèces Ar_3Bi et Ar_2BiCl , a montré expérimentalement que le transfert de l'aryle provenant de Ar_3Bi est plus lent que celui provenant de Ar_2BiCl , en accord avec la

Conclusion générale

théorie. La préparation de l'*o*-Tol₂BiBr a finalement conduit à l'arylation avec un rendement correct, débloquent un des verrous de la réactivité des Ar₃Bi substitués en *ortho* par des substituants de type alkyle. La préparation de ce composé reste néanmoins à optimiser, notamment en la développant dans un contexte plus vert, ne nécessitant pas la perte d'un noyau.

D'autres réactivités ont également été développées grâce à l'étude d'une réaction de cyclisation couplée à une réaction de couplage donnant accès à un alcène tétrasubstitué de configuration contrôlée. Les résultats sont encourageants et l'étude menée nous guide sur la voie à suivre : utiliser des ligands très faibles sur le palladium et employer un organométallique peu nucléophile.

Perspectives

Les chélation relevées lors des études théoriques dans les structures possédant un hétéroatome portant des doublets non-liants, ont été observées lors de la caractérisation de ces structures notamment par des analyses cristallographiques. Ces interactions intramoléculaires peuvent également influencer sur les propriétés spectroscopiques de ces composés type RMN, IR.

Des études RMN à basse température sont actuellement menées afin de déterminer la température de coalescence de certains composés et donc de mesurer la barrière de rotation autour de la liaison C–Bi.

Les calculs concernant la contribution anharmonique de la vibration ν_{C-Bi} sont également en cours. Une fois terminés, ces résultats seront mis en parallèle avec les spectres IR expérimentaux obtenus dans le moyen et lointain IR. De là, nous pourrions mettre en évidence l'effet des substituants sur cette bande notamment les interactions intramoléculaires, prédites par les calculs et construire un modèle prédictif corrélant la vibration ν_{C-Bi} au paramètre de Hammett.

Une étude électrochimique des triarylbismuths par voltampérométrie cyclique est également en cours afin de mesurer leur potentiel d'oxydation, et voir l'influence des effets électroniques (donneur/accepteur) et stériques des substituants portés par l'aryle. Les résultats ainsi obtenus pourront être confrontés à ceux des calculs.

Concernant les études mécanistiques sur le couplage croisé pallado-catalysé, des études approfondies doivent être menées en intégrant d'autres paramètres tels que les ligands sur le catalyseur au palladium. Cela permettra d'examiner au mieux leur influence sur le profil énergétique notamment au niveau des barrières ainsi que la stabilité de certains complexes intermédiaires. De même que le rôle des ions fluorures dans le mécanisme. La tâche s'annoncerait plus ardue à la vue des possibilités de mécanisme pouvant être de type associatif ou de type dissociatif.

Une autre étude mécanistique pourrait être effectuée sur la réaction tandem élimination/couplage impliquant les triarylbismuths. Une partie de l'explication mécanistique a été apportée récemment en montrant que la réaction donnait dans un premier temps le

produit d'élimination, lequel subissait une réaction de couplage. Il serait intéressant d'expliquer la chimiosélectivité de cette réaction face à un substrat polyhalogéné comprenant une liaison C[sp]-X et une liaison C[sp²]-X. En effet, nous avons observé expérimentalement que la réaction donnait lieu à une élimination et un couplage, que ce dernier était donc totalement en faveur de l'insertion de la liaison C[sp]-Br.

De nouvelles réactivités sont aussi envisagées. Nous souhaitons nous intéresser à l'étude des réactions de Diels-Alder (DA) sur des triarylbismuths, jamais référencées dans la littérature jusqu'à présent, en partant du *tris*(2-furyl)bismuth. La liaison C-Bi peut ensuite conduire à des post-fonctionnalisations avec divers électrophiles, permettant d'introduire sur le squelette de l'adduit des groupements électroattracteurs (E : Br, carbonyles) qu'il serait impossible d'incorporer, en amont de la réaction de DA sur le noyau furane qui doit être enrichi.

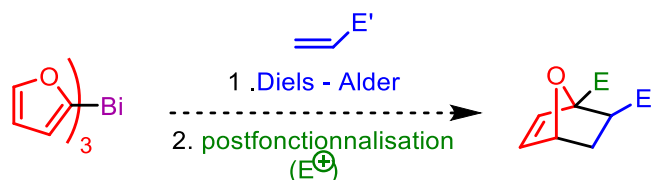


Schéma 148 : Perspectives de réactions de DA à partir du *tris*(2-furyl)bismuth

Résumé

Les triarylbismuths sont des réactifs organométalliques d'un intérêt croissant en synthèse organique, pour leur aptitude à transférer leurs trois groupements aryles dans les réactions de couplage croisé C-C pallado-catalysées. Ces réactifs essentiellement non toxiques et « économiques en atomes » sont attrayants dans le cadre d'une chimie plus respectueuse de l'environnement, et présentent des applications en chimie pharmaceutique et en science des matériaux. Cependant, leur développement est ralenti par le manque de connaissances théoriques à leur sujet. Cette thèse vise alors à comprendre la réactivité de ces espèces en confrontant les données expérimentales avec celles obtenues à travers une étude théorique fondamentale (propriétés structurelles, spectroscopiques, thermodynamiques et cinétiques) résultant de calculs DFT. Le but ultime est de prévoir de nouvelles réactivités et sélectivités. Un premier volet se rapporte à une étude comparative de relation structure-propriétés sur des composés incluant un pnictogène comme atome central, tel que le bismuth, et sur différents organobismuths. Les données expérimentales existantes (cristallographiques, RMN, IR) ont été comparées aux résultats théoriques (structures, énergies, modes de vibration, indices de réactivité, etc.). Une fois les propriétés intrinsèques de ces composés mises en évidence et la méthode DFT validée, une nouvelle étude de relation structure-réactivité a été entreprise. Dans ce deuxième volet, nous avons validé le mécanisme des réactions de couplage croisé impliquant des triarylbismuths catalysées par le palladium. Les trois étapes principales du cycle catalytique ont été examinées, à savoir l'addition oxydante, la transmetallation et l'élimination réductrice, et validées en caractérisant les différents intermédiaires et états de transition. La deuxième étape de transmetallation impliquant les triarylbismuths a également fait l'objet d'une étude approfondie. En particulier, la transférabilité des trois groupements aryles et l'influence des substituants (effets électroniques et stériques) sur les barrières de transfert ont été évaluées. Enfin, la réactivité des triarylbismuths a été comparée avec celle d'autres organométalliques afin de développer de nouvelles voies de synthèse.

Mots clés : Triarylbismuths, Chimie verte, Calculs DFT, Réactions de couplage croisé, Étude mécanistique, Catalyse au palladium

Abstract

Triarylbismuths are organometallic reagents of growing interest for organic synthesis, for their ability to transfer the three aryl moieties in C-C Pd-catalysed cross-coupling reactions. These essentially non-toxic, atom efficient reactants are attractive in the context of environment-friendly chemistry and have applications in pharmaceutical chemistry and in material science. However, their development is hampered by lack of theoretical understanding. This thesis aims to explore the reactivity of these species by comparing the experimental data to fundamental theoretical studies (structural, spectroscopic, thermodynamic and kinetic properties) resulting from DFT calculations. The ultimate goal is to predict new reactivities and selectivities. A first approach consists in a comparative study on the relation between structure and properties in compounds having a pnictogen central atom like bismuth, and in different organobismuths. The existing experimental data (crystallographic, NMR, IR) were compared to the results of theoretical calculations (structures, energies, vibrational modes, reactivity parameters, etc.). After highlighting the intrinsic properties of these compounds and validating the DFT method, a new study was undertaken to elucidate the relations between structure and reactivity. This second investigation enabled us to validate the mechanism of the cross-coupling reaction involving triarylbismuths under palladium catalysis. The three major steps of the catalytic cycle have been examined, *i.e.* the oxidative addition, transmetalation and reductive elimination, and validated by characterizing the different intermediates and transition states. The second transmetalation step involving the triarylbismuths has also been deeply investigated. The transferability of the three aryl groups and the influence of the electronic and steric effects of the substituents on the energy barrier have been evaluated. Finally, the reactivity of triarylbismuths has been compared with that of other organometallics, to develop new synthetic approaches.

Keywords: Triarylbismuths, Green chemistry, DFT calculations, Cross-coupling reactions, Mechanistic study, Palladium catalysis